



**NEHÉZFÉM- ÉS EGYÉB TOXIKUS MIKROELEM-TERHELÉS
TARTAMHATÁSA A TALAJ KÁROSELEM TARTALMAK ALAKULÁSÁRA,
SZABADFÖLDI KÍSÉRLETBEN**

¹SZABÓ ANITA – ¹POKOVAI KLÁRA – ¹RAGÁLYI PÉTER – ¹RÉKÁSI MÁRK –
²SÁNDOR RENÁTA – ¹BERNHARDT BOTOND – ¹KONCZ JÓZSEF – ¹HASZON
BOGLÁRKA – ³KREMPER RITA – ¹CSATHÓ PÉTER

¹Agrártudományi Kutatóközpont, Talajtani és Agrokémiai Intézet, Budapest

²Agrártudományi Kutatóközpont, Mezőgazdasági Intézet, Martonvásár

³DE MÉK, Agrokémiai és Talajtani Intézet, Debrecen

ÖSSZEFOGLALÁS

Dolgozatunkban a Kádár Imre által 1991 tavaszán meszes csernozjom talajon 13 potenciálisan toxikus mikro-/károselem (Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Sr és Zn) 0-90-270-810 kg ha⁻¹ szintjeivel beállított szabadföldi tartamkísérlet 1-20. évi talajvizsgálati eredményeit értékeljük. Bár pH_(KCl) < 4 esetén az Al³⁺ erősen fitotoxikus, a jelen kísérleti körülmények között (lúgos talaj, nagy OH⁻ koncentráció) viszont már nem várható terméscsökkenés a rosszul oldódó Al(OH)₃ formává való átalakulása miatt.

A talaj „összes” (cc.HNO₃+cc.H₂O₂) és a LE-oldható (NH₄-acetát+EDTA) elemtartalmak abszolút értékeinek változásai mellett figyelemmel kísértük azok feldúsulási faktorainak időbeni változásait is.

Míg abszolút értékben az „összes” elemtartalmak a LE-oldható elemtartalmakhoz képest azt jóval meghaladó értékeket mutattak, addig a feldúsulási faktorok tekintetében ezzel ellentétes tendenciák érvényesültek.

Az idővel a könnyen (LE-) oldható elemtartalmak az „összes” tartalmakhoz képest az utóbbit jóval meghaladó változásokat mutattak.

A talaj szántott réteg LE-oldható elemtartalmának az idővel való csökkenése több okra is visszavehető: növényi elemfelvétel (meszes talajunkon főképpen a Mo és a Se); a mélyebb talajrétegbe való lemosódás (meszes talajunkon főképpen a Mo és a Se);

volatilizáció (főképp a Hg és a Se); csapadékképződés (meszes talajunkon főképp Ba, Hg, Pb – szulfát és karbonát formájában, Hg kloridként is), illetve az adott elemeknek az adszorbeálódott formából az adott LE oldószerrel már nem mérhető, erősebben kötött frakcióba alakulás eredményeként következhetett be. Míg a fentebb említett csapadékokat a $\text{cc.HNO}_3 + \text{cc.H}_2\text{O}_2$ képes oldatba vinni, az NH_4 -acetát+EDTA kivonószer viszont már nem.

Az egyes elemek egymáshoz való összehasonlításában az idővel a legnagyobb csökkenéseket az anionos formában kijuttatott elemek (As, Cr, Mo, Se), ill. a kation Hg mutattak.

A kijuttatás utáni 18. évben a Cr és a Se a talaj 0-600 cm szelvényében is kimutatható volt. Ezen két elem mélységi elmozdulása évi mintegy 24 cm volt.

Fel kell hívnunk a figyelmet az erősen karcinogén Cd tartamhatására, kiemelt humán környezetvédelmi szempontú kockázatára. A szántott rétegben mind az „összes”, mind a könnyen (LE-) oldható frakciója csak kevésbé csökkent 14 év elteltével is.

Míg a LE (NH_4 -acetát+EDTA) módszer a természetes (geológiailag meghatározott) káros mikroelem tartalmait kevésbé mutatta ki, az antropogén szennyezések jelzésére kiválóan alkalmas volt.

Kulcsszavak: meszes csernozjom, káros mikroelemek, anionos- és kationos forma, feldúsulási faktor

BEVEZETÉS ÉS IRODALMI ÁTTEKINTÉS

A talajvizsgálatok mára már pótolhatatlan segédeszközeivé váltak a modern mezőgazdaságnak. Segítségükkel alapvető információk nyerhetők a talaj tápanyag-állapotáról, tápanyag-tartalmának változásáról. Képesek a talajban eredetileg fennálló-, vagy a termelés, ill. egyéb tényezők során előálló anomáliák (pl. nehézfém-szennyezettség) felderítésére (*Kádár, 1992*).

A talaj tápanyag vizsgálati módszerek fejlődésének történetéről *Kádár (1992)* ad átfogó áttekintést. A talajok tápanyag-állapotának vizsgálata az 1800-as évek közepe óta a növénytáplálási, talajtermékenységi kutatások középpontjában áll, az okszerű trágyázás elősegítése céljából.

Kezdetben a munkákat megalapozatlan optimizmus kísérte. A kutatók azt hitték, hogy a kémiai talajelemzés segítségével a talajok tápanyagállapota és ezzel termékenysége,

valamint trágyaigénye egyszerűen megállapítható. Az erős savakkal (*Liebig* pl. koncentrált sósavat, ill. királyvizet is javasolt), lúgokkal végzett elemzések azonban nem vezettek a várt eredményre. Amint utóbb *Bergmann* (1958) megjegyzi, a csalódás és a kiábrándulás oka abban keresendő, hogy semmiféle összefüggést nem találtak a talaj „összes” tápelem-készlete és a trágyahatás között.

A sikertelenség okai rövidesen ismertté váltak az egyre szélesebb körű trágyázási kísérletezés és a hozzá kapcsolódó talajanalízisek nyomán. A 19. század végén – 20. század elején kidolgozott új talajvizsgáló módszerek segítségével egyre szabatosabban különböztetik meg az „összes” vagy nyers tápelem-készletet a könnyen oldható és a növény számára "felvehető" tápelem-formától, a "talajerőtől" (*Cserhádi és Kosutány*, 1887; *Opitz*, 1907). Az 1920-as évektől kezdődően, a talajvizsgáló metodológia és -koncepció fejlődését az egyre gyarapodó kémiai / talajkémiai ismeretek mellett meghatározó módon segítette ezen új talajvizsgáló módszerek trágyázási tartamkísérletekben való kalibrálása (*Kádár*, 1992).

A talaj tápelem-tartalmak meghatározásához hasonló megközelítés tapasztalható talajaink nehézfém-, ill. potenciálisan káros mikroelem-szennyezettségének becslésére. Ugyanakkor, míg a talaj tápelem-tartalmaknál a hangsúly a kezdeti „összes” elemtartalomtól véglegesen a könnyen oldható, „felvehető” frakciót becslő, szabadföldi tartamkísérletekben kalibrált módszerekre helyeződött át, addig a legtöbb standard és humán egészségügyi talaj káros mikroelem-szennyezettségi határértéket ezen elemek „összes” elemtartalma alapján állapították meg. A talaj „összes-” ill., „kvázi-összes” elemtartalmának becslésére számos módszer került kidolgozásra. A potenciálisan káros mikroelemek környezeti hatásait ugyanakkor inkább befolyásolja azok fiziko-kémiai formája, mint „összes” koncentrációja. Ez a felismerés vezetett a különböző kötési formákban levő mikroelemek egyedi, speciális frakcióinak meghatározására alkalmas talajvizsgáló módszereinek kidolgozására (*Kumpiene et al.*, 2017; *Laing*, 2010).

A talaj mikroelemek számos kémiai kötésben, ill. formációban jelenhetnek meg, a talajoldatban, valamint a talaj szilárd fázisában. Legfontosabb előfordulási formái: *i) szabad ionok, illetve szerves, és szervetlen komplexek* (a talajoldatban vannak jelen); *ii) adszorbeálódott ionok, illetve vegyületek* (agyag és szerves kolloidok felületén); *iii) a másodlagos ásványokba zártak, illetve az Fe- és Mn-oxidokkal csapadékot képezők* (karbonátokként, foszfátokként, illetve a talaj szerves anyaggal komplexet képező

formációkként vannak jelen); *iv) az elsődleges ásványok rácsaiba zárva jelen levők* (West, 1981; Tessier és Campbell, 1988; Thornton, 1995).

A talaj „összes”, illetve „kvázi-összes” elemtartalmának meghatározására erős savas (egy, vagy több sav) kioldást, illetve a hidrogén-flouridos /HF/ feltárást alkalmazzák. Ez utóbbi az egyedüli módszer, amely a szilikát-rácsokat is roncsolja. A feltárás / roncsolás gyakran külső hőforrás igénybevételével történik. Mivel a HF feltárás igen veszélyes procedúra, ennek alternatívájaként gyakran a királyvizes roncsolást (65 m/m% HNO₃ + 33 m/m% HCl 1:3 arányban) használják (ISO 11466:1995). Az utóbbi a legtöbb frakcióhoz kötött potenciálisan káros mikroelemet oldja, kivéve a szilikátrácsokba épülteket. Ugyanakkor ez utóbbi módszer teljességgel alkalmas a környezetvédelmi célú vizsgálatokra, mivel valószínűtlen, hogy a szilikátok kristályrácsában kötött mikroelemek valaha is a talaj mélyebb rétegébe mosódnak, avagy rövidebb, vagy akár hosszabb időtartam alatt is felvehetővé válnának a növények számára (Alloway, 2013; Laing, 2010).

Hazánkban a hivatalosan elismert, a jogszabályokban (MSZ 21470-50:2006) is megjelent „kvázi-összes” (65 m/m% HNO₃ + 30 m/m% H₂O₂ oldható, a továbbiakban „összes”, vagy cc.HNO₃+cc.H₂O₂-oldható) módszer terjedt el (Krishnamurty et al., 1976). Laboratóriumi összehasonlító vizsgálatok szerint a királyvíz-, valamint a cc.HNO₃+cc.H₂O₂-oldható „összes” elemtartalmak legtöbbször kevesebb, mint ±10%-ban különböznek egymástól, (Pavličková et al., 2003; Zeremski-Škorić et al., 2006).

Az általánosan elterjedt, a könnyen oldható / adszorbeált mikroelem tartalmak becslésére kidolgozott talajvizsgáló módszerek az alábbi csoportokba sorolhatók: *i) erős kelátképző oldatok*, mint EDTA, vagy DTPA; *ii) nem pufferolt semleges sóoldatok*, mint pl. CaCl₂, MgCl₂, NH₄NO₃, NaNO₃, KNO₃; *iii) gyenge szerves savak*, önmagukban, vagy sav – sóoldatban, pl. ecetsav (CH₃COOH), oxálsav (H₂C₂O₄), citromsav C₆H₈O₇), ammónium-acetát CH₃COONH₄), nátrium-acetát (CH₃COONa); *iv) híg ásványi sav oldatok*, pl. HCl, HNO₃, HCl+HNO₃ vagy HCl+H₂SO₄ (Mehlich-1) (Hooda, 2010).

A hazánkban általánosan használt 0,5 M NH₄-acetát + 0,5 M ecetsav + 0,02 M EDTA reagenst használó (a továbbiakban NH₄-acetát+ EDTA) LE-módszer a fentiek szerint az *i)* csoportba sorolható (Lakanen és Erviö, 1971). Ez, a könnyen oldható káros elemtartalmak meghatározására kidolgozott módszer a skandináv országokban és Közép-Európában terjedt el (Rékási és Filep, 2006). Mindezeket túl Sillanpää (1982), illetve

Sillanpää és *Jansson* (1992) munkáinak köszönhetően a világ számos országának talajaira is rendelkezésre állnak ilyen jellegű adatok.

A potenciálisan toxikus mikroelemek talajbani megkötődését, fitotoxicitását, növény általi felvehetőségét a talaj agyag- (*Rosenfels* és *Craft*, 1939), *szervesanyag*- (*Korte et al.*, 1976), és CaCO_3 -tartalma (*Gupta* és *Gupta*, 1998; *Jászberényi*, 1979), valamint a redox viszonyok (*Palmer* és *Puls*, 1994) is jelentősen befolyásolhatják.

Mivel a nehézfémek potenciálisan káros elemek, bizonyos koncentráció, illetve expozíciós idő / terhelés felett az emberi szervezetben súlyos egészségkárosodást okozhatnak; ezért kiemelt fontosságú a talaj–növény–állat–(ember) táplálékláncban történő viselkedésük tanulmányozása (*Bersényi et al.*, 1999; *Kádár* és *Fekete*, 1995; *Lisk*, 1972; *Reimann et al.*, 2018).

A talaj–növény rendszer potenciális toxikuselem-forgalmának megismerésében a kontrollált körülmények között folytatott, talaj- és növényvizsgálatokkal kísért szabadföldi tartamkísérletek tehát meghatározó jelentőségűek (*Györi et al.*, 1996; *Juste* és *Mench*, 1992; *Kádár*, 1995, 2012a; *Szabó et al.*, 2015, 2019ab).

Jelen közleményben arra keressük a választ, hogy a vízdoldható formában, extrém nagy adagban kijuttatott potenciálisan káros mikroelemek eltérő frakcióinak („összes; ill. LE-oldható) talajbani felvehetősége, megkötődése, ill. egyes, mozgékony elemek lemosódása hogyan alakul az idő függvényében, könnyű vályog fizikai féleségű meszes csernozjom talajon 20 év alatt.

A talaj károselem visszanyerési százalékokról, a főtermés veszteségekről, ill károselem felvételekről további cikkeken számolunk be (*Szabó et al.*, 2019 a, b).

