

XI. Erdélyi Tudományos Diákköri Konferencia

BABE -BOLYAI TUDOMÁNYEGYETEM, BIOLÓGIA-GEOLÓGIA KAR,
BIOLÓGIA SZAK

MTA BALATONI LIMNOLÓGIAI KUTATÓINTÉZET

Huminanyagok fotolitikus bomlásának vizsgálata vízi környezetben

Készítette:

KERESZTES ZSOLT GYULA, BABE -BOLYAI TUDOMÁNYEGYETEM,
BIOLÓGIA-GEOLÓGIA KAR, BIOLÓGIA SZAK, KOLOZSVÁR

TÉMAVEZET K:

DR. V.-BALOGH KATALIN, TUDOMÁNYOS F MUNKATÁRS, MTA BALATONI
LIMNOLÓGIAI KUTATÓINTÉZET, TIHANY

DR. FODORPATAKI LÁSZLÓ, DOCENS, BABE -BOLYAI TUDOMÁNYEGYETEM,
BIOLÓGIA-GEOLÓGIA KAR, KÍSÉRLETI BIOLÓGIA TANSZÉK

Kolozsvár 2008

Tartalomjegyzék

Bevezetés	3
Irodalmi összefoglaló	4
Felszíni vizek szerves anyagai	4
Szerves (humín) anyagok általános jellemzése, képződési és lebomlási folyamatai ..	5
Oldott szerves (humín) anyagok ökológiai szerepe.....	7
Fotolízis során képződött termékek szerepe.....	7
Komplekképzés, kelátképzés, adszorpció, precipitáció	7
Vízi fényklímára gyakorolt hatás	8
Mikrobiális hasznosíthatóság, szénforgalomban betöltött szerep	8
Problémafelvetés	9
Célkitűzés.....	9
Anyag és módszer	9
Vízmintavétel	9
Fotolízis kísérleti körülményei.....	10
Műszeres mérések, meghatározások.....	11
Szerves szén analízis.....	11
Humínanyagok izolálása.....	12
Az FDOC koncentrációjának és bomlási sebességének meghatározása	13
Spektrofotometriás mérés.....	13
Fluoreszcens spektrofotometriás mérés	14
Epifluoreszcens mikroszkópos meghatározás.....	14
Eredmények és értékelésük.....	15
Színintenzitás változás a fotolízis során	15
Fluoreszcens spektrumok változása fotolízis során.....	17
A fotolitikusan bontható DOC mennyisége és a bomlás sebessége	22
Az oldott szerves anyagok összetételének változása fotolízis során	25
Bakteriális bontás	26
Következtetések	27
Eredmények összefoglalása	28
További cél.....	29
Köszönetnyilvánítás	29
Irodalomjegyzék.....	29
Függelék.....	34

Bevezetés

A felszíni vizekben, így a Balatonban is, a szerves anyagok mennyisége alapvetően jellemző a vízminőségre. Tavakban a szerves szén két jól elkülöníthető forrásból származik, magában a tavban zajló elsődleges termelésből (autochton) és a szárazföldi vízből (allochton). Az oldott szerves szén (DOC) fizikai, kémiai és biológiai folyamatok széles spektrumára van hatással. Az oldott szerves anyagok fényabszorpciója erősen befolyásolja a fotoszintetikusan aktív sugárzás és az ultraviolet sugárzás lehatolását a vízoszlopban (*Morris et al., 1995*), erőteljesen abszorbeálják a rövidebb hullámhosszú fényt, így megváltoztatják a vízi fényklímát (*Kirk, 1976; Bricaud et al., 1981*), de hatással vannak a tavak hőháztartására is (*Snucins & Gunn, 2000*). A DOC kölcsönhatásba lép az oldott tápelemekkel és fémekkel, ezáltal hat az azok koncentrációjára és biológiai hozzáférhetőségére (*Perdue 1998, Shaw et al., 2000*). A DOC főként savas vegyületekből áll, ezért hat a tavak pH-jára és savanyú vizekben pufferként szolgál (*Driscoll et al., 1994*).

A Balatonba befolyó vizek útján jutó oldott szerves szén legnagyobb hányadát a Zala folyó szállítja (*V.-Balogh et al., 2007*), melyben a huminanyagok részeseződése nagy, akár 75% (*V.-Balogh et al., 2003*). Ezek az anyagok adszorpció, mikrobiális és fotolitikus folyamatokkal bomlanak. A fotolízis során UV-sugárzást elnyelni képes anyagok bomlanak el, aminek következtében megváltozik a vízoszlop fényáteresztő képessége. Ez a folyamat jelentősebb az UV-B (280-320 nm) hullámhossz tartományban, mely a legnagyobb károkat okozhatja a biológiai rendszerekben (*Karentz et al., 1994*). Az ózonréteg vékonyodásával a Földet érő UV-B sugárzás nő, ezért ez a káros hatás fokozódhat. A fotolízis növeli a biológiailag felhasználható anyagok mennyiségét (*Strome & Miller, 1978*). Ugyanakkor az oldott szerves anyagokból a fotolízis hatására reaktív oxigénformák (O_2^- , H_2O_2) keletkezhetnek, melyek közvetlenül (membránok károsításával) vagy közvetve (fémek redox állapotának megváltoztatása révén) (*Cooper et al., 1989*) károsan befolyásolhatják az élő rendszereket.

2007 nyarán lehetőséget volt kapni a Magyar Tudományos Akadémia Balatoni Limnológiai Intézetében (Tihany) folyó kísérletsorozatba, melynek célja a huminanyagok fotolízisének a megismerése volt. Az intézetben önálló laboratóriumi

munkát, m szeres méréseket és adatfeldolgozást folytattam. A kísérlet el zményeit, lefolyását és eredményeit e dolgozatban szeretném bemutatni.

