

Szakmai beszámoló

1. Célkitűzések, indoklás

1.1. A kutatás célja (a munkaterv és a tartalmi összefoglaló alapján):

A talajban, a mocsári és a tavi környezetben felhalmozódott szerves anyag (OM) megismerése, frakcióinak kvantitatív izolálása, az egyes frakciók geokémiai jellemzése. Új izolálási és geokémiai vizsgálati eljárások kifejlesztése, ismert módszerek szükség szerinti módosítása. A (1.) biopolimerek humin anyaggá történő átalakulásának, (2.) környezeti állapot alakításában meghatározó szerepet játszó legstabilabb OM frakció (ROM) és (3.) az OM biológiai prekursoráról és diagenetikus átalakulásáról információt szolgáltatató biomarkereket tartalmazó lipid frakció részletes vizsgálata. Az OM összetétele és a felhalmozódási környezet jellemzői, a vegetáció, talajhasználat változása közötti összefüggések elemzése.

1.2. A témaválasztás indoklása: A szerves geokémia a 20. század második felében csaknem kizárólag az üledékes kőzetek szerves anyagát, mint a fosszilis energiahordozók lehetséges forrását vizsgálta. A 90-es évek végétől a környezeti problémák egyre sürgetőbbé váló megoldása a szerves geokémikusok figyelmét az ember közvetlenebb környezetében - a felszínen és felszín közelben, a talajban, a tavi, mocsári, lápi környezetben - előforduló OM-re irányította. A nagyobb figyelmet ennek az OM-nek a jelentős tömege és a globális szén-ciklusban, különösen a szén-dioxid kibocsátásában és elnyelésében, valamint a különböző szennyező anyagok mobilitásának szabályozásában játszott szerepe indokolta.

1.3. A módszertani fejlesztések indoklása: Az üledékes OM vizsgálatára kidolgozott módszerek nem alkalmazhatók változtatás nélkül a talajban és a recens üledékekben előforduló, az evolúció jóval korábbi fázisában lévő OM-re. Az üledékes kőzetek szerves anyaga, bár molekuláris szinten heterogén, makroszinten közel homogénnek tekinthető, már megtörtént a biológiai anyag átalakulása geológiai szerves anyaggá. Ezzel szemben a talaj és a fiatal üledékek különösen heterogén szerves anyaga a bio- és geopolimerek széles spektrumát tartalmazza. A növényi, a bakteriális és a gomba eredetű biopolimerek és ezeknek különböző mértékig degradálódott maradványai mellett, jelen vannak a képződő geopolimer különböző polimerizációs fokú változatai, valamint az égési folyamatokból származó black carbon (BC) és esetenként allochton kerogén is.

2. A projekt keretében végzett munka

2.1. Módszertani fejlesztések

A heterogén OM individuális komponenseinek izolálása nehéz feladat és általában nem is szükséges, célszerűbb a jellegzetes csoportok elválasztására (2.1.1), vagy az eredetükben és stabilitásukban különböző csoportok részarányának becslésére (2.1.2) alkalmas módszerek kifejlesztése. Az előbbi módszer ugyan rendkívül időigényes, de módot ad az izolált frakciók részletes vizsgálatára. Az utóbbi viszont gyors sorozatvizsgálatokra is alkalmas kísérleti és matematikai eljárás.

2.1.1. Kémiai izolálás

Az agrár kutatásokban és a szerves geokémiában évtizedek óta használt, az egyes csoportok különböző oldhatóságán alapuló módszerek kombinálásával az OM három fő frakcióra különíthető el: a vízben oldódó fulvin-és huminsavak, a szerves oldószerekben oldódó lipid frakció és a nem oldódó, rezisztens ROM (Refractory, non-hydrolyzable, macromolecular Organic Matter) frakció. A szakirodalomban fellelhető munkák zöme az egyik frakció izolálásáról és annak részletes vizsgálatáról számol be, a másik két frakciót általában nem izolálja. A jelen kutatás keretében a szakirodalomban (pl. Poirier et al; 2003; Quéna et al., 2005; Song et al, 2002) fellelhető módszerek felhasználásával olyan izolálási eljárást dolgoztunk ki, amely nemcsak a három frakció kvantitatív elválasztását, hanem a molekuláris és makroszinten is heterogén ROM frakció további bontását is lehetővé tette (Hetényi et al., 2006). Mivel az izolálás rendkívül időigényes folyamat, mindhárom fő frakció részletes geokémiai vizsgálatát a kutatás 4 éves időtartamán belül nem tervezhettük, ezért a mezőgazdasági jelentősége miatt az elmúlt évtizedekben alaposan tanulmányozott fulvin- és huminsavnak csak a részarányát határoztuk meg, vizsgálatától eltekintettünk.