ANYAG ÉS MÓDSZER

1991 tavaszán Kádár Imre toxikus mikroelem-terheléses szabadföldi tartamkísérletet állított be az MTA Talajtani és Agrokémiai Kutatóintézet (ma: Agrártudományi Kutatóközpont [ATK] Talajtani és Agrokémiai Intézet [TAKI]) nagyhőrcsöki kísérleti telepén, löszön képződött meszes csernozjom talajon.

A kísérleti terület talajszelvényének főbb vizsgált jellemzőit az 1. táblázatban tekinthetjük át. Az adatokból látható, hogy a vályogtalaj CaCO_3 -tartalma már a szántott rétegben 5 % körüli és az altalajban a löszre jellemző 25–30 %-ot éri el. Ezzel együtt csökken a humusz mennyisége. *Szűcs* (1965) vizsgálatai szerint a 0,002 mm

szemcseméret alatti agyagfrakció mennyisége 20–23 %, a 0,02 mm alatti leiszapolható részé 40 % körüli. Agyagásványainak közel felét illit, $1/3$ -át klorit, kisebb részét szmektit alkotja. A kicserélhető kationok közül a Ca^{2+} az uralkodó az egész szelvényben. A vízdoldható sók mennyisége 1–2 mgeé 100g^{-1} (Kádár és Németh, 2003).

A talaj szántott rétege $\text{pH}_{\text{KCl}} = 7,8$; $\text{CaCO}_3 = 6,3\%$; $\text{K}_A = 38$; humusz = 3,4%; $h_y = 2,3$; T-érték = 28 mgeé 100g^{-1} értékekkel volt jellemezhető. A kísérlet talaja kielégítő Ca-, Mg-, Mn- és Cu-, közepes N- és K-, illetve igen gyenge-gyenge P- és Zn-ellátottságokat mutatott (Kádár, 2012a).

1. táblázat: A kísérleti terület talajának vizsgált jellemzői a szelvényben (Karbonátos csernozjom talaj, Nagyhorcsök) (Kádár és Németh, 2003)

Table 1: Soil profile characteristics of the experimental field (Calcareous chernozem, Nagyhorcsök)

Szelvény	pH		CaCO_3	Arany-féle	h_y	Humusz
mélysége,	H_2O	KCl	%	kötöttség,		% (3)
cm (1)	KA (2)					
0–30	8,0	7,8	5	40	2,8	3,1
30–60	8,5	8,2	20	44	2,6	2,7
60–90	8,6	8,4	27	44	1,9	1,8
100–130	8,6	8,4	30	42	1,5	1,2
130–160	8,6	8,4	31	42	1,4	0,9
160–190	8,6	8,4	31	35	1,1	0,5

(1) Depth of soil profile, cm; (2) Platicity index according to Arany; (3) SOM, %;

A toxikuselem-terheléses kísérlet 13 potenciálisan káros elem vízdoldható só formájában kijuttatott mennyiségekkel, split-plot elrendezésben, két ismétlésben került beállításra, $13 \times 4 \times 2 = 104$ parcellán (2. táblázat).

A 13 elem sóját szilárd formában juttattuk ki. Kiszórás előtt az adott sómennyiségeket a parcella talajával 1:10 arányban összekevertük, az egyenletesebb kiszórás érdekében. Ez alól csupán az alumínium sója volt a kivétel, amely a kissé nyirkos talajjal összekeverve meggyulladt. Így az Al sót a lehető leggyorsabban, önmagában juttattuk ki, amely a kiszórás egyenetlen talajbeli eloszlását vonhatta maga után.

2. táblázat: A kísérlet beállításakor alkalmazott mikroelem adagok 1991 tavaszán
(Meszes csernozjom, Nagyhörcsök)

Table 2: Initial trace element doses in the field trial. Spring 1991
(Calcareous chernozem, Nagyhörcsök)

Elem (1)	Toxikus elem adag (kg ha ⁻¹), 1991 tavasz (2)				Kijuttatott elem forma (3)
	0	1	2	3	
Al	0	90	270	810	AlCl ₃
As	30	90	270	810	As ₂ O ₃ /NaAsO ₂
Ba	0	90	270	810	BaCl ₂ * 2 H ₂ O
Cd	30	90	270	810	CdSO ₄ * ⁸ / ₃ H ₂ O
Cr	0	90	270	810	K ₂ CrO ₄
Cu	0	90	270	810	CuSO ₄ * 5 H ₂ O
Hg	30	90	270	810	HgCl ₂
Mo	0	90	270	810	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ * 4 H ₂ O
Ni	0	90	270	810	NiSO ₄ * 6 H ₂ O
Pb	0	90	270	810	Pb(NO ₃) ₂
Se	30	90	270	810	Na ₂ SeO ₃
Sr	0	90	270	810	SrSO ₄
Zn	0	90	270	810	ZnSO ₄ * 7 H ₂ O

(1) Element; (2) Trace element rates in Spring 1991, kg ha⁻¹; (3) Forms of salts applied

A téglalap alakú parcellák 6 × 3,5 m méretűek, bruttó területük 21 m², a parcella sorokat hosszirányban 1-1 méteres utak választják el egymástól a jobb megközelíthetőség és a talajáthordás megakadályozása érdekében.

A kísérleti növények megfelelő tápanyag-ellátottságát évente 100-100-100 kg ha⁻¹ N, P₂O₅ és K₂O hatóanyag mennyiség kijuttatásával biztosítottuk, ammónium-nitrát, szuperfoszfát és 60 m/m%-os kálium-klorid fomájában.

A nagyhörcsöki tartamkísérletben kijuttatott 13 elem közül csupán a Cu, a Zn, és a Mo tekinthető a növények számára esszenciálisnak (*Mortvedt*, 1991); takarmányozási szempontból, és humán vonatkozásban viszont a Se, és részben a Cr(III) is létfontosságú (*Csathó*, 1994ab; *Hartikainen*, 2005; *Izsáki és Debreczeni*, 1987; *Kabata-Pendias és Mukherjee*, 2007; *Kádár*, 1998).

A kísérletbe volt elemek között a többi elemhez képest eltérő megközelítést igényelnek tehát az esszenciális elemek, mind agronómiai / humán egészségügyi, mind környezetvédelmi / humán toxikológiai aspektusokra való tekintettel is (*Giczi et al.*, 2018; *Kádár*, 2005; *Pais*, 1991; *Tóth et al.*, 2018).

3. táblázat: Fémek és félfémek talaj (földtani) szennyezettségi határértékei Magyarországon. „Összes” tartalom (cc.HNO₃+cc.H₂O₂) mg kg⁻¹ száraz talajban.

(10/2000. (VI. 2.) KÖM–EüM–FVM–KHVM együttes rendelet)

Table 3: Metal and semimetal soil (geological) contamination limit values in Hungary.

„Total” (cc.HNO₃+cc.H₂O₂) contents, mg kg⁻¹ dry soil.

(10/2000. (VI. 2.) KÖM–EüM–FVM–KHVM joint decree)

Elem (1)	Szennyezettségi határkoncentrációk kategóriái (2)					Kockázati fokozat (3)
	A	B	C1	C2	C3	
Ba	150	250	300	500	700	K2
Zn	100	200	500	1000	2000	K2
Cr (össz.)	30	75	150	400	800	K2
Cu	30	75	200	300	400	K2
Pb	25	100	150	500	600	K2
Ni	25	40	150	200	250	K2
Co	15	30	100	200	300	K2
As	10	15	20	40	60	K1
Sn	5	30	50	100	300	K2
Mo	3	7	20	50	100	K2
Cd	0,5	1	2	5	10	K1
Se*	1	2	5	10	15	K1
Ag	0,3	2	10	20	40	K2
Hg	0,15	0,5	1	3	10	K1
Cr(VI)	kh**	1	2,5	5	10	K1

* A szelén (Se) elem nem szerepel a jogszabályban, ugyanakkor, fitotoxicitása, valamint erőteljes biofelvehetősége miatt a fenti határértékekkel indokoltnak tartjuk a jogszabályba való bevetelét. **kh - analitikai kimutathatósági határ; A) Háttér koncentráció. Multifunkcionális hasznosítás lehetséges; B) Szennyezettségi küszöbérték. Korlátozott hasznosítás lehetséges; C) Beavatkozási (intézkedési) határérték. Kárelhárítás szükséges; C1 - Fokozottan érzékenynek minősített területen; C2 - Érzékenynek minősített területen; C3 - Kevésbé érzékeny egyéb területeken; K1 - kiemelten veszélyes fokozat; K2 - kevésbé veszélyes fokozat. Szürke kiemelés: a káros mikroelem terheléses kísérletünk legnagyobb, 810 kg ha⁻¹ adagaihoz kapcsolódó „összes” elemtartalmak elhelyezkedése a 10/2000. rendeletben szereplő határértékek között.

* Selenium element (Se) is not involved in the decree, however, because of its phytotoxicity as well as enhanced element uptake, we consider it necessary to include this element into the decree, with the limit values, indicated in the table; **kh - below detection limit; A) Background concentration. Multifunctional use is allowed; B) Pollution threshold value. Limited use is allowed; C) Intervention limit value. Remediation is requested: C1 - On areas classified as specially sensitive ones; C2 - On areas classified as sensitive ones; C3 - On areas classified as less sensitive ones. Gray coloured values indicate where the actual „total” element content values of our maximum, 810 kg ha⁻¹ dose are situated in the contamination limit values of the 10/2000. decree.

(1) Element; (2) Categories of pollution threshold values; (3) Degree of risk: K1 - High; K2 - Lower

A hatályos jogszabályokban rögzített káros mikroelem határértékeket itt ismertetjük, ugyanakkor azok kísérletünk talajvizsgálati eredményeivel való megfeleltetésére a Kísérleti eredmények és értékelésük c. fejezetben térünk ki. Itt csupán annyit jegyzünk

meg, hogy szürke kiemeléssel jeleztük a káros mikroelem terheléses kísérletünk legnagyobb, 810 kg ha^{-1} adagaihoz kapcsolódó „összes” elemtartalmak elhelyezkedését a rendeletben szereplő határértékek között (3. táblázat).

A talajmintákat a szántott rétegben a nettó parcellák 0-20 cm rétegéből, botfúróval vett 20-20 db rész minta egyesítésével képeztük. Mélységi talajmintavételre 1993-ban, 1996-ban, 2000-ben és 2005-ben, a növények betakarítása után került sor. A kontroll parcellák mélységi mintázása csupán 1993-ban történt meg. Valamennyi évben a 810 kg ha^{-1} kezelésben végeztük el a mélységi mintavételezést. A talajszelvénybe lemosódott károselem tartalmakat 1993-ban a 0-60 cm, 1996-ban a 0-90 cm mélységben minden elemnél, míg 2000-ben a 0-300 cm, és 2005-ben a 0-600 cm talajszelvényben csupán a lemosódásra hajlamos Cr és Se elemek esetében vizsgáltuk. A nettó parcellánkénti 2-2 fúróllyukat az átló mentén jelöltük ki. A fúróllyukból patronos kiemelés történt 30 cm-es rétegenként, mely lecsökkentette a felszíni rétegekkel való keveredés által bekövetkező talajszennyezés lehetőségét (Kádár és Németh, 2003; Kádár, 2012a).

A kísérleti eredmények kiterjeszhetőségének javítása céljából, a kísérlet 1., 4., 7., 10., 14. és 18. évében vizsgáltuk az egyes elemek eltérő adagjainak a talaj LE-oldható (NH_4 -acetát+EDTA) tartalmát (Lakanen és Erviö, 1971).

A kísérlet 4. és 18. évében (1994 és 2008) meghatároztuk a hazánkban hivatalosan elismert, a jogszabályokban (MSZ 21470-50:2006) is megjelölt „kvázi-összes” ($65 \text{ m/m\% HNO}_3 + 30 \text{ m/m\% H}_2\text{O}_2$ oldható), a továbbiakban „összes” (vagy $\text{cc.HNO}_3 + \text{cc.H}_2\text{O}_2$ -oldható) elemtartalmakat is (Krishnamurty *et al.*, 1976). Így lehetőségünk nyílt a két módszer eredményeinek összehasonlítására is. Az elemtartalmakat ICP-OES készüléken mértük le (Kovács *et al.*, 2000). A kísérlet beállításának és 20 évi fenntartásának költségei, illetve a labor költségek (ICP) mai áron több százmilliós Ft nagyságrendű tételt jelentenek.

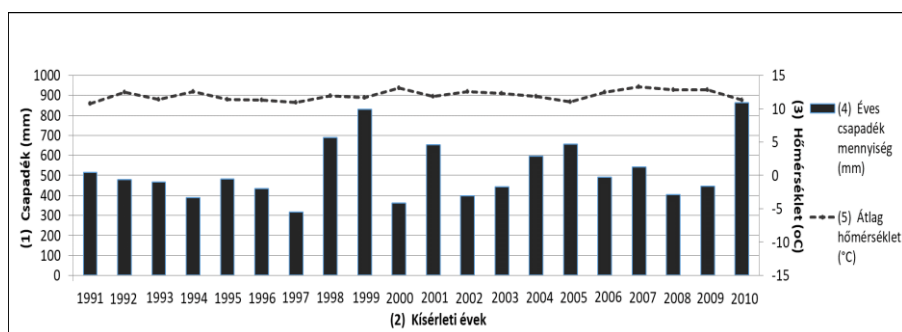
A Kísérleti eredmények és értékelésük c. fejezetben, a 4. és 5. táblázatokban szereplő kontroll (\emptyset) parcellák „összes”, ill. LE-oldható elemtartalmainak megállapításakor a következő alapelvet követtük: *i*) a több éves analízisek, ill. a kísérleti telep egyéb kontroll területein mért eredmények alapján állapítottuk meg a jellemző értékeket, *ii*) azokban az esetekben, amikor a kontrollon $< 0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ érték szerepelt, a feldúsulási faktor meghatározása érdekében $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ értékekkel számoltunk.