Irodalmi összefoglaló

Felszíni vizek szerves anyagai

A felszíni vizekben, így a Balatonban is a szerves anyagok eredetük szerint két különböz forrásból származnak: a rendszeren belül zajló els dleges termelésb l (autochton) és a vízgy jt r l származó szárazföldi szerves anyag terhelésb l (allochton). A Balaton allochton szerves anyagainak legnagyobb része a Kis-Balatonból származik. A Kis-Balaton két mesterséges édesvíz tóból és mocsarakból áll, melyek a Zala-folyó deltájában helyezkednek el. Azért hozták ezeket létre, hogy el segítsék a Balatonba öml vizek szennyez désének természetes sz részét. A mocsarakban és a kiterjedt nádasokban zajló bomlási folyamatok során képz dött huminanyagok, kimosódva barnás színez dést kölcsönöznek a Zala vizének, mely ezeket a Balatonba szállítja. Mivel a szerves anyagok f épít eleme a szén, ez alkalmassá teszi ezeket a szén általi jellemzésükre, ezért továbbiakban a szerves anyagok mennyiségét a szerves vegyületben található szén mennyiségével adjuk meg.

A vízi szerves anyagokat csoportosíthatjuk vízben való oldhatóságuk szerint. Lehetnek oldhatatlan részecskék formájában, ezeket partikulált oldott szerves szénnek (POC) nevezzük, továbbá oldott formában, mikor oldott szerves szénnek (DOC) nevezzük ket. A POC áll az élettelen detrituszból, mely általában nagyobb részét alkotja a POC-nak, mint az él szerves anyag, amit a vízben lév mikroorganizmusok (pl. algák) teste alkot. Vízi környezetben a DOC koncentráció mennyisége $<5 \text{ mg l}^{-1}$ -t l (tengerek) 30 mg l^{-1} -ig változhat (színes víz tavak), mocsarakban több mint 60 mg l^{-1} is lehet (Kortelainen, 1999).

Ha a szerves anyagokat kémiai szempontból csoportosítjuk, akkor a következ kategóriákat különböztethetjük meg:

Nem humin természet DOC, mely alkotásában részt vesznek: szacharidok, fehérjék, peptidek, aminosavak, lipidek, viaszok, gyanták, pigmentek, és egyéb kis molekulatömeg szerves anyagok. Ezek az anyagok általában labilisak, gyorsan és könnyedén lebomlanak a mikroorganizmusok által termelt hidrolitikus enzimek hatására,

gyors "turnover" jellemző rájuk. E jellemzők miatt a felszíni vizekben mennyiségük általában alacsony.

Humin természetanyagok képezik a vízi és szárazföldi szerves anyagok 70-80%-át. A huminanyagok (HS) természetesen előforduló biológiai eredetű szerves vegyületek heterogén csoportját képezik, amelyekre általában jellemző, hogy alifás és aromás monomereket tartalmazó molekulák véletlenszerű összekapcsolódásával jöttek létre, színük a sárgától a feketéig változhat, molekulatömegük nagy (100-1000000 Dalton) és viszonylag nehezen bomlanak le, "turnover"-ük lassú (*Aiken et al.*, 1985).

Szerves (humin) anyagok általános jellemzése, képződési és lebomlási folyamatai

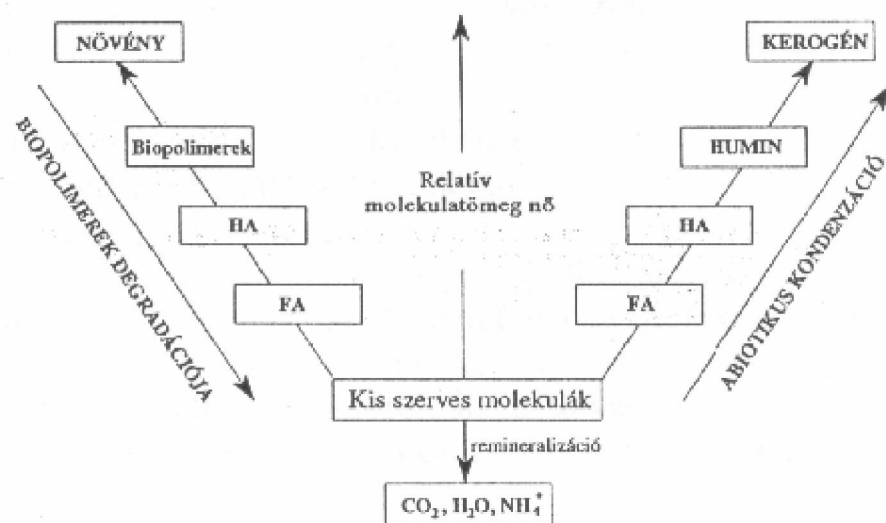
A huminanyagok osztályozása oldhatóságuk alapján történik, 3 formájukat különböztetjük meg:

1. **humin** (Hu): vízben semmilyen pH értéken nem oldódik, nem vesz részt a DOC alkotásában.
2. **huminsavak:** (HA): ezen savas pH tartományban (2-nél kisebb pH-n) nem oldódnak, de e fölötti pH-jú vízben igen.
3. **fulvosavak:** (FA): vízdékonyak minden pH értéken.

Mindhárom vegyületcsoport szerkezete hasonló felépítést mutat, de molekulaméretük, elemi összetételük és funkcionális csoportjaik megkülönböztetik őket, a fulvosavak nagyobb oxigéntartalommal és kisebb széntartalommal rendelkeznek, mint a huminsavak. A fulvosavak képezik a legkisebb méretű vegyületcsoportot, molekulatömegük 800-1000 Dalton között változhat, utánuk következnek a huminsavak 2000-3000 Dalton-os molekulamérettel, a huminok mérettartománya e felett van. Savas jellegüket a szerkezetükben nagy számban előforduló -COOH funkcionális csoport alakítja ki. Elemi összetételük vizsgálata alapján nem megkülönböztethetők, ugyanis ez hasonló mindhárom csoportnál (50% C, 4-5% H, 35-40% O, 0,5-1,5% N, 1% P).