Részletesen vizsgáltuk a részarányában ugyan jelentéktelen, de az OM forrásául szolgáló biomassza összetételéről makro és molekuláris szinten egyaránt lényeges információt szolgáltatató lipid frakciót. Az aszfaltének+gyanták, az aromás és nem-aromás szénhidrogének kvantitatív elválasztása után, meghatároztuk a nem-aromás szénhidrogének összetételét. Az ezekből az adatokból kiszámított, a szerves geokémiában korábban szokásos és a tavi üledékekre újabban kidolgozott (Ficken et al., 2000) mutatókat felhasználva valószínűsítettük az OM biológiai prekursor anyagait (Hetényi et al., 2006; Hetényi et al., 2009).

Nagy figyelmet fordítottunk a korábban csak korlátozottan vizsgált, környezeti hatásában különösen jelentős, nagy stabilitású ROM frakció elemzésére. Az ROM frakció hozzájárulása a talaj és a recens üledékek szerves anyagához tág határok között változik. Példaként a mocsári környezetből származó minta vizsgálati eredményeit említtem (Hetényi et al, 2006): a minta szerves szén tartalmának jelentős része (30 %) ROM formájában volt jelen. Az ROM

alkotórészei geokémiai megközelítésben alapvetően két fő csoportba sorolhatók: termikusan változatlan OM (a biopolimerek nagy stabilitású maradványai és az éretlen humin anyag) és termikusan átalakult OM (kerogén és BC). A különböző vizsgálataink egybehangzó eredményei alapján, a minta ROM frakcióját kb. fele-fele arányban humin anyag és BC alkotta, a növényi maradványok hozzájárulása jelentéktelen volt, kerogén jelenléte nem igazolható. A környezeti szempontból kiemelkedő fontosságú BC részarányát az ROM frakción belül, a Rock-Eval pirolízis görbe matematikai értékelésével és a frakció kémiai izolálásával egyaránt bizonyítottuk. A két alapvetően különböző módon meghatározott érték jó egyezésén alapuló, a BC részarányának Rock-Eval pirolízissel történő becslésére tett javaslatunkat elfogadva, Poot et al., (2009) a módszert továbbfejlesztették. A viszonylag jelentős mennyiségű izolátum lehetővé tette, a morfológiailag, eredetében és stabilitásában különböző mindkét BC-fázis jelenlétének kimutatását.

A tavi környezetben előforduló OM frakcionálását és a frakciók vizsgálatát a Balaton késő-Pleisztocén-Holocén üledéksorából választott, jellegzetes környezeti változásokat reprezentáló öt db mintáján végeztük/végezzük. Az eredmények egy részét 2009-ben feldolgoztuk, a vonatkozó publikációt (1. sz. melléklet: Hetényi et al. 2009) benyújtottuk, jelenleg elbírálás alatt van. A további izolálási munkák diplomamunkák, szakdolgozatok keretében készülnek, befejezésük 2010 első félévében várható.

2.1.2. A Rock-Eval pirolízis új felhasználási lehetőségei

Megfelelő kísérleti körülmények között végzett Rock-Eval pirolízissel nemcsak a klasszikus szerves geokémiai alapadatok (Espitalié et al., 1986; Lafarque et al., 1998) határozhatók meg rövid idő (1-2 óra alatt), hanem a közben felvett pirogram matematikai bontásával (dekonvolúciójával) további lényeges információhoz juthatunk (Disnar et al., 2003; Hetényi et al., 2005; 2006, 2007; Sebag et al., 2006). Kísérlet-sorozatokot végeztünk a matematikai értékelésre is alkalmas pirogram felvételéhez szükséges kísérleti körülmények megállapítására (Hetényi et al., 2005; Hetényi and Nyilas, 2007). A RE6-típusú pirolizátorra vonatkozóan publikált kísérleti feltételeket (Disnar et al, 2003) az általunk használt Oil Show típusú készülékre alkalmazva, szükség szerint módosítottuk. Magyarországi talajmintákon végzett méréseink eredményei jó egyezést mutattak az említett szerzők által, azonos éghajlaton képződött hasonló talajtípusokra, közölt adatokkal. Módosítottuk a görbék matematikai értékelésére Sebag et al (2006) által javasolt módszert (Nyilas et al., 2008). A pirogramok matematikai bontásával jó közelítéssel becsülhető az OM-t alkotó termikusan labilis és stabil biopolimerek, a humin anyag és a nagy stabilitású OM (ROM) részaránya. A BC frakció részarányára a pirogram matematikai bontásával meghatározott és a kémiai