Jelen dolgozatban a valós, mért „összes”, ill. LE-oldható talaj károselem tartalmak mellett, az idő függvényében, meghatároztuk a növekvő károselem terheléseknek a

kontrollhoz viszonyított feldúsulási faktorát is, melyet az alábbiak szerint számoltunk ki: a kontroll parcellákon mért mg kg^{-1} elemtartalmakat egy konstans / ekvivalens értékke ($\emptyset=1$) konvertáltuk. A feldúsulási faktorok kiszámítása az alábbi képlet szerint történt: az adott elem koncentrációja (mg kg^{-1}) a 90, a 270, illetve a 810 kg ha^{-1} kezelésben / az adott elem koncentrációja (mg kg^{-1}) a kontroll kezelésben.

A kísérlet 1-20. évi (1991-2010) termesztett növényeinek sorrendje az alábbi volt: 1991: kukorica; 1992: sárgarépa; 1993: burgonya; 1994: borsó; 1995: cékla; 1996: spenót; 1997: búza; 1998: napraforgó; 1999: sóska; 2000: őszi árpa; 2001: repce; 2002: mák; 2003: tritikálé; 2004-2008: lucerna; 2009: ugar és 2010: gyep (Kádár, 2012a).

A vizsgálati időszak meteorológiai jellemzőit az 1. ábra mutatja.



(1) Precipitation (mm); (2) Experimental years; (3) Temperature (°C); (4) Yearly amount of precipitation; (5) Average temperature (°C)

1. ábra Az éves csapadékmennyiség és átlaghőmérséklet (október 1.-szeptember 30.) alakulása. Nagyhörcsök, 1991-2010

Figure 1. The amount of yearly precipitation and average temperature (1st October to 30th September). Nagyhörcsök, 1991 to 2010

Az 1991 és 2010 közötti időszak átlagos csapadék mennyisége 522 mm, míg az 50 éves átlag ezzel megegyező, 524 mm volt. Csökkenő sorrendben 2010, 1999, 1998, 2005, és 2001 az átlagnál csapadékosabb, míg – növekvő sorrendben – 1997, 2000, 1994, 2002, 2008, 2009, és 2003 az átlagnál szárazabb volt.

Az 1991 és 2010 közötti időszak átlaghőmérséklete 12,0 °C, míg az 50 éves átlag ennél valamivel alacsonyabb, 11,7 °C volt. Növekvő sorrendben 1991, 1997, 2005, 2010 és

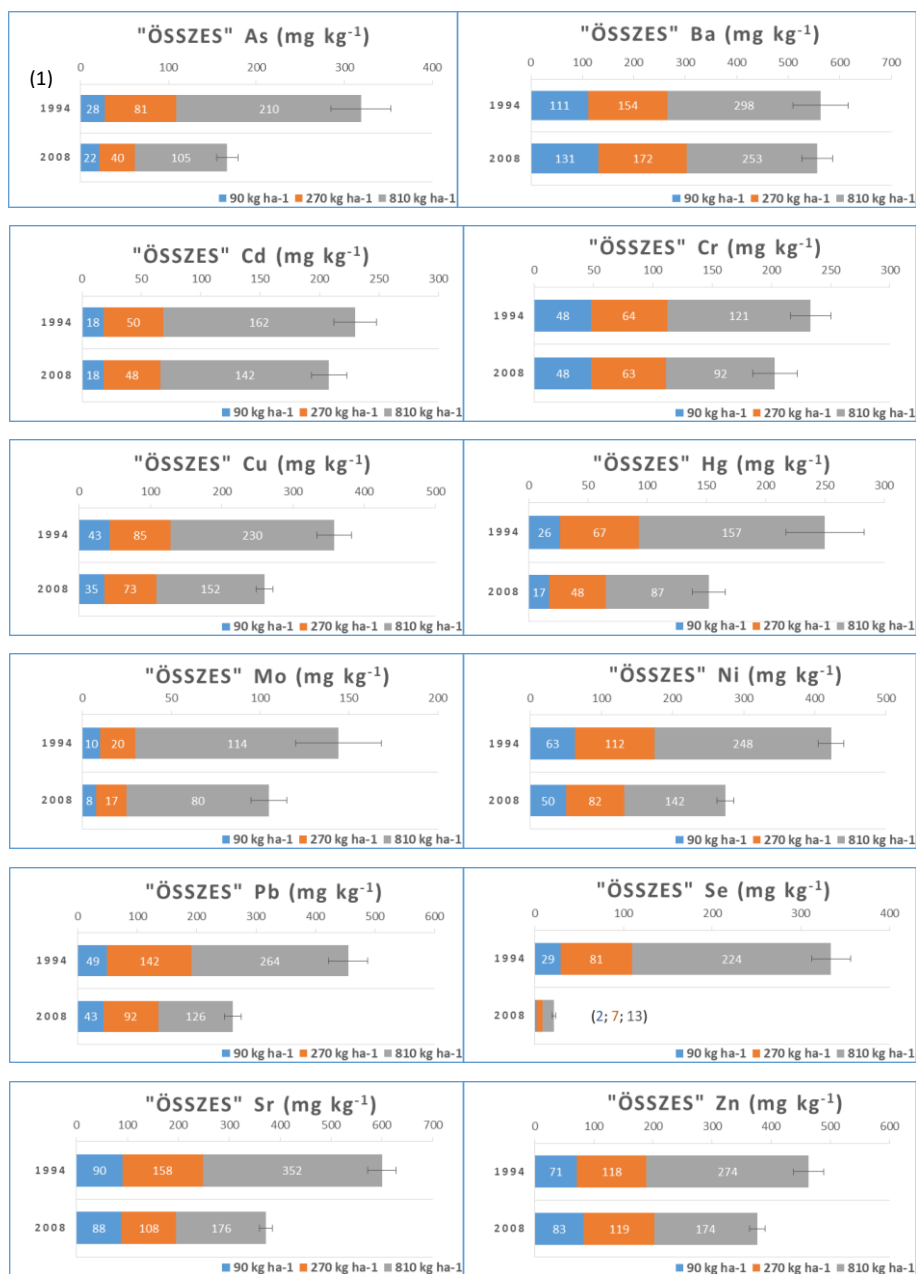
1993 az átlagosnál hidegebbnek, míg – csökkenő sorrendben – 2007, 2000, 2008, 2009, 2002, 1992, 2006 és 2003 az átlagosnál melegebbnek bizonyultak.

Kísérleti adatainkat a Microsoft Office Excel 2007-es programmal dolgoztuk fel. A statisztikai kiértékeléshez a Statistica 13 (Dell, 2015) programcsomagot és a 95%-os megbízhatósági szintet ($p \leq 0,05$) alkalmaztuk. A több évre vonatkozó átlagos SzD értékeket Sváb (1981) alapján határoztuk meg.

KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

A talaj szántott réteg „összes” károselem tartalmak változása a mikroelem terhelés és a kijuttatás óta eltelt idő függvényében

Mint említettük, a nagyhőrcsöki károselem terheléses tartamkísérlet első 20 éve során az „összes” elemtartalmak két ízben, a kísérlet 4. és 18. évében (1994, 2008) kerültek meghatározására (2. ábra).



(1) „total” (mg kg⁻¹)

2. ábra. Az „összes” kumulált elemtartalmak változása a talaj szántott rétegben 1994 és 2008 között. Mészlepedékes csernozjom, Nagyhorcsök. (Kádár, 2012a nyomán)

Figure 2 Changes in the cumulated „total” element contents in the soil plough layer, 1994 to 2008. Calcareous chernozem, Nagyhorcsök

A potenciális károsanyag terheléses kísérletünkben kijutott 13 elemek közül az Al, a Se és a Sr nem szerepelnek a 10/2000. (VI. 2.) KÖM–EüM–FVM–KHVM (a felszín alatti vizek és a földtani közeg minőségi védelméhez szükséges határértékekről szóló) együttes rendeletben (3. táblázat). A fennmaradó 10, ill. 11 elemből/ionból (a Cr /összes/, és Cr/VI/ formában is szerepel a rendeletben), 7 elem/ion (Ba, Zn, Cr összes, Cu, Pb, Ni, és Mo) a kevésbé veszélyes (K2), míg 4 elem/ion (As, Cd, Hg, Cr(VI)) a kiemelten veszélyes (K1) fokozatba nyert besorolást. Amennyiben az 1994-ben a maximális, 810 kg ha⁻¹ adagnál mért „összes” elemtartalmakat összevetjük a 10/2000. (VI. 2.) KÖM–EüM–FVM–KHVM együttes rendelet szerinti talajszennyezettségi határértékekkel, azt találjuk, hogy kísérletünkben a rendeletben szereplő 11 elem/ion az alábbi sorrendben hordozott növekvő környezetterhelési, humán egészségügyi veszélyeket: *kevésbé veszélyes (K2) csoport*: Zn és Cr /összes/ (B-C1) → Ba, Cu és Pb (C1-C2) → Ni (C2-C3) → Mo (C3); *kiemelten veszélyes (K1) csoport*: As, Cr(VI), Cd, Hg (C3). Az As 3,5-szörösösen, a Cr (VI) 12-szeresen, míg a Cd és a Hg 16-szorosan (!) haladta meg a „C” beavatkozási határérték legenyhébb (kevésbé érzékeny területre vonatkozó) C3 határértékét is (2. ábra, 3. táblázat).

Indokoltnak tartjuk ugyanakkor a szelén (Se) potenciális káros mikroelemnek a 10/2000. (VI. 2.) KÖM–EüM–FVM–KHVM együttes rendeletbe való utólagos bevitelét. Bár a szelén nem tartozik a humán egészségügyi szempontból legveszélyesebb „piszkos öt” elem (az As, a Pb, a Hg, a Cd, és a Cr(VI)) közé (Prokisch, 2010), fitotoxicitása, valamint nagy biofelvehetősége miatt a táplálékláncban való erőteljes felhalmozása szintén komoly humán egészségügyi kockázatot jelenthet (Kádár, 2012a). A Se elem esetében a Cd elemnél szereplőhöz legközelebbi, de annál némiképpen nagyobb határértékeknek a jogszabályban való megjelölését tartjuk indokoltnak: A: 1 mg kg⁻¹; B: 2 mg kg⁻¹; C1: 5 mg kg⁻¹; C2: 10 mg kg⁻¹; C3: 15 mg kg⁻¹; és K1 - kiemelten veszélyes fokozatba való besorolás. Ezen új javasolt határértékek alapján, a legnagyobb, 810 kg ha⁻¹ adag „összes” Se tartalma – a Cd-hoz és a Hg-hoz hasonlóan – mintegy 15-szeresen (!) haladná meg a C3: 15 mg kg⁻¹; határértéket (2. ábra, 3. táblázat).

Mint ismeretes, az „A” kategória a szennyezetlen háttér koncentrációt, a „B” kategória a szennyezési küszöbértéket, míg a „C” kategória erős szennyezést és intézkedési / beavatkozási határértéket jelent a terület érzékenységi besorolásától függően. A C1= fokozottan érzékeny, C2= érzékeny, C3= kevésbé érzékeny területre vonatkozik eltérő

koncentrációkkal. A rendeletben a K1 csoport a kiemelten veszélyes károsanyagokat, míg a K2 csoport a kevésbé veszélyes elemeket foglalja magába.

A 90 – 270 – 810 kg ha⁻¹ adagok hatására kapott „összes” elemtartalmak kumulált értékeit a 2. ábrában, míg a LE-oldható értékeket a 3. ábrában tanulmányozhatjuk. A kontroll parcellákon kapott „összes” és LE-oldható elemtartalmak a 4. és 5. táblázatokban követhetők nyomon.

Az „összes” elemtartalmak vonatkozásában a kontroll parcellák elemtartalmai az alábbi sorrendben mérséklődnek: Ba (106 mg kg⁻¹) > Sr (60 mg kg⁻¹) > Zn (55 mg kg⁻¹) > Cr (26 mg kg⁻¹) > Ni (25 mg kg⁻¹) > Cu (16 mg kg⁻¹) > Pb (15 mg kg⁻¹) > As (9 mg kg⁻¹) > Se (1,0 mg kg⁻¹) > Mo (0,9 mg kg⁻¹) > Hg (0,5 mg kg⁻¹) > Cd (0,2 mg kg⁻¹). A kontrollon a legnagyobb elemtartalmakat tehát a humán egészségügyi oldalról kevésbé veszélyeseknek tekintett Ba, Sr, Zn, Cr(összes) és Ni, míg a legkisebbeket a meszes talajokon főképpen anionos formában előforduló As, Se, Mo, ill. a kationként jelen levő elemek közül a legtoxikusabbnak tekintett Hg és Cd elemek mutattak (4. táblázat). Az „összes” háttér elem koncentrációk sorrendje többé-kevésbé megegyezett a *Kabata-Pendias* (2011); *Kádár* (2009); *Lisk* (1972); *Németh et al.* (1997); *Schacklette és Boerngen*, (1984) által közöltekkel.

Hasonló sorrendet mutattak 1994-ben, a kísérlet 4. évében a 90 – 270 – 810 kg ha⁻¹ adagok hatásaként a szántott rétegben kapott „összes” elemtartalmak kumulált értékei is: Sr (600 mg kg⁻¹) > Ba (550 mg kg⁻¹) > Zn (480 mg kg⁻¹) > Pb (450 mg kg⁻¹) > Ni (410 mg kg⁻¹) > Cu (360 mg kg⁻¹) > Se (320 mg kg⁻¹) > As (310 mg kg⁻¹) > Hg (250 mg kg⁻¹) > Cr (összes) (240 mg kg⁻¹) > Cd (230 mg kg⁻¹) > Mo (140 mg kg⁻¹). Legnagyobb értékeket itt is a humán egészségügyi oldalról kevésbé toxikus Sr, Ba, Zn, Pb és Ni elemek, míg legkisebbeket a meszes talajunkon anionos formában jelen levő Se, As, Cr és Mo, és a humán vonatkozásban a legveszélyesebbeknek tartott Hg és Cd kationok mutattak (2. ábra). A kontroll elemtartalmakhoz képest a Cr elem sorrendje változott a legnagyobb mértékben a 90 – 270 – 810 kg ha⁻¹ adagok kumulált hatása elemsorrendjében: a felső négyes csoportból az alsó négyes csoportba került (2. ábra).