A vízi huminanyagok képződését és lebomlását magyarázó elméletek közül a degradatív és kondenzációs keletkezés érdemel említést, melyek egymással ellentétes humifikációs utat írnak le (**1. ábra**).

A degradatív humifikációs út szerint a huminanyagok prekursorai a perzisztens növényi és mikrobiális biopolimerek, ezen elmélet szerint a humifikáció első lépéseként a nagy molekulatömegű humin képződik, majd ebből a huminsavak és végezetül a legkisebb molekulamérettel rendelkező fulvosavak, ezek képviselik a leghumifikáltabb frakciót. A kondenzációs hipotézis szerint a növényi biopolimerek először kis molekulatömegű molekulákká bomlanak, melyek kondenzációs folyamatok révén véletlenszerűen összekapcsolódva egyre nagyobb méretű molekulákká szerveződnek, ebben az esetben a leghumifikáltabb frakciót az oldhatatlan humin képviseli. Egyetértés van abban, hogy a huminanyagok növényi szövetek bomlása során keletkeznek. Fontos megjegyezni, hogy a két humifikációs utat nem lehet teljesen szétválasztani, a humifikáció mindkét úton végbemehet, akár egyszerre is.



1. ábra A humifikáció mechanizmusának lehetséges útvonalai (Hedges, 1988 nyomán)

Az oldott huminanyagok eliminációját illetően két fiziko-kémiai folyamat ismert: a napfény ultraibolya sugárzásának hatására bekövetkező fotólízis, és a különböző felületekre való kiülepedés, az adszorpció. Ezek mellett különösen nagy szereppel bír a mikrobiális bomlás.

Oldott szerves (humin) anyagok ökológiai szerepe

Fotolízis során képződött termékek szerepe

A Napból érkező ultraibolya (UV) sugárzás (UVR, 280-400 nm; megjegyezzük, hogy a Napból érkező 300 nm alatti sugárzás elhanyagolható) általánosan káros hatással van mind a földi, mind a vízi életközösségekre, ez a károsító hatás pedig fokozódik az ózonréteg vékonyodásával, mivel megemelkedik a nagyobb energiájú és pusztítóbb UV-B (280-320 nm) sugárzás.

A huminanyagok a következő fotokémiai reakciókban vehetnek részt:

- **fotoszenzitizáció:** indirekt fotolízis történik, a fény által gerjesztett huminanyagok átadják a gerjesztési energiát egy akceptor molekulának, amely amúgy nem képes abszorbeálni a gerjesztési sugárzást.



- **fotoinorporáció:** fény által katalizált, töltésátadással járó egyesülési reakció, ez a folyamat olyan anyagok lebomlásához vezethet, melyek nem abszorbeálják közvetlenül a napfényt de alacsony gerjesztési energiával rendelkeznek.

A legtöbb esetben a huminanyagok fotolízise során reaktív oxigénformák keletkeznek. Ilyen reaktánsok a szinglet oxigén $^1\text{O}_2$, a szerves peroxil gyökök RO_2^{\cdot} , a hidroxil gyök HO^{\cdot} , a szuperoxid gyökanion $\text{O}_2^{\cdot-}$ és más azonosítatlan redoxi gyökök, beleértve a gerjesztett és gyök állapotú szerves huminanyagokat (Cooper *et al.*, 1989). A Balaton esetében V.-Balogh kísérletei (2000) igazolták, hogy a H_2O_2 képződés az ultraibolya sugárzás következménye, továbbá azt, hogy a keletkezett H_2O_2 mennyisége függ a sugárzás időtartamától, valamint az oldott szerves anyagok mennyiségétől.

Kompleképzés, kelátképzés, adszorpció, precipitáció

Huminanyagokra általánosan jellemző, hogy különböző lebegő részecskék felületére abszorbeálódnak, amfifil és makromolekulás jellegük miatt, továbbá karbonát és oxihidroxid fém-csapadékokhoz kötődnek. Ha szorbcióba lépnek fémkationokkal, nyomelemekkel, hidrofób szennyezőkkel (pl. növényvédőszerrel), nehézfémekkel csapadékot alkotva kimosódhatnak a víztestből, kivonva ezeket az ökológiai rendszerből (Steinberg & Münster, 1985). Kísérletek igazolták, hogy

humanyagok jelenlétében fokozódik a vasfelvétel, illetve, hogy ez befolyásolja a foszfor felvehet ségét a növények által (*De Haan et al.*,1990). Azáltal, hogy a humanyagok megváltoztatják a foszfor felvehet ségét, befolyásolják a fitoplankton szervezetek abundanciáját, adódóan abból, hogy a foszfor általában limitáló tápelem az algaszaporodás szempontjából. A pH csökkenésével ez a hatás még inkább fokozódik.

Tudomásunk van arról, hogy a Zn, Pb, Hg, Cu és e fémek keverékei humanyagok jelenlétében csökkent toxicitást mutatnak fitoplankton szervezetekre. A humanyagok biológiailag aktív anyagokként m ködnek és kelátképz sajátosságaik révén hozzájárulnak az eutrofizációhoz is (*Prakash et al.*, 1973).

Vízi fényklímára gyakorolt hatás

A humanyagok képesek befolyásolni az algaprodukciót (*Prakash et al.*, 1973) azáltal, hogy megváltoztatják szelektív fényelnyelésüknek köszönhet en a víz alatti fényklímát. Nagy humin tartalmú vizekben a csökkent fotoszintézis és algaprodukció az eufotikus zona csökkenésével magyarázható. A DOC mennyisége határozza meg az UV sugárzás lehatolási mélységét a vízoszlopban (*Lean*, 1998), így a DOC koncentráció csökkenése a fotolízis következtében, megnöveli az UV sugárzás lehatolási mélységét fokozva annak károsító hatását. Az UV sugárzás 1%-os mélysége (az a vízmélység, ahova a bees fény 1%-a még lejut) nagyon tiszta víz tavak esetében egy méternél is nagyobb lehet, míg huminos vizek esetén nem éri el a 25 cm-t (*Kirk*, 1994). Mindezekb l következik, hogy a humanyagok jelenléte a felszíni vizekben óvja az ottani él lényeket az UV sugárzás károsító hatásától.