izolálással mért értékek jó egyezése lehetőséget ad arra, hogy az idő- és vegyszer igényes módszert egy gyors sorozatvizsgálatokra is alkalmas eljárással váltsuk ki. A biopolimerek huminanyaggá történő transzformációjának kvantitatív jellemzését nemcsak a pirogram matematikai bontásával, hanem közvetlen méréssel is elvégeztük, a két módszer eredményei jól korrelálnak egymással (Hetényi et al., 2005). Paleotalaj monoliton bizonyítottuk, hogy a Rock-Eval pirolízis eredmények alkalmasak a talajtani és üledékföldtani módszerekkel megállapítható eseményeken belül további epizódok, a genetikai szinteken belül kisebb események elkülönítésére (Nyilas and Imre, 2008).

2.2. A módszerek tesztelése különböző környezetekből származó mintákon, felhasználása a környezeti változások nyomon követésére.

3. Eltérések a munka- és a költségtervtől

A résztvevők **személye**: nem történt változás

A **munkaterv**: a tervezettnél jóval több feladatot sikerült megoldani, ezek a következők:

Módszertan.

-a biopolimerek huminanyaggá történő transzformációjának kvantitatív jellemzése közvetlen méréssel.

- a BC frakció részarányának meghatározása a pirogram matematikai értékelésével

Az izolált frakciók részletes vizsgálata

- a morfológiailag, eredetében és stabilitásában különböző két BC-fázis egymás melletti jelenlétének kimutatása

A módszerek alkalmazása

-szikes talajokra (Bozsó et al, 2008, 2009).

- környezeti változások nyomon követésére (az éghajlat, a vízmélység és trofitás változásainak hatása (Hetényi et al, 2009)).

- a genetikai szinteken belül kisebb események elkülönítésére (Nyilas and Imre, 2008).

Költségterv: a megnövelt feladatok, a jelentősen több kísérleti munka a költségterven belül a vegyszerek beszerzése, műszerjavítások javára történt átcsoportosítást tettek szükségessé. A személyi juttatások egy részét (konferencia napidíj) átcsoportosítva, a minták tárolására szükséges hűtőládát vásároltunk. A Rock-Eval pirolizátor működéséhez szükséges tönkrement kompresszort pótoltuk. A tervezetthez képest lényegesen több, a laboratóriumi munkához szükséges anyag beszerzése indokolja a „3.3 Egyéb költség” rovatból a „3.2. Készletbeszerzés” rovatba történt átcsoportosítást.