Tizennégy évvel később, 2008-ban, a kísérlet 18. évében a szántott réteg „összes” elemtartalom sorrendek az alábbiak szerint alakultak a 90 – 270 – 810 kg ha⁻¹ adagok kumulált értékeiként: Ba (540 mg kg⁻¹) > Zn (380 mg kg⁻¹) > Sr (360 mg kg⁻¹) > Ni (280 mg kg⁻¹) > Cu = Pb (250 mg kg⁻¹) > Cd = Cr (200 mg kg⁻¹) > As = Hg (160 mg kg⁻¹) >

Mo (110 mg kg^{-1}) > Se (20 mg kg^{-1}). 1994-hez képest az „összes” Cd 3-4, a Cr 2-3 hellyel előbbre, míg a Se 5 hellyel hátrábbra került (2. ábra).

A 2008. évi „összes” tartalmaknak az 1994. évi $90 - 270 - 810 \text{ kg ha}^{-1}$ adagok kumulált hatása %-ban kifejezett értékei az alábbi sorrendben csökkentek: Ba (98%) > Cd (87%) > Cr (83%) > Mo=Zn (79%) > Cu (69%) > Ni (68%) > Hg (64%) > Sr (60%) > Pb (56%) > As (52%) > Se (6%). Tizennégy év múltán tehát a 12 elemből egy mutatott 90% feletti-, kettő 80-90% közötti-, egy elem 70-80% közötti-, négy elem 60-70% közötti-, kettő 50-60% közötti-, míg egy elem (a Se), messze elmaradva a többi elemtől, 0-10% közötti visszamért „összes” kumulált elemtartalmakat. A talaj szántott réteg „összes” elemtartalmaknak az idővel való csökkenése több okra is visszavezethető: növényi elemfelvétel (meszes talajunkon főképpen a Mo és a Se); a mélyebb talajrétegbe való lemosódás (meszes talajunkon főképpen a Mo és a Se); volatilizáció (főképp a Hg és a Se); illetve az adott elemeknek az adszorbeálódott formából az adott „pszeudo-összes” módszerrel már nem mérhető frakcióba, esetenként a szilikátrácsokba való beépülése eredményeként következhetett be. Ez utóbbi mértékét csupán abban az esetben tudnánk becsülni, amennyiben a „pszeudo-összes” ($\text{cc.HNO}_3 + \text{cc.H}_2\text{O}_2$) módszer mellett a hidrogén-flouridos /HF/ ömlesztéses, valódi elemtartalmak meghatározására is sor kerülne mind a két időpontban. Ez utóbbi ugyanis a kristályrácsokban kötött káros elemeket is képes többé-kevésbé oldatba vinni (2. ábra).

A káros elem fixáció, „előregedés” (aging) vizsgálata kiemelt figyelemet kap a nemzetközi irodalomban is (Kirby *et al.*, 2012; Lock *et al.*, 2006; Lu *et al.*, 2009; Ma *et al.*, 2013).

A talaj szántott réteg LE-oldható káros elem tartalmak változása a mikroelem terhelés és a kijuttatás óta eltelt idő függvényében

A talaj szántott réteg LE-oldható elemtartalmait a tartamkísérlet 1., 4., 7., 10., 14. és 18. éveiben határoztuk meg (3. ábra).

A LE-oldható elemtartalmak vonatkozásában a kontroll parcellák elemtartalmai az alábbi sorrendben mérséklődnek: Sr (30 mg kg^{-1}) > Ba (20 mg kg^{-1}) > Cu=Ni=Pb (4 mg kg^{-1}) > Zn (2 mg kg^{-1}) > As=Cd=Cr=Hg=Mo=Se ($0,1 \text{ mg kg}^{-1}$). A kontroll parcellák a LE-oldható elemtartalmainak sorrendje jó egyezőséget mutatott az „összes” elemsorrendekkel. A kontrollon a legnagyobb LE-oldható elemtartalmakat – az „összes”

elemtartalmakhoz hasonlóan – a humán egészségügyi oldalról kevésbé veszélyeseknek tekintett Sr, Ba, Cu, Ni, Pb, míg a legkisebbeket a meszes talajokon főképpen anionos formában előforduló As, Cr, Mo, Se, ill. a kationként jelen levő elemek közül a legtoxikusabbnak tekintett Hg és Cd elemek mutattak. A kontroll kezelésekben a talajok LE-oldható elemtartalom sorrendje jó egyezőséget mutat a hasonló hazai és nemzetközi adatokkal (*Boldis, 1988; Lehoczy et al., 1998; Sillanpää és Jansson, 1992*) (5. táblázat).

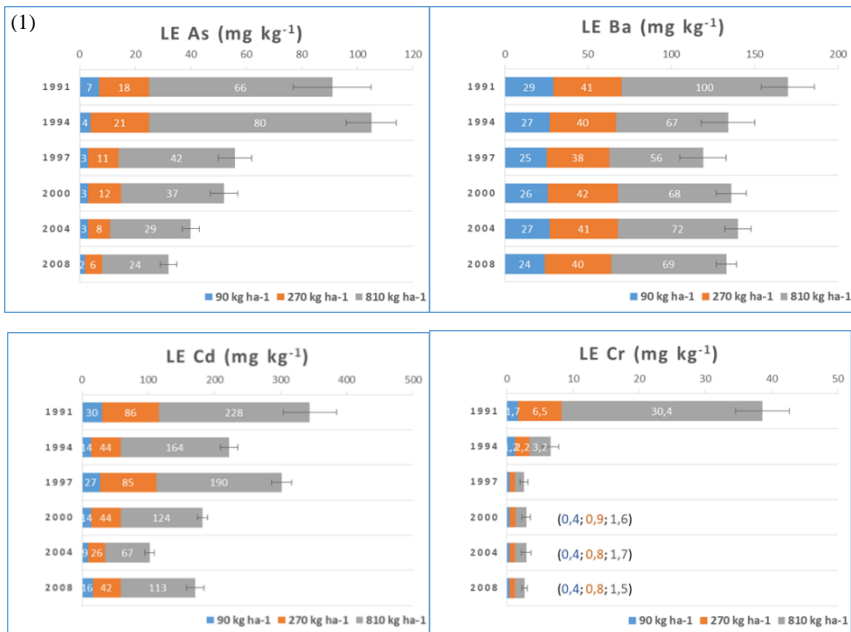
Tanulságos lehet a kontroll parcellák LE-oldható elemtartalmait az „összes” elemtartalmak százalékában is kifejezni. Ezek az arányok jelezhetik a LE oldószer „elemfüggőségét”, vagyis, hogy a NH₄-acetát+EDTA oldószer az „összes” elemtartalom hány százalékát oldja ki. Meszes csernozjom talajunkon az alábbi arány sorrendeket kaptuk: Cd=Sr (0,50) > Pb (0,27) > Cu (0,25) > Hg (0,20) > Ba (0,19) > Ni (0,16) > Mo (0,11) > Se (0,10) > Zn (0,036) > As (0,011) > Cr (0,004).

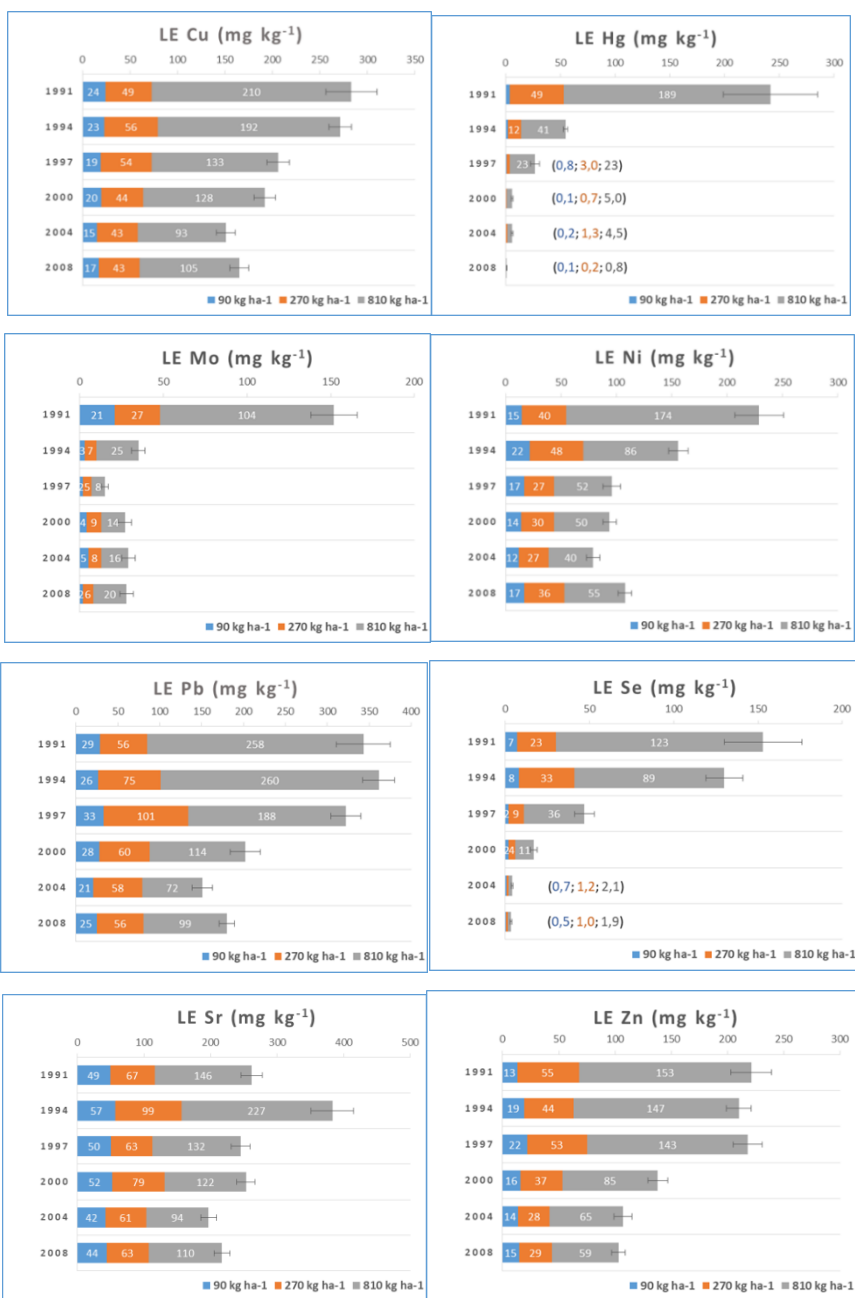
Feltételezhető, hogy egyes elemek adszorbeálódott ásványi elemtartalma az évezredek, évmilliók során a talajból kimosódott. Ennek eredményeképpen, bár „összes” elemtartalmuk akár 7-8 m/m % is lehet (pl. Fe, Al), a LE-oldható frakciójuk csak elhanyagolható, mg kg⁻¹ tartományban mérhető. Ennek oka vélhetően az, hogy mára már legnagyobbbrészt geológiailag fixálva, a szilikátrácsokban kötött formában vannak jelen a talajban. Ugyanez mondható el néhány, ugyan sokkal kisebb mennyiségben, de szintén a szilikát rácsokban rögzült elemről is (pl. Ba, Cr, Ni.). Ezeknél az az elemeknél a LE-frakció egyik esetben sem éri el az „összes” elemtartalom 20%-át.

A Cd, a Sr és a Pb esetében viszont a LE-oldható frakció „összes” elemtartalom 30-50%-át is eléri. Így az is feltételezhető, hogy a LE módszerrel kimutatott Cd, Sr és Pb meghatározó része nem régi, geológiai korú természetes elemtartalom, hanem jelenkori antropogén szennyezésből származik, ezért nem a szilikát rácsokban fixálódott formában van jelen a talajban. Ezt a hipotézist erősíti az a tény is, hogy, nedves+száraz ülepedéssel hazánkban évente mintegy 6-9 g ha⁻¹ Cd, és 80-150 g ha⁻¹ Pb jut mezőgazdasági területeinkre (*Bozó, 1993; Mészáros et al., 1988*). Természetesen, ez a mennyiség ipartelepek környezetében nagyságrenddel nagyobb lehet. Az antropogén eredetű Sr feldúsulásra pedig a hazánkban az orosz Kola-foszfátokból előállított, és kiterjedten használt, a mezőgazdasági területekre nagy mennyiségben kijuttatott szuperfoszfát szolgálhat magyarázatul. A magmás eredetű Kola nyersfoszfát 20.000 mg kg⁻¹, a belőle készített szuperfoszfát 10.000 mg kg⁻¹ Sr-ot tartalmaz (*Kádár, 1991*).

Természetesen, a LE / „összes” elemtartalom arányok az antropogén szennyezések mértéke, illetve a talajtulajdonságok (fizikai féleség, pH, mésztartalom, redox viszonyok, csapadékképzésre alkalmas ionok jelenléte) függvényében jelentős különbségeket mutathatnak (4. és 5. táblázat).