Mikrobiális hasznosíthatóság, szénforgalomban betöltött szerep

A humanyagok meghatározó szerepet töltenek be a globális szén ciklusban, hisz tárolói mind a felszíni vizek, mind a talajok szerves szénének. Tavak esetében a teljes DOC akár felét is kitehetik a humanyagok. Mennyiségük és min ségi megoszlásuk a különböző felszíni vizekben nagy mértékben különbözhet, <5 mg l⁻¹-t l (tengerek) 30 mg l⁻¹-ig változhat (színes víz tavak), mocsaraknál több mint 60 mg l⁻¹ is lehet (*Kortelainen*, 1999).

A vízoszlopban és az üledékben egyaránt a baktériumok azok, melyek dönt en meghatározzák a DOC degradációját és mineralizációját, szignifikánsan befolyásolhatják

a vízi környezetben a DOC alakulását (Chróst, 1990). A Balatonban a huminsavak mikrobiális bontása hatékonyabb, mint a fulvosavaké (Tóth, 2007). A baktériumok az általuk lebontott oldott szerves anyagok egy részét testükbe építik be, másik hányadát energiaforrássként használják fel, e folyamatok során szignifikánsan befolyásolják a széndioxid atmoszférába kerülését (Del Giorgio & Duarte, 2002).

Problémafelvetés

Fentiekből következik, hogy az oldott szerves anyagok fotokémiai bomlása jelentős mértékben befolyásolja vízi rendszerekben a szénforgalmat. A DOC fotolízisével a Balatonban és az ehhez hasonló tavak vízi életterében hiányosak az ismeretek.

Célkitűzés

Ismereteink vannak a huminanyagok mikrobiális bonthatóságáról, azonban hiányosak voltak az ismeretek ezek fénybontásával kapcsolatban. A miénkhez hasonló kísérletek tudomásunk szerint nem folytak még Magyarországon, sem Romániában.

Ezért célul tűztük ki:

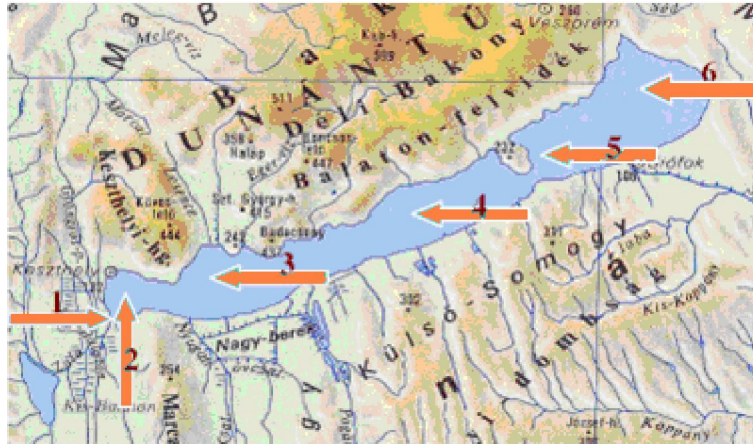
- A fotolitikusan bontható oldott szerves szén (FDOC) mennyiségének a meghatározását a Zala torkolatban és a Balaton különböző medencéiben
- a FDOC bomlási sebességének meghatározását.
- a vízben levő kromofór anyagok mennyiségi dinamikájának vizsgálatát UV sugárzás és látható fény hatására

Anyag és módszer

Vízmintavétel

A kísérlethez felhasznált vízmintákat oszlopmintavevvel gyűjtöttük 2007 július 23-án a Zala folyó torkolatában és a Balaton öt pontján (Keszthelyi-medence, Szigligeti-medence, Szemesi-medence és a Siófoki-medencében két helyen, Tihanynál és Balatonfőzfénél) a tó középvonalában a **1. táblázatban** (lásd függelék) szereplő koordinátákon, illetve a **2. ábrán** feltüntetett pontokon.

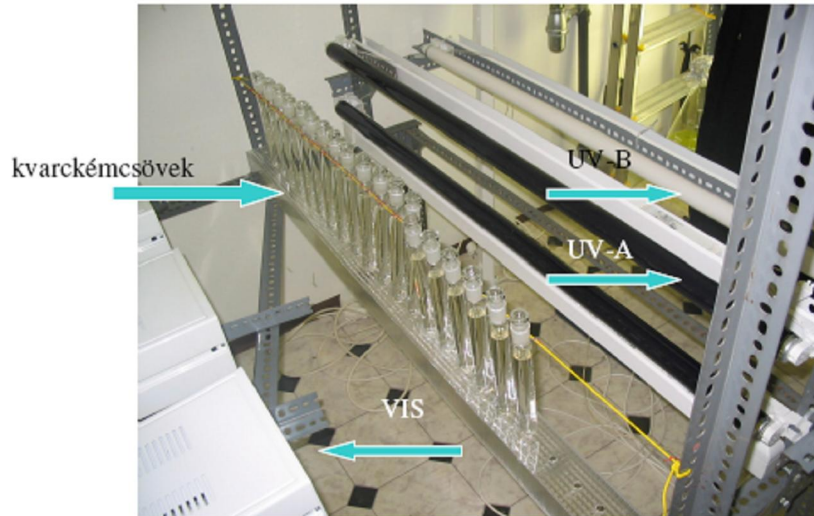
A Balaton jellemző adatait lásd a függelékben, **2. táblázat**.