A hivatkozott publikációk jegyzéke

- Bozsó, G., Nyilas, T., Hetényi, M., Pál-Molnár, E., 2009. Accumulation and distribution of organic matter in salt-affected lacustrine sediments at the Fehér-lake, Szeged, Hungary. Abstract volume of the 24th International Meeting on Organic Geochemistry 2009.
- Disnar, J.R., Guillet, B., Keravis, D., Di-Giovanni, C., Sebag, D., 2003. Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitations. *Organic Geochemistry* 34, 327-343.
- Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., 1986. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. *Revue de L'Institut Français du Pétrole* 40/5, Editions Technip, Paris, p. 563-784.
- Ficken, K.J., Li, B., Swain, D.L., Eglinton, G., 2000. An n-alkane proxy for sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry* 31, 745-749.
- Hetényi, M., Nyilas, T., M.Tóth, T., 2005. Stepwise Rock-Eval pyrolysis as a tool for typing heterogeneous organic matter in soils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 74, 45-54.
- Hetényi, M., Nyilas, T., Sajgó, Cs., Brukner-Wein, A., 2006. Heterogeneous organic matter from the surface horizon of a temperate-zone marsh. *Organic Geochemistry* 37, 1931-1942.
- Hetényi, M., Nyilas, T., Sajgó, Cs. (2007): Distribution pattern of organic fractions isolated from soils of different topography. The 23rd International Meeting on Organic Geochemistry, Torquay, England, 9th-14th September 2007, Book of Abstract, 963-964.
- Hetényi, M., Nyilas, T., Sajgó, Cs., Futó, I., 2009. Late Pleistocene-Holocene environmental changes recorded by organic geochemical proxies (Lake Balaton, Hungary). Abstract volume of the 24th International Meeting on Organic Geochemistry 2009.
- Lafarque, E., Espitalié, J., Marquis, F., Pillot, D., 1998. Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production and soil contamination studies. *Revue de L'Institut Français du Pétrole* 53/4, 421-437 Editions Technip, Paris.
- Nyilas, T., M.Tóth, T., Hetényi, M. (2008). Quantification of soil organic matter degradation by Rock-Eval pyrolysis. *Cereal Research Communications* 36, Suppl., 2007-2010.
- Poirier, N., Derenne, S., Balesdent, J., Mariotti, A., Massiot, D., Largeau, C., 2003. Isolation and analysis of the non-hydrolysable fraction of a forest soil and an arable soil (Lacadée, south-west France) *European Journal of Soil Science* 54, 243-255.
- Poirier, N., Derenne, S., Balesdent, J., Mariotti, A., Massiot, D., Largeau, C., 2003. Isolation and analysis of the non-hydrolysable fraction of a forest soil and an arable soil (Lacadée, south-west France) *European Journal of Soil Science* 54, 243-255.
- Poot, A., Quik, J.T.K., Veld, H., Koelmans, A.A., 2009. Quantification methods of Black Carbon: Comparison of Rock-Eval analysis with traditional methods. *Journal of Chromatography A* 1216, 613-622.
- Quénéa, K., Derenne, S., Largeau, C., Rumpel, C., Mariotti, A., 2005. Spectroscopic and pyrolytic features and abundance of the macromolecular refractory fraction in a sandy acid forest soil (Landes de Gascogne, France). *Organic Geochemistry* 36, 349-362.
- Sebag, D., Disnar, J.R., Guillet, B., Di Giovanni, C., Verrecchia, E.P., Durand, A., 2005. Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by 'Rock-Eval pyrolysis': bulk characterization and quantification of degradation. *European Journal of Soil Science* 57, 344-355.
- Song, J., Peng, P., Huang, W., 2002. Black carbon and kerogen in soils and sediments. 1. Quantification and characterization. *Environmental Science and Technology* 36, 3960-3967.

1. sz. melléklet

A „KÖZLEMÉNYEK” KÖZÖTT NEM SZEREPLŐ MUNKÁK

Benyújtott közlemények elbírálás alatt (OTKA-támogatás feltüntetve)

1. Hetényi, M., Nyilas, T., Sajgó Cs. Organic geochemical evidence of late Pleistocene-Holocene environmental changes in the Lake Balaton region (Hungary). Organic Geochemistry
2. Bozsó, G., Nyilas, T., Hetényi, M., Pál-Molnár, E. Accumulation and distribution of organic matter in sediments of salt-affected shallow lakes at Szeged, Hungary. Organic Geochemistry.

Akadémiai székfoglaló előadás:

Hetényi Magdolna: Heterogén szerves anyag a talajban és a recens üledékekben. (Egy új irányzat a szerves geokémiai kutatásokban.) 2008. 03 18

PhD-értekezés, szakdolgozat, diplomamunka (OTKA-támogatás feltüntetve)

PhD értekezés:

1. Nyilas Tünde: Talajok szerves anyagának jellemzése Rock-Eval pirolízis vizsgálatok eredményei alapján.
Témavezető: Hetényi Magdolna
Védés: 2009. nov. 2.
2. Bozsó Gábor: Szikes tavi üledékek komplex környezet-geokémiai vizsgálatának eredményei
Témavezető: Pál-Molnár Elemér és Hetényi Magdolna
Az értekezés írása jelenleg folyamatban.
Várható befejezés: a tanév végén (2010 június)

Szakdolgozat, diplomamunka (elkészült: 2 db, ebben a tanévben készül: 5db):

1. Nyilas Tünde. SZIE Mezőgazdaság- és Környezettudományi Kar Környezettudományi Kar Talajtani és Agrokémiai Tsz. Gödöllő, 2008.
2. Bálint Johanna. SZTE Környezettan BSc, Szeged, 2009.
- 3.-7. A 2009/2010 tanévben készül (SZTE) 4 db diplomamunka (geográfus szak geológiai szakirányú 5 éves képzés) és 1 db szakdolgozat (Környezettan BSc).