A kísérlet első és negyedik évében (1991 és 1994) a legtöbb elem kumulált (90-270-810 kg ha⁻¹) LE-oldható elemtartalma egymással gyakorlatilag megegyező sorrendet mutatott. Ez alól kivételt a LE-Cr, -Hg, -Mo, és részben -Ni tartalmak jelentettek. Míg az előbbi három elemtartalom a hetedik évtől is erőteljesen csökkent, a LE-Ni tartalmáról ez már nem volt elmondható. A LE-As és -Se tartalmak a hetedik évtől kezdtek el jelentősebb mértékben csökkenni. Mivel a szelént a kevésbé fitotoxikus szelenit formájában juttattuk ki, a talajban csupán egy lassú folyamat eredményeképpen alakult át a sokkal fitotoxikusabb, és lemosódásra hajlamosabb szelenát formájába (Széles *et al.*, 2006). Amennyiben az itt felsorolt, a legnagyobb csökkenéseket mutató elemcsoportból a Ni-t figyelmen kívül hagyjuk, az öt elemből négy (Cr, Mo, As, Se) anionos formában került kijuttatásra, míg a csoportban a Hg volt az egyedüli kation (3. ábra).





(1) Lakanen-Erviö (LE) (mg kg⁻¹) soluble

3. ábra A LE-oldható kumulált elemtartalmak változása a szántott rétegben 1991 és 2008 között. Mészlepedékes csernozjom, Nagyhörscsök. (Kádár, 2012a nyomán)

Figure 3 Changes in the cumulated LE-soluble element contents in the soil plough layer, 1994 to 2008. Calcareous chernozem, Nagyhorcsök

A kontroll parcellánál tapasztaltak, és az 1994-ben, a kísérlet 4. évében a 90 – 270 – 810 kg ha⁻¹ adagok hatásaként a szántott rétegben mért LE-oldható elemtartalmak kumulált értékei jó egyezőséget mutattak egymással: Sr (380 mg kg⁻¹) > Pb (360 mg kg⁻¹) > Cu (270 mg kg⁻¹) > Zn (220 mg kg⁻¹) > Cd (210 mg kg⁻¹) > Ni (150 mg kg⁻¹) > Ba=Se (130 mg kg⁻¹) > As (110 mg kg⁻¹) > Hg (50 mg kg⁻¹) > Mo (40 mg kg⁻¹) > Cr (8 mg kg⁻¹). A LE-oldható elemtartalmak közül tehát – az „összes” elemtartalmakhoz hasonlóan – legnagyobb kumulált értékeket a humán egészségügyi oldalról kevésbé veszélyeseknek tekintett Sr, Pb, Cu, Zn, míg a legkisebbeket a meszes talajokon főképpen anionos formában előforduló As, Cr, Mo, Se, ill. a kationként jelen levő elemek közül a humán vonatkozásban legveszélyesebbek között nyilvántartott Hg elem mutattak. A kontroll elemtartalmakhoz képest a Cd változott a legnagyobb mértékben a 90 – 270 – 810 kg ha⁻¹ adagok kumulált hatása elemsorrendjében: az alsó hatos csoportból felülről az ötödik helyre került (3. ábra).

Tizennégy évvel később, 2008-ban, a kísérlet 18. évében a szántott réteg LE-oldható elemtartalom sorrendek az alábbiak szerint alakultak a 90 – 270 – 810 kg ha⁻¹ adagok kumulált értékeiként: Sr (200 mg kg⁻¹) > Cd = Pb (170 mg kg⁻¹) > Cu (160 mg kg⁻¹) > Ba (130 mg kg⁻¹) > Ni=Zn (100 mg kg⁻¹) > As=Mo (30 mg kg⁻¹) > Se (4 mg kg⁻¹) > Cr (3 mg kg⁻¹) > Hg (1 mg kg⁻¹). 1994-hez képest a LE-Cd és -Mo 3-3 hellyel előbbre, míg a LE-Hg és -Se 2-2 hellyel hátrábbra került (3. ábra).

A 2008. évi LE-oldható elemtartalmaknak az 1994. évi 90 – 270 – 810 kg ha⁻¹ adagok kumulált hatása %-ban kifejezett értékei az alábbi sorrendben csökkentek: Ba (100%) > Cd (81%) > Mo (75%) > Ni (67%) > Cu (59%) > Sr (53%) > Pb (47%) > Zn (45%) > Cr (38%) > As (27%) > Se (3%) > Hg (1%). Tizennégy év múltán tehát a 12 elemből egy mutatott 90% feletti-, egy 80-90% közötti-, egy elem 70-80% közötti-, egy elem 60-70% közötti-, kettő 50-60% közötti-, kettő elem 40-50% közötti-, egy 30-40% közötti-, egy 20-30% közötti-, míg két elem (a Se és a Hg), messze elmaradva a többi elemtől, 0-10% közötti visszamért LE-oldható kumulált elemtartalmakat. A talaj szántott réteg LE-oldható elemtartalmaknak az idővel való csökkenése több okra is visszavezethető: növényi elemfelvétel (meszes talajunkon főképpen a Mo és a Se); a mélyebb talajrétegbe való lemosódás (meszes talajunkon főképpen a Mo és a Se); volatilizáció (főképp a Hg és a Se); csapadékképződés (meszes talajunkon főképpen Ba, Hg, Pb – szulfát és karbonát

formájában, Hg kloridként is), illetve az adott elemeknek az adszorbeálódott formából az adott LE oldószerrel már nem mérhető, erősebben kötött frakcióba alakulás eredményeként következhetett be. Míg a fentebb említett csapadékokat a $\text{cc.HNO}_3 + \text{cc.H}_2\text{O}_2$ képes oldatba vinni, a LE-oldószer viszont már nem (3. ábra).

A 14 év alatt a LE-oldható elemtartalmakban általában jóval nagyobb, a bázisév százalékában kifejezett csökkenések következtek be, mint az „összes” elemtartalmak változásában (2. és 3. ábra).

A nagyhőrcsöki toxikuselem-terheléses kísérlethez hasonlóan, de 0-30-90-270 kg ha⁻¹ adagokkal és kevesebb elemmel, őrbottyáni meszes homok ($\text{pH}_{\text{KCl}} = 7,0$; $\text{CaCO}_3 = 2,5\%$; $\text{K}_A = 26$; humusz = 1,3%; $\text{hy} = 0,6$; T-érték = 11 mgeé 100g⁻¹) és gyöngyösi savanyú kémhatású, agyagos vályog fizikai féleségű ($\text{pH}_{\text{KCl}} = 5,4$; $y_1 = 9,5$; $\text{K}_A = 45$; humusz = 3,0%; $\text{hy} = 4,8$; T-érték = 40 mgeé 100g⁻¹; S-érték = 36 mgeé 100g⁻¹; V% = 90%) talajokon is állított be Kádár Imre, illetve Szabó Lajos és Fodor László károselem-terheléses kísérleteket 1994 őszén, illetve 1995 tavaszán (Fodor, 2002; Fodor és Szabó, 2006; Kádár, 2012b).

Az eltérő talajokon azonos adagokkal, illetve formákban kijuttatott károselemeknek a talajvisszanyerési%-aira gyakorolt hatását egy következő dolgozatban értékeljük (Szabó et al., 2019a).

Indokolt lenne a három kísérletben kapott talajvizsgálati eredmények összehasonlító elemzése is. Kéziratunk terjedelmi korlátai ugyanakkor erre itt nem adnak lehetőséget.

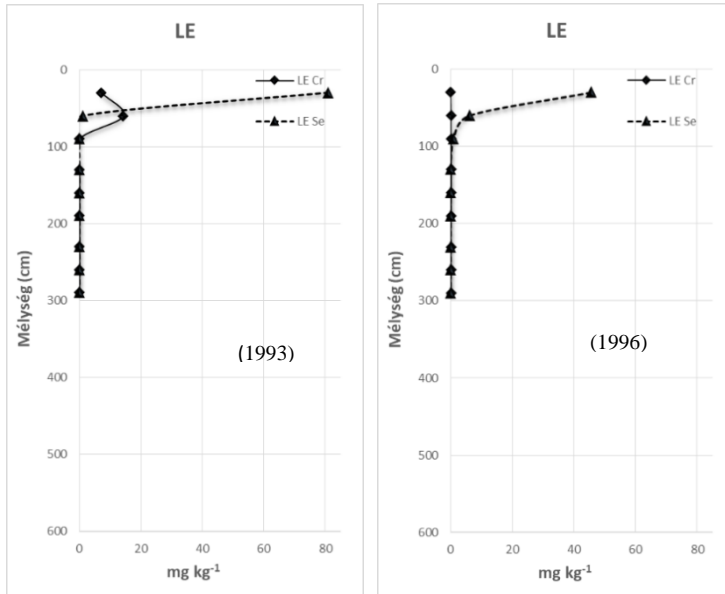
A talajszelvényben lemosódott LE-oldható Cr és Se tartalmak változása a 810 kg ha⁻¹ mikroelem terhelés és a kijuttatás óta eltelt idő függvényében

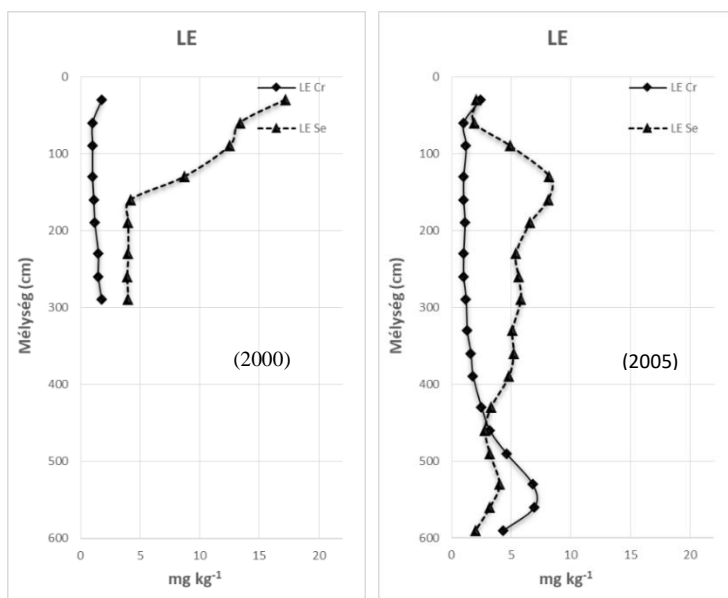
Nagyhőrcsöki meszes csernozjom talajunkon – mint ahogy azt korábban jeleztük is – az anionos formában kijuttatott elemek (As, Cr, Mo, Se) maradtak a legoldhatóbb formában. Az As az évek múlásával is a szántott rétegben maradt. A Mo a 3. évben a 0-60, az 6. évben a 0-90, míg a 10. évben a 0-190 cm talajrétegben volt kimutatható, a mélységgel erőteljes hígulást mutatva (Kádár és Németh, 2003). Az anionos formában kijuttatott elemek közül a legmozgékonyabbaknak a Cr és a Se bizonyultak (4. ábra). A talajszelvénybe lemosódott LE- Cr és Se tartalmakat 1993-ban a 0-60 cm, 1996-ban a 0-90 cm, 2000-ben a 0-300 cm, míg 2005-ben a 0-600 cm talajszelvényben vizsgáltuk

(Kádár és Németh, 2003; Kádár, 2012a). Az első két grafikonon 0 – 80 mg kg⁻¹, míg a második kettő 0 – 20 mg kg⁻¹ közötti skálabeosztással készült mind a két elem esetében.

Hazánkban a felszín alatti vizek megengedett maximális károselem koncentrációját a 10/2000. (VI. 2.) KöM-EüM-FVM-KHVM együttes rendelet határozza meg. Bár nagyhőrcsöki mészlepedékes csernozjom talajunkon a talajvíz tükre 13 m mélyen helyezkedik el, fontos ismernünk a lemosódásra hajlamos károselemek elmozdulási sebességét, ill. a lemosódási csúcsok elhelyezkedését.

Az elemek talajbani mobilitása és vertikális mozgása függhet az adott elem ionformájától, oxidációs fokától, kémiai természetéről, a talaj tulajdonságaitól, mint mésztartalom, kötöttség vagy agyagtartalom, humuszállapot, redox viszonyok, kelátképző tényezők stb. (Kádár és Németh, 2003).





Mélység (cm): Depth of soil profile (cm)

4. ábra Talaj LE-oldható Cr és Se elemfeldúsulások változása a talajszelvényben a 810 kg ha⁻¹ mikroelem adag és a kijuttatás óta eltelt idő függvényében. Meszes csernozjom, Nagyhorcsók, 1993-2005. (Kádár és Németh, 2003; Kádár, 2012a nyomán)

Figure 4 Accumulation of LE-soluble Cr- and Se elements in the soil profile in the 810 kg ha⁻¹ treatment as an effect of time elapsed since application. Calcareous chernozem, 1993 to 2005

A 810 kg ha⁻¹ Cr adag lemosódási csúcsai az alábbi mélységekben voltak: 1993: 30-60 cm (14,3 mg kg⁻¹); 1996: 0-30 cm (2,4 mg kg⁻¹); 2000: 260-290 cm (1,8 mg kg⁻¹); 2005: 530-560 cm (6,9 mg kg⁻¹).

Ezzel párhuzamosan, a 810 kg ha⁻¹ Se adag lemosódási csúcsait is megállapítottuk: 1993: 0-30 cm (81,0 mg kg⁻¹); 1996: 0-30 cm (45,5 mg kg⁻¹); 2000: 0-30 cm (17,2 mg kg⁻¹); 2005: 100-130 cm (8,2 mg kg⁻¹).

Mind a Cr, mind a Se hasonló mélységi lemosódásokat mutattak az évek során. A két elem viszont különböző lemosódási csúcsértékeket, illetve ezekhez kötődő koncentrációkat mutatott (4. ábra).

A Cr jelentősebb mélységi elmozdulási hajlamot mutatott, viszont a lemosódási csúcshoz tartozó koncentráció értékek a Se-nél kisebbek voltak. A két elem lemosódási csúcsértéke 2005-ben volt a legközelebb egymáshoz.

A Se lemosódási csúcsértékei az első három időpontban a 0-30 cm talajréteghez kötődtek, annak ellenére, hogy jelentős mélységi elmozdulásokat is mutatott. Míg 2005-ben, 15 évvel a kijuttatás után a Se csúcs a 100-130 cm talajrétegben jelentkezett, addig ugyanezen időpontban a Se csúcs az 530-560 cm mélységben (4. ábra).