2. ábra. Mintavételi helyek: 1. Zala torkolat, 2. Keszthelyi-medence, 3. Szigligeti-medence, 4. Szemesi-medence, a Siófoki-medencében 5. Tihany és 6. Balatonfzf (Tóth, 2007)

Fotolízis kísérleti körülményei

A vízmintákat elzetesen 450 °C-on izzított GF-5 üvegszál as filteren (nominális pórusméret 0,45 µm) szrtük, majd ezekb l 280 ml-t - mintavételi helyenként három párhuzamban - kvarc csövekbe (magasság: 35 cm, bels átmér : 3,5 cm) töltöttünk. A csöveket laboratóriumban Nap szimulátort (**3. ábra**) alkalmazva mesterségesen el állított folyamatos sugárzásnak (UV-A, UV-B ill. VIS fénycsövek) tettük ki négy hétig. A Nap szimulátor által kibocsátott sugárzási intenzitások a következők voltak: UV-B: 0, 291 mW cm⁻², UV-A: 0, 403 mW cm⁻², PAR: 695 µmol m⁻² s⁻¹. Ezen intenzitásértékek megfelelnek a nyári napsütéses órák (9-t l 17-ig) átlagértékeinek. A PAR (fotoszintetikus anktív sugárzás) intenzitásának méréséhez LI-COR, az UV sugárzáséhoz VLX 3W típusú radiométereket használtunk. Kontrollként azonos körülményeken sötétben tartott vízminták szolgáltak. A fotolízis légkondicionált klímájú helyiségben folyt, melyben a leveg h mérséklete állandó 26 °C volt.



3. ábra. A kvarccsővekben elhelyezett vízminták a Nap-szimulátorban (Tóth, 2007)

A kísérleti edényekből 1 mintát vettünk a 0., 3., 7., 14., 21. és 28. napon és mértük a DOC koncentrációt, az abszorpciós és fluoreszcens spektrumokat. A mérési adatok minden esetben a három párhuzamos minta átlagát jelentik (\pm SD). Továbbá a kísérlet kezdetén és végén ellenőriztük a baktériumok mennyiségét (a sötét kontrollban is), valamint izoláltuk az oldott huminanyagokat és meghatároztuk a DOC három f. frakciójának (NHS, HA, FA) koncentrációját.

M szerez mérések, meghatározások

Szerves szén analízis

A szerves szén analízishez Elementar High TOC szerves szén analízátort használtunk. Az oldott szerves szén (DOC) analízisét 0,45 μ m pórusméretű 450 °C-on elzetesen kiizzított GF-5 üvegszálal filteren szrt vízmintákkal végeztük. A méréshez a vízminták pH-ját 37 %-os HCl-val 2-re csökkentettük. A mintaadagolás PS 60 E automata mintaadagolóval történt, amely a mérend minta homogenitását beépített mágneses kevervel biztosítja. Ez a minták tartósítása mellett a szerves szén ki zését is szolgálta, melyet a minták keverésével és szell ztetésével is el segítettünk.

Huminanyagok izolálása

A huminanyagok izolálásához XAD kisnyomású folyadék-kromatográfias módszert (Standard Methods, 1995, *Thurmann & Malcolm, 1981*) használtunk, így vált lehetővé azok szerves szénkoncentrációjának meghatározása. Az Amberlite XAD-7 nemionos (20-60 mesh) poliakrilát (akrilsavas észter) gyantát először tisztítottuk, majd öt napon keresztül 0,1 N NaOH oldattal dekantáltuk. Az oldatot naponta cseréltük és a finom gyantaszemcséket a felülúszóval eltávolítottuk. Ezt követően a gyantát Soxhlet-extraktorban tisztítottuk tovább négy napon át, 24 óránként váltakozva metanol és acetonitril alkalmazásával. A tisztított gyantát a felhasználásig metanol alatt tartottuk. Pharmacia C típusú kisnyomású folyadék-kromatográfias oszlopot használtunk. A gyantával töltött oszlopot először 500 ml Milli-Q vízzel, majd ezt követően váltakozva 100-100 ml 0,1 N NaOH és 0,1 N HCl oldattal mostuk, összesen hatszor, ügyelve arra, hogy az utolsó mosás mindig HCl-es legyen. A folyadékot Cole-Parmer Masterflex pumpával közelítően 0,9 ml/perc sebesség mellett áramoltattuk át. 100 ml folyadék 90 perc alatt folyt át, így a vizes mosás 7,5 órát, a NaOH és HCl-es mosás 9 órát vett igénybe. Az utolsó HCl-es mosás után a vízmintákat megelvezően 100 cm³ pH=2-es Milli-Q vizet folyattunk át az oszlopon, kontrollként.

A laboratóriumban előzetesen 450 °C-on izzított GF-5 0,45 µm pórusnagyságú üvegszálás filteren az elemezni kívánt vizet leszűrjük, majd HCl-val a pH-t 2-re csökkentettük. A gyantán átpumpált vízből megkötődnek a huminanyagok, ami szabad szemmel is jól látható, mivel a fehér gyanta sárgára, ill. huminosabb víz esetén barnára színeződik. A folyamat lényege, hogy az alacsony pH-n protonálódott hidrofob savak abszorbeálódnak az XAD gyantával töltött oszlop alsó részén (mivel az áramoltatás alulról felfelé történt). Esetünkben az oszlopon megkötött huminanyagok NaOH-dal történő eluálásától eltekintettünk, mivel a huminanyagok meghatározásához az indirekt módszert választottuk, melynek során a vízben levő humin természetű szén mennyiségét úgy kaptuk meg, hogy az összes DOC koncentrációból kivontuk az XAD gyantán átfolyt, nem huminanyag tartalmú víz szénkoncentrációját ($HS = DOC - NHS$). A huminsavak szeparálásához a GF-5 üvegszálás filteren szűrte vízminták pH-ját 2 alá csökkentettük tömény HCl-val. Ezen az alacsony pH-n a huminsavak oldhatatlanok, kicsapódnak, és szűrőrésszel vagy centrifugálással elválaszthatók. A mintát 2 nap állás után szűrjük GF-5

üvegszálás filteren. Ekkor megkaptuk a szerves anyagok huminsavak nélküli, vagyis fulvosavakból álló részét. A szerves szén méréseknél a huminanyagok és a fulvosavak különbsége pedig a huminsavak mennyiségét adta meg.

Az FDOC koncentrációjának és bomlási sebességének meghatározása

Meghatároztuk a fotolitikusan bomló oldott szerves szén (FDOC) koncentrációt:

$$FDOC = DOC_0 - DOC_t$$

ahol: DOC_0 = kiindulási DOC koncentráció;

DOC_t = DOC koncentráció t inkubációs id után.

Meghatároztuk az FDOC bomlás sebességét exponenciális egyenlettel:

$$FDOC_t = FDOC_0 e^{-kt}$$

ahol: $FDOC_t$ = FDOC koncentráció t inkubációs id után;

$FDOC_0$ = a kísérlet végén meghatározott összes FDOC koncentráció;

k = bomlási koefficiens;

t = id napokban.

Meghatároztuk az FDOC bomlásának felezési idejét ($\ln 2 k^{-1}$).

Spektrofotometriás mérés

Ehhez a vízmintákat cellulóz-acetát membránfilteren (0,45 μm pórusnagyság) szűrjük. A minták pH-ját 8 és 9 közé állítottuk be (pH = 8,25) oly módon, hogy azokhoz 2 térfogat %-os 1 M-os, pH = 8 borát puffert adtunk (50 mM). A borát puffer baktericid hatásánál fogva egyben a minták tartósítását is szolgálta. Az így elkészített vízminták oldott szerves anyagainak fényabszorbanciáját Shimadzu UV-160A spektrofotométerrel mértük, azonosan hígított borátpuffert használva vakmintaként.

Színintenzitás meghatározása

A huminanyagok homogén szerkezetéből adódóan direkt vizsgálatuk nehézkes, ezért a kutatók olyan könnyen mérhető tulajdonságot vizsgálnak, mint a szín. Az ilyen vizsgálatok során az adott vízmintát a lebegő anyagok eltávolítása során hasonlítják valamilyen színskálához. A Hazen módszer a legelterjedtebben alkalmazott limnológiai

standard, melyben az ismeretlen vízminta színét platina vegyületet tartalmazó oldatával hasonlítják össze.

A víz barna színét, melyet az oldott huminanyagok kölcsönöznek a víznek, Pt-egységben (mg Pt l^{-1}) adtuk meg, melyet a 440 nm-en mért abszorbancia értékek alapján számítottunk *Cuthbert és Giorgio* (1992) szerint. Egy Pt-egység 1 mg/l platinát tartalmazó vegyület oldatának színét (fényelnyelését) jelenti. Az alább megadott egyenlet 10 cm-es kivetta hosszúságra érvényes:

$$\text{Szín (Pt, mg l}^{-1}\text{)} = 18,216 A_{440} - 0,209$$

ahol: A_{440} a 440 nm-en mért abszorbancia

Az oldott szerves szén koncentrációja (DOC) jól korrelál a víz színével.

Fluoreszcens spektrofotometriás mérés

Az oldott szerves anyagok fluoreszcens tulajdonságúak. A molekula fluoreszcencia foton emisszió alapon, mely függ a molekula szerkezeti elemeitől (fluoroforok). Az oldott szerves anyagok fluoreszcenciáját fluoreszcens spektrofotometriával tanulmányoztuk. A vízmintákat a fotometriás mérésekkel megegyező módon készítettük el. 1 cm-es kvarc kivetttel dolgoztunk. A vakminta nátriumborát pufferes MiliQ víz volt, melynek fluoreszcencia intenzitása egyébként elhanyagolhatóan kicsi. A mérésekhez Hitachi F-4500 típusú fluoreszcens spektrofotométert alkalmaztunk a következő paraméterek mellett: Ex/Em rés: 2,5nm/5,0nm; szkennelési sebesség: 420 nm/perc; mintavétel intervalluma: 5 nm. Felvettük a gerjesztési (Ex) spektrumokat 425 nm emissziós hullámhossznál. *Coble* (1996) szerint a $\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}}$: 250 nm/435nm-en kapott csúcs „fulvosav” típusú, a 350 nm/415 nm-en kapott csúcs „huminsav típus”-t jelent.

Epifluoreszcens mikroszkópos meghatározás

A bakterioplankton mennyiségét fluoreszcens mikroszkópi technikával vizsgáltuk. Nikon Optiphot II epifluoreszcens mikroszkópot és akridinarranc fluorokromot alkalmaztunk. A vízmintákból 2 ml-t festettünk meg, majd sötétben állni hagytuk 3 percig és szűrjük 0,2 μm (Millipore) fekete polikarbonát filterre (*Hobbie et*