Talaj „összes” károselem feldúsulási faktorok változása a mikroelem terhelés és a kijuttatás óta eltelt idő függvényében

Nyilvánvaló módon, a feldúsulási faktor – ami megmutatja, hogy a kezelések hatására a kontroll hányszorosára nőttek a talaj elemtartalmak – erősen függhet a kontroll parcellák abszolút értékben kifejezett koncentrációjától. Mégis, a feldúsulások ily módon való kifejezése is fontos információkat hordozhat pl. a háttérszennyezettséghez mérhető haváriák súlyosságáról.

Az „összes” elemtartalmak vonatkozásában a kontroll parcellák elemtartalmai az alábbi sorrendben mérséklődnek: Ba (106 mg kg⁻¹) > Sr (60 mg kg⁻¹) > Zn (55 mg kg⁻¹) > Cr (26 mg kg⁻¹) > Ni (25 mg kg⁻¹) > Cu (16 mg kg⁻¹) > Pb (15 mg kg⁻¹) > As (9 mg kg⁻¹) > Se (1,0 mg kg⁻¹) > Mo (0,9 mg kg⁻¹) > Hg (0,5 mg kg⁻¹) > Cd (0,2 mg kg⁻¹). A kontrollon a legnagyobb elemtartalmakat tehát a humán egészségügyi oldalról kevésbé veszélyeseknek tekintett Ba, Sr, Zn, Cr(összes) és Ni, míg a legkisebbeket a meszes talajokon főképpen anionos formában előforduló As, Se, Mo, ill. a kationként jelen levő elemek közül a legtoxikusabb tekintett Hg és Cd elemek mutattak (4. táblázat).

4. táblázat: Mikroelem terhelés hatása a 0-30 cm talajréteg cc.HNO₃+cc.H₂O₂ oldható károelem feldúsulási faktorára. Meszes csernozjom, Nagyhorcsök, 1994-2008

Table 4: The effect of trace element load on the multiplication factor of the cc.HNO₃+cc.H₂O₂ soluble harmful element content in the 0 to 30 cm soil layer.

Calcareous chernozem, Nagyhorcsök, 1994 to 2008

Mintavétel ideje	Terhelés, kg ha ⁻¹ 1991 tavaszán (2)				Szd _{5%} (5)	Átlag (90-270-810 kg ha ⁻¹) (6)	
	Ø	90	270	810			
Év (1)	(mg kg ⁻¹)	Egyenérték (3)	Feldúsulási faktor (Ø=1) (4)				
As							
1994	9	1	3	9	23	3,8	12
2008		1	2	4	12	1,3	6,2
Átlag (7)		-	3	7	18	-	9,0
Ba							
1994	106	1	1	1	3	0,5	1,8
2008		1	1	2	2	0,3	1,7
Átlag (7)		-	1	2	3	-	1,8
Cd							
1994	0,2	1	90	250	810	90	383
2008		1	90	240	710	75	347
Átlag (7)		-	90	245	760	-	365
Cr							
1994	26	1	2	2	5	0,7	3,0
2008		1	2	2	4	0,7	2,6
Átlag (7)		-	2	2	4	-	2,8
Cu							
1994	16	1	3	5	14	1,5	7,5
2008		1	2	5	10	0,8	5,4
Átlag (7)		-	2	5	12	-	6,4
Hg							
1994	0,5	1	52	134	314	66	167
2008		1	34	96	174	28	101
Átlag (7)		-	43	115	244	-	134
Mo							
1994	0,9	1	11	22	127	27	53
2008		1	9	19	89	11	39
Átlag (7)		-	10	21	108	-	46
Ni							
1994	25	1	3	4	10	0,7	5,6
2008		1	2	3	6	0,5	3,7
Átlag (7)		-	2	4	8	-	4,6
Pb							
1994	15	1	3	9	18	2,2	10
2008		1	3	6	8	0,9	5,8
Átlag (7)		-	3	8	13	-	8,0
Se							
1994	1,0	1	29	81	224	22	111
2008		1	2	7	13	2,0	7,3
Átlag (7)		-	16	44	119	-	59
Sr							
1994	60	1	2	3	6	0,5	3,3
2008		1	1	2	3	0,2	2,1
Átlag (7)		-	1	2	4	-	2,7
Zn							
1994	55	1	1	2	5	0,5	2,8
2008		1	2	2	3	0,2	2,3
Átlag (7)		-	1	2	4	-	2,5

(1) Year of sampling; (2) Trace element load, kg ha⁻¹, in spring 1991; (3) Equivalent (Ø=1); (4) Multiplication factor; (5) LSD_{5%}; (6); Mean (90-270-810 kg ha⁻¹ doses); (7) Mean

A kísérlet 4. évében, 1994-ben a 90-270-810 kg ha⁻¹ adagok átlagában kifejezett „összes” elemtartalom feldúsulási faktorok az alábbi sorrendben változtak: Cd (383) > Hg (167) > Se (111) > Mo (53) > As (12) > Pb (10) > Cu (7,5) > Ni (5,6) > Sr (3,3) > Cr (3,0) > Zn (2,8) > Ba (1,8). Bár ez nem teljesen magától értetődő, az „összes” elem feldúsulási faktorok többé-kevésbé a kontroll kezelésekben mért abszolút értékek reciprokának megfelelően csökkentek. Így, amennyiben egy-egy haváriában azonos mennyiségű károselem terheléssel állnánk is szemben, feldúsulási faktorukban nagyságrendnyi különbségek is előállhatnának (4. táblázat).

A 18. évi, a 90-270-810 kg ha⁻¹ adagok átlagában kifejezett „összes” feldúsulási faktorok sorrendjét is meghatároztuk: Cd (347) > Hg (101) > Mo (39) > Se (7,3) > As (6,2) > Pb (5,8) > Cu (5,4) > Ni (3,7) > Cr (2,6) > Zn (2,3) > Sr (2,1) > Ba (1,7).

2008-ban, a kísérlet 18. évében tehát gyakorlatilag megmaradt a 4. évi elemsorrend. Csúpn a Se, a Cr és Zn került egy hellyel feljebb, míg a Sr kettő, a Mo egy hellyel lejjebb (4. táblázat).

Tanulságos lehet az „összes” elem feldúsulási faktorok egymáshoz viszonyított arányának időbeni változását is nyomon követnünk. Az 1994-es bázisét alapul véve (100%), 2008-ban az alábbi százalékos értékeket kaptunk: Ba (99%) > Cd (90%) > Cr (87%) > Zn (81%) > Mo=Cu (73%) > (71%) > Ni (65%) > Sr (62%) > Hg (61%) > Pb (57%) > As (52%) > Se (7%). A 14 év alatt a feldúsulási faktor legkevésbé a Ba, Cd és Cr elemeknél, legnagyobb mértékben viszont, messze leszakadva, a Se elemnél csökkent (4. táblázat).

Talaj LE-oldható károselem feldúsulási faktorok változása a mikroelem terhelés és a kijuttatás óta eltelt idő függvényében

Az „összes” károselem feldúsulási faktorok mellett tanulságos lehet a könnyen (LE-) oldható frakció feldúsulási faktorának vizsgálata is (5. táblázat).

A LE-oldható elemtartalmak vonatkozásában a kontroll parcellák elemtartalmai az alábbi sorrendben mérséklődnek: Sr (30 mg kg⁻¹) > Ba (20 mg kg⁻¹) > Cu=Ni=Pb (4 mg kg⁻¹) > Zn (2 mg kg⁻¹) > As=Cd=Cr=Hg=Mo=Se (0,1 mg kg⁻¹). A kontroll parcellák „összes” és a LE-oldható elemtartalmi tehát hasonló sorrendeket mutattak.

5. táblázat: Mikroelem terhelés hatása a 0-30 cm talajréteg NH₄-acetát + EDTA oldható károselem feldúsulási faktorára. Meszes csernozjom, Nagyhorcsók, 1991-2008

Table 5 The effect of trace element load on the multiplication factor of the NH_4 -acetate + EDTA soluble harmful element content in the 0 to 30 cm soil layer. Calcareous chernozem, Nagyhörösök, 1991 to 2008

Mintavétel ideje	Terhelés, kg ha^{-1} 1991 tavaszán (2)				SzD _s % (5)	Átlag (90-270-810 kg ha^{-1}) (6)	
	Ø	90	270	810			
Év (1)	(mg kg^{-1})	Egyenérték (3)	Feldúsulási faktor (Ø=1) (4)				
As							
1991	0,1	1	70	180	660	140	303
1994		1	40	210	800	90	350
1997		1	30	110	420	60	187
2000		1	30	120	370	50	173
2004		1	30	80	290	30	133
2008		1	20	60	240	30	107
Átlag (7)		-	37	127	463	-	209
Ba							
1991	20	1	1	2	5	0,8	2,8
1994		1	1	2	3	0,8	2,2
1997		1	1	2	3	0,7	2,0
2000		1	1	2	3	0,5	2,3
2004		1	1	2	4	0,4	2,3
2008		1	1	2	3	0,3	2,2
Átlag (7)		-	1	2	4	-	2,3
Cd							
1991	0,1	1	300	860	2280	400	1147
1994		1	140	440	1640	130	740
1997		1	270	850	1900	150	1007
2000		1	140	440	1240	80	607
2004		1	90	260	670	70	340
2008		1	160	420	1130	130	570
Átlag (7)		-	183	545	1477	-	735
Cr							
1991	0,1	1	17	65	304	41	129
1994		1	12	22	32	12	22
1997		1	4	8	14	6,0	8,7
2000		1	4	9	16	6,0	9,7
2004		1	4	8	17	7,0	9,7
2008		1	4	8	15	4,0	9,0
Átlag (7)		-	8	20	66	-	31
Cu							
1991	4	1	6	12	53	6,8	24
1994		1	6	14	48	3,0	23
1997		1	5	14	33	3,0	17
2000		1	5	11	32	2,8	16
2004		1	4	11	23	2,5	13
2008		1	4	11	26	2,5	14
Átlag (7)		-	5	12	36	-	18
Hg							
1991	0,1	1	40	490	1890	430	807
1994		1	20	120	410	20	183
1997		1	8	30	230	40	89
2000		1	1	7	50	8,0	19
2004		1	2	13	45	8,0	20
2008		1	1	2	8	2,0	4
Átlag (7)		-	12	110	439	-	187

Mintavétel ideje	Terhelés, kg ha ⁻¹ 1991 tavaszán (2)				SzD _{5%} (4)	Átlag (90-270-810 kg ha ⁻¹) (5)	
	Ø	90	270	810			
Év (1)	(mg kg ⁻¹)	Egyenérték (Ø=1) (3)					
Mo							
1991	0,1	1	210	270	1040	140	507
1994		1	30	70	250	40	117
1997		1	20	50	80	20	50
2000		1	40	90	140	40	90
2004		1	50	80	160	40	97
2008		1	20	60	200	40	93
Átlag (6)		-	62	103	312	-	159
Ni							
1991	4	1	4	10	44	5,5	19
1994		1	6	12	22	2,3	13
1997		1	4	7	13	2,0	8
2000		1	4	8	13	1,5	8
2004		1	3	7	10	1,5	7
2008		1	4	9	14	1,5	9
Átlag (6)		-	4	9	19	-	11
Pb							
1991	4	1	7	14	65	8,0	29
1994		1	7	19	65	4,8	30
1997		1	8	25	47	4,5	27
2000		1	7	15	29	4,5	17
2004		1	5	15	18	3,0	13
2008		1	6	14	25	2,3	15
Átlag (6)		-	7	17	41	-	22
Se							
1991	0,1	1	70	230	1230	230	510
1994		1	80	330	890	110	433
1997		1	20	90	360	60	157
2000		1	20	40	110	20	57
2004		1	7	12	21	5	13
2008		1	5	10	19	5	11
Átlag (6)		-	34	119	438	-	197
Sr							
1991	30	1	2	2	5	0,5	2,9
1994		1	2	3	8	1,1	4,0
1997		1	2	2	4	0,5	2,7
2000		1	2	3	4	0,5	2,8
2004		1	1	2	3	0,4	2,2
2008		1	1	2	4	0,4	2,4
Átlag (6)		-	2	2	5	-	2,8
Zn							
1991	2	1	7	28	77	9,0	37
1994		1	10	22	74	5,5	35
1997		1	11	27	72	6,5	36
2000		1	8	19	43	4,5	23
2004		1	7	14	33	4,0	18
2008		1	8	15	30	3,0	17
Átlag (6)		-	8	21	54	-	28

(1) Year of sampling; (2) Trace element load, kg ha⁻¹, in spring 1991; (3) Equivalent (Ø=1); (4) Multiplication factor; (5) LSD_{5%}; (6); Mean (90-270-810 kg ha⁻¹ doses); (7) Mean

A kontrollon a legnagyobb LE-oldható elemtartalmakat – az „összes” elemtartalmakhoz hasonlóan – a humán egészségügyi oldalról kevésbé veszélyeseknek tekintett Sr, Ba, Cu, Ni, Pb, míg a legkisebbeket a meszes talajokon főképpen anionos formában előforduló As, Cr, Mo, Se, ill. a kationként jelen levő elemek közül a legtoxikusabb tekintett Hg és Cd elemek mutattak. A kontroll kezeléseknél a talajok LE-oldható elemtartalom sorrendje jó egyezőséget mutat a hasonló hazai és nemzetközi adatokkal (*Boldis, 1988; Lehoczky et al., 1998; Sillanpää és Jansson, 1992*) (5. táblázat).

Az „összes” elemtartalmakkal való összehasonlításban, a LE-oldható elemtartalma az idővel sokkal nagyobb mértékű változásokon mennek keresztül. Az első és a negyedik évi LE-feldúsulás faktorok összehasonlításában a legdrámaibb csökkenéseket a Cr, a Hg és a Mo mutatta: a három évvel korábbihoz képest mintegy $1/5$ -ére csökkentek az átlagos feldúsulási faktoraik.