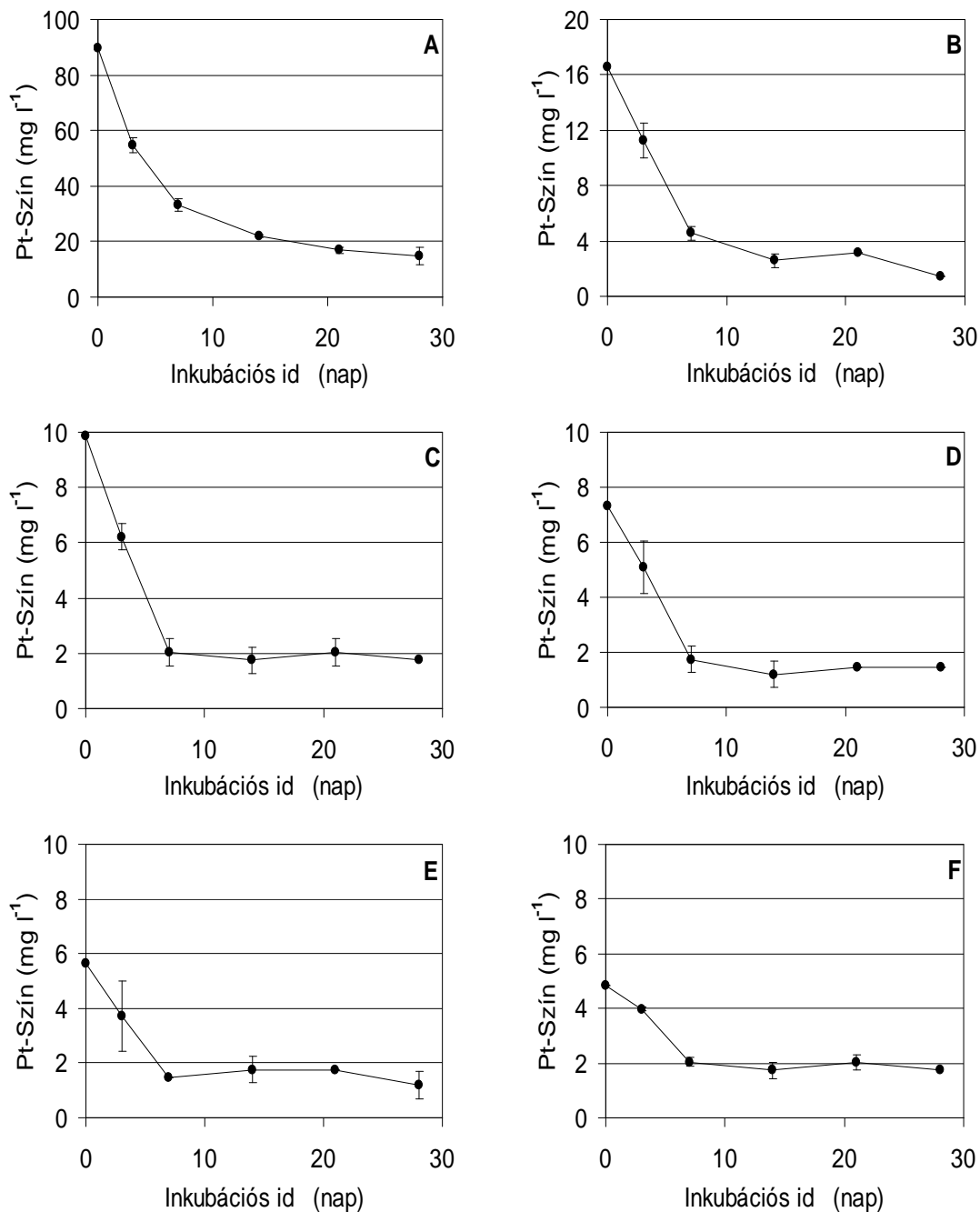
al.,1977). A mikroszkópi látómezőkről digitális fényképeket készítettünk, mintánként 20 látóteret vizsgáltunk.

Eredmények és értékelésük

Színintenzitás változás a fotolízis során

A színintenzitás értéke $<5 \text{ mg Pt l}^{-1}$ -től (nagyon tiszta víz) 300 mg Pt l^{-1} változhat (nagyon színes mocsárvíz). Elzetes mérések alapján elmondható, hogy a Zala vizének színintenzitása 40 mg Pt l^{-1} -től 165 mg Pt l^{-1} -ig, a keszthelyi vízé pedig 14 mg Pt l^{-1} -től 32 mg Pt l^{-1} -ig változhat a meteorológiai és hidrológiai változások hatására (V.-Balogh et al., 2005).