Ugyanakkor, mivel a LE-módszer a friss antropogén károselem terhelések jelentős hányadát képes kimutatni, ahogy várható is volt, ez a kivonószert az „összes” elemtartalmaknál jóval nagyobb feldúsulási faktorokat mutatott.

A kísérlet 4. évében, 1994-ben, a 90-270-810 kg ha⁻¹ adagok átlagában kifejezett LE-oldható elemtartalom feldúsulási faktorok az alábbi sorrendben változtak: Cd (740) > Se (433) > As (350) > Hg (183) > Mo (117) > Zn (35) > Pb (30) > Cu (23) > Cr (22) > Ni (13) > Sr (4,0) > Ba (2,2). Ez a sorrend többé-kevésbé a 4. évi „összes” feldúsulási faktorok sorrendjét követi. Kivételt képez a Zn, az As, a Cr és a Se, amely elemek az összehasonlításban 5, 2, illetve 1-1 hellyel feljebb, míg a Hg, a Ni és a Sr 2-2, a Mo és a Pb 1-1 hellyel lejjebb került (4. és 5. táblázat).

A 18. évi, a 90-270-810 kg ha⁻¹ adagok átlagában kifejezett LE-oldható elem feldúsulási faktorok sorrendjét is meghatároztuk: Cd (570) > As (107) > Mo (93) > Zn (17) > Pb (15) > Cu (14) > Se (11) > Cr=Ni (9,0) > Hg (3,7) > Sr (2,4) > Ba (2,2).

2008-ban, a kísérlet 18. évében jelentős változások történtek a 14 évvel korábbi, 1994. évi elemsorrendekhez képest: a Hg hat, a Se öt hellyel került lejjebb. A Cd még a kísérlet 18. évében is csaknem 600-szoros átlagos feldúsulást mutatott a kontrollhoz képest, jelezve, hogy ez az elem milyen hosszú ideig mutathat jelentős oldhatóságot, ill. biofelvehetőséget meszes csernozjom talajunkon (5. táblázat).

Tanulságos lehet az „összes” elem feldúsulási faktorok egymáshoz viszonyított arányának időbeni változását is nyomon követnünk. Az 1994-es bázisét alapul véve (100%), 2008-ban az alábbi százalékos értékeket kaptuk (zárójelben, dőlt számokkal a

2008/1991 százalékos értékek): Ba (99%) (78%) > Mo (80%) (18%) > Cd (77%) (50%) > Ni (69%) (47%) > Cu (61%) (58%) > Sr (60%) (83%) > Pb (50%) (52%) > Zn (49%) (47%) > Cr (41%) (7%) > As (30%) (35%) > Se (2,6%) (2,2%) > Hg (2,0%) (0,5%). A 14 év alatt a feldúsulási faktor legkevésbé a Ba, Mo és Cd elemeknél, legnagyobb mértékben viszont, messze leszakadva, a Se és a Hg elemeknél csökkent. Amennyiben 1991-et tekintjük a bázisévnek, az 1994-es bázisévtől jelentős mértékben különböző elemsorrendet kapunk (5. táblázat).

KÖVETKEZTETÉSEK

A prof. Dr. Kádár Imre által meszes csernozjom talajon 13 potenciálisan káros elem 4 terhelési szinten beállított szabadföldi tartamkísérlete a világon egyedülálló lehetőséget nyújt ezen 13 elemnek a talaj-növény rendszerben való hatása időbeni változásának, illetve egymáshoz való összehasonlításának tanulmányozására.

A talaj cc.HNO₃+cc.H₂O₂ („összes”) és a LE-oldható elemtartalmak abszolút értékei, illetve feldúsulási faktorai időbeni változásainak, illetve egymáshoz viszonyított összehasonlításainak értékelésére számos tanulsággal szolgál.

A LE / „összes” elemtartalom arányok információval szolgálhatnak arra vonatkozóan, hogy a talajok „kvázi háttérszennyezetséget” mutató könnyen oldható elemtartalmi valójában a geológiai korú természetes elemtartalmakat, vagy a jelenkori antropogén szennyezést jelzik. A kisebb LE / „összes” elemtartalom arányok az előbbiekre, míg a nagyobbak az utóbbiakra utalhatnak.

Fontos megemlítenünk, hogy – a nemzetközi jogszabályokban rögzített maximálisan megengedett károselem határértékek figyelembevétele mellett – a meszes csernozjom talajon beállított nehézfém terheléses tartamkísérletben kapott talajvizsgálati eredmények is meghatározó módon járultak hozzá a 10/2000. (VI. 2.) KÖM–EüM–FVM–KHVM együttes rendeletben meghatározott károselem határértékek kidolgozásához.

Indokoltnak tartjuk ugyanakkor a szelén (Se) potenciális káros mikroelemnek a 10/2000. (VI. 2.) KÖM–EüM–FVM–KHVM együttes rendeletbe való utólagos bevitelét. Bár a szelén nem tartozik a humán egészségügyi szempontból legveszélyesebb „piszkos öt” elem (az As, a Pb, a Hg, a Cd, és a Cr(VI) közé (Prokisch, 2010), fitotoxicitása, valamint nagy biofelvehetősége miatt a táplálékláncban való erőteljes feldúsulása szintén komoly humán egészségügyi kockázatot jelenthet (Kádár, 2012a). A Se elem esetében a Cd

elemnél szereplőhöz legközelebbi, de annál némiképpen nagyobb határértéknek a jogszabályban való megjelölését tarjuk indokoltnak.

Hasonlóan, az őrbottyáni meszes homok, és gyöngyösi savanyú kémhatású, agyagos vályog fizikai féleségű talajon hasonló metodikával beállított szabadföldi kísérletekben kapott talajvizsgálati eredmények is hozzájárultak a fenti jogszabályban szereplő határérték megállapításához (Fodor, 2002; Fodor és Szabó, 2006; Kádár, 2012b).

A vizsgált elemek közül külön figyelmet kell fordítani a két legmozgékonyabb elem, a Cr és Se talajprofilban való mozgására is. Amennyiben feltételezzük, hogy mindkét elem 25 év alatt érte el a 600-cm-es mélységet, úgy évenkénti jelentős, 24 cm mélységi elmozdulással számolhatunk.

Mint a tartamkísérlet eredményei is igazolták, a potenciálisan káros mikroelemek talajbani oldhatósága, fitotoxikus hatása, azok tartamhatása számos tényező függvénye. A talaj–növény–állat–(ember) tápláléklánc szempontjából kedvező, ha a humán egészségre káros elem erősen fitotoxikus is egyúttal, mivel a növény pusztulásával ez az elem nem juthat be a tápláléklánc következő tagja, az állat / ember szervezetébe.

Ahhoz, hogy a fenti elemek sorsát a táplálékláncban figyelemmel kísérhessük, szükség van a fenti növények károselem felvételének vizsgálatára is. A kísérleti növények károselem-tartalmát a fiatalkori növényben, a fő-, illetve melléktermésekben is meghatároztuk. Azoknak az eredményeknek az ismertetésére későbbi publikációkban kerülhet sor.

Az idő előrehaladtával a kísérlet kezdetén vízdíszható só formájában kijuttatott, potenciálisan szennyező elemek oldhatósága, illetve fitotoxikus hatása mérséklődött (Szabó et al., 2019b), majd a legtöbb elemnél meg is szűnt. Ez nem jelenti azt, hogy ezen erősen szennyezett talajok valaha is alkalmasak lesznek szántóföldi élelmiszer-, illetve takarmánynövények, avagy zöldségfélék termesztésére, hiszen a parcellákon még a 20. évben, illetve azt meghaladóan is, jelentős károselem-felvétel történhet.

Megkülönböztetett figyelemmel kell nyomon kísérni a kadmiumot, amely az idő múlásával egyre kevésbé volt fitotoxikus, viszont még a kísérlet 18. évében is igen nagy könnyen oldható elemtartalmakat mutatott a talaj szántott rétegében.

**INVESTIGATIONS ON THE LONG-TERM EFFECT OF HEAVY METAL AND
OTHER TOXIC TRACE ELEMENT LOAD ON SOIL HARMFUL ELEMENT
CONTENTS IN A FIELD TRIAL**

^{1*}ANITA SZABÓ – ¹KLÁRA POKOVI – ¹PÉTER RAGÁLYI – ¹MÁRK RÉKÁSI –
²RENÁTA SÁNDOR – ¹BOTOND BERNHARDT – ¹JÓZSEF KONCZ –
¹BOGLÁRKA HASZON – ³RITA KREMPER – ¹PÉTER CSATHÓ

¹Institute for Soil Sciences and Agricultural Chemistry, Centre for Agricultural
Research, Budapest

²Agricultural Institute, Centre for Agricultural Research, Martonvásár

³University of Debrecen, Faculty of Agricultural and Food Sciences and Environmental
Management, Institute of Agricultural Chemistry and Soil Science, Debrecen

SUMMARY

The 13 potentially harmful trace element (Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Sr and Zn) load long-term field experiment was established in spring, 1991 on a calcareous chernozem soil, with 0-90-270-810 kg ha⁻¹ doses, by Prof. Dr. Imre *Kádár*. The soil „total” (cc.HNO₃+cc.H₂O₂) and *Lakanen-Erviö*- (NH₄-acetate+EDTA) soluble element contents as well as „multiplication” factors ($\emptyset = 1$) were investigated in the 1 to 20 years periods of the trial. Although Al³⁺ is phytotoxic in strongly soils (pH_(KCl) < 4), in our long term field trial, set up on a calcareous soil with high OH⁻ concentration, Al phytoavailability is strongly prohibited as a result of low mobility of Al(OH)₃ forms.

While, in absolute values, „total” elements content exceeded the LE-values significantly, on the other hand, related to the „enrichment” factors”, an opposite tendency was detected.

As time elapsed, changes / diminishes on LE-soluble element contents exceeded those of „total” ones.

Diminishes in / aging of both „total” and LE-soluble contents were due to several factors, i.e. crop uptake (on our calcareous soil, mostly Mo and Se); leaching into deeper soil horizon, (on our calcareous soil, mostly Mo and Se); volatilization (mostly Hg and Se) transformation into more strongly fixed forms, even built in the crystal-lattices; and,

in case of LE-soluble element contents, inactivated by forming precipitates (on our calcareous soil, mostly Ba, Hg, Pb-sulphates and -carbonates, as well as Hg-chlorides),

Comparising the elements, as time elapsed, strongest decreases were observed in the elements applied in anionic forms (As, Cr, Mo, Se), and, among the elements applied in cationic form, Hg.

In the 18th year of the trial, Cr and Se were detected in the whole 0 to 600 cm soil layer. Leaching rate of these element were about 24 cm year⁻¹.

From the poin of view of human health risk, carcinogen Cd must receive special attention. In the plough layer, the majority of both „total”, and LE-soluble Cd contents remained detectable in the 18th year of the trial (in 2008), as compared to the soil Cd contents in 1994.

While LE- (NH₄-acetate+EDTA) method dissolved only a small proportion of natural (background) harmful trace element contents, on the other hand, it seems to be an adeqate method to detect antropogen harmful element loads.

Keywords: calcareous chernozem, harmful trace elements, anionic or cationic form, soil „multiplication” factor

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szerzők nagy kiváltságnak tartják, hogy *Prof. Dr. Kádár Imrétől* a tartamkísérlet alapadatait további értékelés, szintézis céljából megkaphatták. Szerzők ezen munkájukat *Prof. Dr. Kádár Imre*, a cikkünk tárgyát képező, a világon egyedülálló potenciális károselem-terheléses tartamkísérlet beállítója emlékének szentelik, tiszteletük és nagyrabecsülésük jeléül.

IRODALOM

Alloway, B.J. (2013): Heavy Metals in Soils. Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. Springer, Dordrecht-Heidelberg-London-New York.

Bergmann, W. (1958): Die Ermittlung der Nährstoffbedürftigkeit des Bodens. Handbuch der Pflanzen-physiologie 4:867-942. Springer Verlag. Berlin-Göttingen-Heidelberg.

- Bersényi, A. – Fekete, S. – Hullár, I. – Kádár, I. – Szilágyi, M. – Glávits, R. – Kulcsár, M. – Mézes, M. – Zöldág, L.* (1999): Study of the soil–plant (carrot)–animal cycle of nutritive and hazardous minerals in a rabbit model. *Acta Veterinaria Hungarica*. **47**. 181-190.
- Boldis, O.* (1988): Magyarországi talajok toxikus nehézfém-tartalma. MTESZ, 1988.V.9. Budapest (előadás anyaga). In: CSATHÓ P., 1994a. A környezet nehézfém szennyezettsége és az agrártermelés. Tematikus szakirodalmi szemle. Akaprint, Budapest. 176.
- Bozó, L.* (1993): A légköri nehézfémek ülepedése Kelet-Európában. MTA Agrártudományi Osztály Tájékoztatója (1992) 90-92. Akadémiai Kiadó, Budapest.
- Csathó, P.* (1994a): A környezet nehézfém szennyezettsége és az agrártermelés. Tematikus szakirodalmi szemle. Akaprint, Budapest. 176.
- Csathó, P.* (1994b): Nehézfém- és egyéb toxikuselem-forgalom a talaj-növény rendszerben. *Agrokémia és Talajtan*. **43**. 371-398.
- Cserhádi, S. – Kosutány, T.* (1887): A trágyázás alapelvei. Országos Gazdasági Egyesület Könyvkiadó. Budapest.
- Dell INC.* (2015): Dell Software Statistica. Statistics for Windows, Version, 13.0 Round Rock, Texas: DELL INC.
- Fodor, L.* (2002): Nehézfémek akkumulációja a talaj-növény rendszerben. VE Georgikon Mezőgazdaságtudományi Kar, Keszthely. PhD disszertáció.
- Fodor, L. – Szabó, L.* (2006): Chemical detection of heavy metals applied at high rates to soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. **37**. (15-20). 2523-2530.
- Giczi, Zs. – Kalocsai, R. – Lakatos, E. – Dorka-Vona, V. – Tóth, E.A.* (2018): Réz, a mezőgazdaság nélkülözhetetlen eleme. *Acta Agronomica Óváriensis*, **59 (2)**: 4-31.
- Gupta, U.C. – Gupta, S.C.* (1998): Trace element toxicity relationships to crop production and livestock and human health: implications for management, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **29**:11-14, 1491-1522.
- Győri, Z. – Goulding, K. – Blake, L. – Prokisch, J.* (1996): Changes in the heavy metal contents of soil from the Park Grass Experiment at Rothamsted Experimental Station. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. **354**. 699-702.
- Hartikainen, H.* (2005): Biogeochemistry of selenium and its impact on food chain quality and human health. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. **18**. 309-318.
- Hooda, P.S.* (2010): Assessing bioavailability, risk assessment and remediation. In: *Hooda, P.S.* (ed): *Trace Elements in Soils*. Blackwell Publishing Ltd. pp. 229-266.
- ISO 11466:1995*. Soil quality – Extraction of trace elements soluble in aqua regia, 1995.

- Izsáki, Z. – Debreczeni, I.* (1987): Börgyári szennyvíziszappal végzett trágyázás hatásának vizsgálata homoktalajon. *Növénytermelés* 36. 481-489.
- Jászberényi, I.* (1979): Cit: *Győri, D., Loch, J., Pusztai, A.* (1987): A toxikus talaj alkotórészek felszabadulása. In: *A környezet erősödő savasodása* (Szerk.: *Fábián, Gy.*) 168-178. *Környezet- és Természetvédelmi Kutatások 7.* OKTH-MTA, Budapest.
- Juste, C. – Mench, M.* (1992): Long-term application of sewage sludge and its effect on metal uptake by crops. In: *Biochemistry of trace metals* (ed. *Adriano, D.*) Lewis Publishers. Boca Raton - Ann Arbour - London - Tokyo. 157-173.
- Kabata-Pendias, A.* (2011): *Trace elements in soils and plants*, 4th edn. CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton.
- Kabata-Pendias, A. – Mukherjee, A.B.* (2007): *Trace Elements from Soil to Human.* Springer, Berlin-Heidelberg.
- Kádár, I.* (1991): A talajok és növények nehézfém tartalmának vizsgálata. KTM-MTA TAKI. Budapest. 104 p.
- Kádár, I.* (1992): A növény táplálás alapelvei és módszerei. MTA TAKI. Budapest. 398 p.
- Kádár, I.* (1995): A talaj-növény-állat-ember tápláléklánc szennyeződése elemekkel Magyarországon. KTM-MTA TAKI. Budapest. 387 p.
- Kádár, I.* (1998): A szennyezett talajok vizsgálatáról. Kármentesítési kézikönyv 2. Környezetvédelmi Minisztérium. Budapest.
- Kádár, I.* (2005): Magyarország Zn és Cu ellátottságának jellemzése talaj- és növényvizsgálatok alapján. *Acta Agron. Óváriensis.* **47** (1):11-25.
- Kádár, I.* (2009): A talajszennyezés megítélése kutatói szemmel 4. *Agrokémia és Talajtan.* **58.** (1) 149-168.
- Kádár, I.* (2012a): A főbb szennyező mikroelemek környezeti hatása. MTA ATK TAKI, Budapest. 360.
- Kádár, I.* (2012b): Az örbottyáni mikroelem-terheléses kísérlet ismertetése. In: *Kádár I.* (szerk.), *A főbb szennyező mikroelemek környezeti hatása.* MTA ATK TAKI, Budapest. pp. 222-316.
- Kádár, I. – Fekete, S.* (1995). 18. Takarmányozási kísérletek eredményei. In: *Kádár I.* (szerk.), *A talaj-növény-állat-ember tápláléklánc szennyeződése elemekkel Magyarországon.* KTM-MTA TAKI. Budapest. 321-371.
- Kádár I. – Németh T.* (2003): Mikroelem-szennyezők kimosódásának vizsgálata szabadföldi terheléses tartamkísérletben. *Agrokémia és Talajtan.* **52**:315-330.

- Kirby, J.K. – McLaughlin, M.J. – Ma, Y.B. – Ajiboye, B.* (2012): Aging effects on molybdate lability in soils. *Chemosphere*. **89**. (7) 876-883.
- Korte, N.E. – Skopp, J. – Fuller, W.H. – Niebla, E.E. – Alssei, B.A.* (1976): Trace element movement in soils, influence of soil physical and chemical properties. *Soil Science*. **122**. 350-359.
- Kovács, B. – Prokisch, J. – Győri, Z. – Balla Kovács, A. – Palencsár, A.J.* (2000): Studies on soil sample preparation for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry analysis. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. **31**. 1949-1963.
- Krishnamurty, V.K. – Shpirte, E. – Reddy, M.M.* (1976): Trace metal extraction of soils and sediments by nitric acid - hydrogen peroxide. *Atomic Absorption Newsletter*. **15**:68-70.
- Kumpiene, J. – Giagnoni, L. – Marschner, B. – Denys, S. – Mench, M. – Adriaensen, K. – Vangronsveld, J. – Puschenreiter, M. – Renella, G.* (2017): Assessment of Methods for Determining Bioavailability of Trace Elements in Soils: A Review. *Pedosphere*. **27**. (3) 389-406.
- Laing, G.D.* (2010): Analysis and Fractionation of Trace Elements in Soils. In: Hooda, P.S. (ed): *Trace Elements in Soils*. Blackwell Publishing Ltd. pp. 53-80.
- Lakanen, E. – Erviö, R.* (1971): A comparison of eight extractants for the determination of plant available microelements in soils. *Acta Agralia Fennica*. **123**. 223-232.
- Lehoczky, É. – Marth, P. – Szabados, I. – Szomolányi, Á.* (1998): Effect of liming on the heavy metal uptake by lettuce. *Agrokémia és Talajtan*. **47**. (1-4) 229-234.
- Lisk, D.J.* (1972): Trace metals in soils, plants and animals. *Advances in Agronomy*. **24**. 267-325.
- Lock, K. – Waegeneers, N. – Smolders, E. – Criel, P. – Van Eeckhout, H. – Janssen, C. R.* (2006): Effect of leaching and aging on the bioavailability of lead to the springtail *Folsomia candida*. *Environ. Toxicol. Chem.* **25(8)** 2006-2010.
- Lu, A. – Zhang, S. – Qin, X. – Wu, W. – Liu, H.* (2009): Aging effect on the mobility and bioavailability of copper in soil. *Journal of Environmental Sciences*. **21**. (2) 173-178.
- Ma, Y.B. – Lombi, E. – McLaughlin, M.J. – Oliver, I.W. – Nolan, A.L. – Oorts, K. – Smolders, E.* (2013): Aging of nickel added to soils as predicted by soil pH and time. *Chemosphere*. **92**. (8) 962-968.
- Mészáros, Á. – Haszpra, L. – Frienland, A.J. – Lásztity, A. – Horváth, Zs.* (1988): Az ólom és a kadmium légköri ülepedése Magyarországon. *Időjárás*, **92**: 134-139.

- MSZ 21470-50 (2006). Környezetvédelmi talajvizsgálatok. Az összes és oldható toxikus elem, nehézfém és Cr (VI) tartalmának meghatározása. Magyar Szabványügyi Testület. Budapest. 33.
- Mortvedt, J.J. (1991): Micronutrients in agriculture, 2nd Edition. SSSA Book Series No. 4. Madison, Wisc., USA.
- Németh, T. – Szabó, J. – Pásztor, L. – Bakacsi, Zs. – Ódor, L. – Horváth, I. – Fügedi, U. – Marth, P. – Szalai, L. (1997): A magyarországi talajok alapterheltségi szintjének leírása. Zárójelentés. KTM - (KEV-2631/96) Projekt. MTA TAKI-MÁFI-BFNTÁ, Budapest.
- Opitz, K. (1907): Vergleichende Untersuchungen über die Ergebnisse von chemischen Bodenanalysen und Vegetationsversuchen. Landw. Jb. 36:909-992.
- Pais, I. (1991): Criteria of essentiality, beneficiality and toxicity. What is too little and too much? In: Pais, I. (ed). Proc. Int. Symp. „Cycling of nutritive elements in geo- and biosphere”. HAS – University of Horticulture and Food Industry, Budapest, Hungary.
- Palmer, C.D. – Puls, R.W. (1994): Natural Attenuation of Hexavalent Chromium in Groundwater and Soils. EPA Ground Water Issue. US EPA /540/5-94/505. pp 1-12.
- Pavličková, J. – Zbiral, J. – Čížárová, E. – Kubáň, V. (2003): Comparison of *aqua regia* and HNO₃-H₂O₂ procedures for extraction of Tl and some other elements from soils. Analytical and Bioanalytical Chemistry. 376(1):118–125.
- Prokisch, J., (2010): Vagyát, mérég! Az öt legveszélyesebb mérgező fém a környezetünkben: arzén, ólom, higany, kadmium és króm(VI). Dr. Aliment Kft., Debrecen
- Reimann, C. – Fabian, K. – Birke, M. – Demetriades, A. – Matschullat, J. – Schoeters I. – The GEMAS Project Team (2018): The GEMAS periodic table of agricultural soil in Europe. The Geological Surveys of Soils in Europe – European Association of Metals / EUMETAUX. <http://gemas.geolba.ac.at/>. June 22, 2018.
- Rékási, M. – Filep, T., (2006): Effect of microelement loads on the element fractions of soil and plant uptake. Agrokémia és Talajtan **55**. 213-222.
- Rosenfels, R.S. – Crafts, A.S. (1939): Arsenic fixation in relation to the sterilization of soils with sodium arsenite. Hilgardia, **12**:201-223.
- Schacklette, H.T. – Boerngen, J.G. (1984): Element concentrations in soils and other surficial materials of the conterminous United States. US Geological Survey Professional Papers 1270. US Dept. Interior. 63 p.

- Sillanpää, M.* (1982): Micronutrients and the Nutrient Status of Soils: a Global Study. FAO Soils Bulletin. No. 48. Rome.
- Sillanpää, M. – Jansson, H.* (1992): Status of cadmium, lead, cobalt and selenium in soils and plants of thirty countries. FAO Soils Bulletin. No. 65. Rome.
- Sváb, J.* (1981): Biometriai módszerek a kutatásban. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest.
- Szabó, A. – Pokovai, K. – Rékási, M. – Csathó, P. – Kádár, I. – Lehoczky, É.* (2015): Changes in soluble element contents in heavy metal loading field trial set up on a calcareous chernozem soil. Proceedings of the 21st International Symposium on Analytical and Environmental Problems. University of Szeged, Department of Inorganic and Analytical Chemistry. 72-75.
- Szabó, A. – Pokovai, K. – Ragályi, P. – Rékási, M. – Sándor, R. – Bernhardt, B. – Koncz, J. – Kremper, R. – Csathó, P.* (2019a): Nehézfém- és egyéb toxikus mikroelem-terhelés tartamhatása a talajból mért visszanyerési százalékok alakulására, szabadföldi kísérletben. *Agrokémia és Talajtan*, 68(2): 293-314.
- Szabó, A. – Pokovai, K. – Ragályi, P. – Rékási, M. – Sándor, R. – Bernhardt, B. – Koncz, J. – Krepper, R. – Csathó, P.* (2019b): Nehézfém- és egyéb toxikus mikroelem-terhelés tartamhatása a főtermés mennyiségére szabadföldi kísérletben. *Agrokémia és Talajtan*, 68(2): 259-278.
- Széles, É. – Kovács, B. – Prokisch, J. – Győri, Z.* (2006): Szelén-speciációs vizsgálatok talajmintákból ionkromatográffal összekapcsolt induktív csatolású plazmatömegspektrométer (IC-ICP-MS) alkalmazásával. *Agrártudományi közlemények/Acta Agraria Debreceniensis*. 23.106–111.
- Szűcs, L.* (1965): A mészlepedékes csernozjomok osztályozásának továbbfejlesztése és alkalmazása. *Agrokémia és Talajtan*. 14. 153–170.
- Tessier, A. – Campbell, P.G.C.* (1988): Partitioning of trace metals in sediments. In: Kramer, J.R. Allen, H.E. (eds): *Metal Speciation: Theory, Analysis and Application*. Lewis Publisher, Chelsea, MI. 183–199.
- Thornton, I.* (1995): *Metals in the Global Environment: Facts and Misconceptions*. Ottawa, International Council on Metals and the Environment.
- Tóth, E.A. – Kalocsai, R. – Dorka-Vona, V. – Giczi, Zs.* (2018): Az esszenciális mikroelemek szerepe a növények élettani folyamataiban. *Szemle. Acta Agronomica Óváriensis*, 59 (2): 126-150.

West, T.S. (1981): Soil as a source of trace elements; Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B. 294:19–30.

Zeremski-Škorić, T. – Sekulić, J. – Ralev, J. – Kastori, R. (2006): Comparison of aqua regia and HNO₃-H₂O₂ procedures for extraction of trace elements from chernozem soils. In: (Eds.: Szilágyi, M. – Szentmihályi, K.) . Proc. Int. Symp. “Trace elements in the food chain”. Hungarian Academy of Sciences. Budapest, Hungary. 97-101.

10/2000. (VI. 2.) KöM-EüM-FVM-KHVM együttes rendelet a felszín alatti víz és a földtani közeg minőségi védelméhez szükséges határértékekről.

A szerző levélcíme – Address of the author:

SZABÓ ANITA

ATK Talajtani és Agrokémiai Intézet

H-1022 Budapest, Herman O. út. 15.

E-mail: szabo.anita@agrar.mta.hu