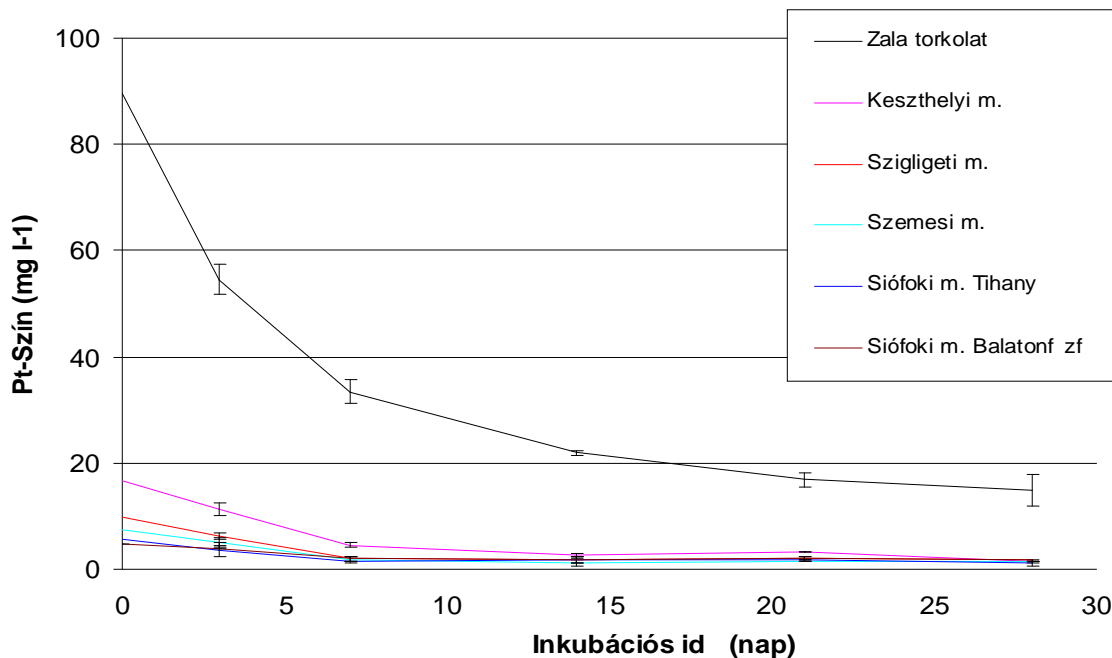
A színintenzitás minden esetben csökkent, a legnagyobb csökkenést a Zala víznél tapasztaltuk, míg legkisebbet Balatonfzfőnél (**4. ábra**). A zalavíz (**4. ábra, A**) színe a kezdeti $89,57 \text{ mg Pt l}^{-1}$ értékről a kísérlet végére $14,89 \text{ mg Pt l}^{-1}$ értékre csökkent, mely a keszthelyi víz kezdeti $16,57 \text{ mg Pt l}^{-1}$ értéke alatt van, így ami a színt illeti a színes Zala vízből „keszthelyi víz” lett. A Zala vizének esetében a szín fakulása folyamatosan csökkent a kísérlet végéig, míg a többi mintában a szín csökkenése a kísérlet első hét napjában ment végbe, majd a továbbiakban lényegesen nem változott, ugyanakkor a Zala víz esetében is a jelentős csökkenés az első hét nap alatt ment végbe. Ez alól kivétel a Keszthelyi-medence, ahol kis mértékben a hetedik nap után is csökkent a szín. A keszthelyi (**4. ábra, B**) víz végső Pt értéke $1,47 \text{ mg Pt l}^{-1}$ volt. A Szigligeti-medence (**4. ábra, C**) vize a kísérlet indulásakor is világosabb volt, mint a keszthelyi vízé, és tovább csökkent a kísérlet során. A többi mintánál (Szemesi-medence **4. ábra, D**, Siófoki-medence Tihanynál **4. ábra, E**, Siófoki-medence Balatonfzfőnél **4. ábra, D**) megfigyelhető, hogy a kezdeti színintenzitás fokozatosan csökkent, ahogy haladunk kelet felé, és a végső érték a kettő körüli tartományba esik. A **5. ábra** szemlélteti a Zala vízben végbemenő változások drasztikus mivoltát a többi mintához képest.



4. ábra: A víz barna színintenzitásának változása Nap-szimulátorban végzett fotolízis során (A: Zala-torkolat, B: Keszthelyi-medence, C: Szigligeti-medence, D: Szemesi-medence, E: Siófoki-medence Tihanynál, F: Siófoki-medence Balatonfzfélénél)

Elmondható, hogy a fénybontás hatására a víz barna színe eltűnt a Zala víz esetében, míg a többi mintánál a Pt érték öt alá csökkent, mely érték alatt a víz teljesen színtelen. A

színintenzitás csökkenése hatással van a vízi fényklímára, megnöveli a fény lehatolási mélységet, ez pedig kihat a vízben él fotoautotróf élőlényekre, illetve közvetett módon az egész életközösségre (Prakash et al., 1973). Ugyanakkor a színes, huminos víz pozitív hatást is gyakorolhat a vízi élőlényekre azáltal, hogy védelmet nyújt az UV sugárzás káros hatásaitól, kioltása (elnyelése) révén.



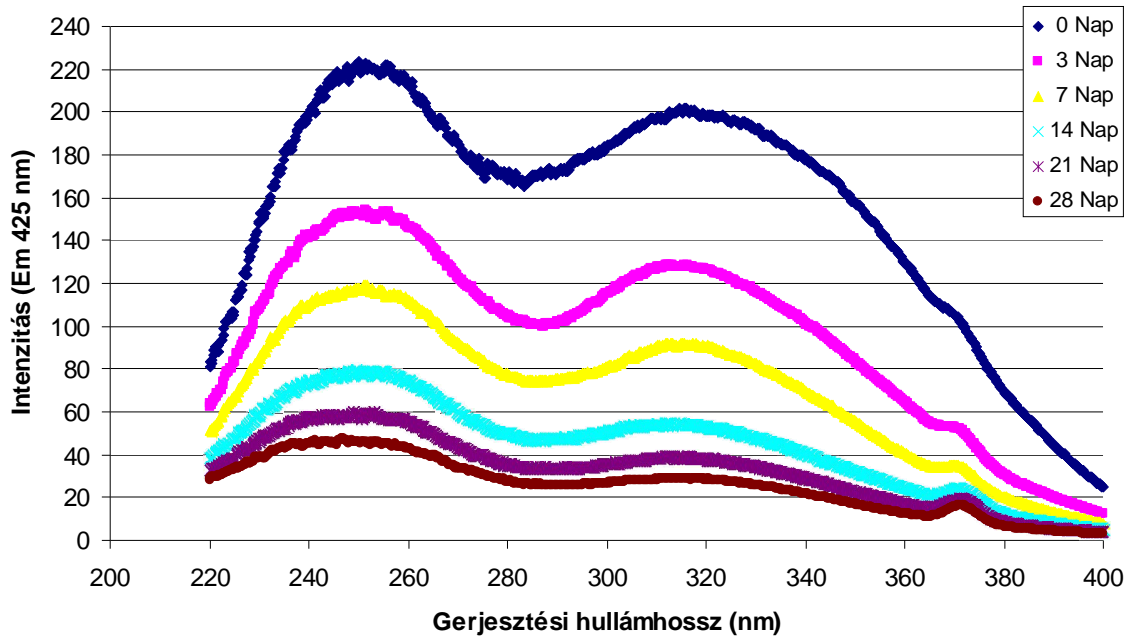
5. ábra: A víz színintenzitás-változásának összehasonlító ábrája (Keresztes et al., 2007)

Fluoreszcens spektrumok változása fotolízis során

A fotolízis során, meghatározott időközönként vett kísérleti vízmintáknak mértük a fluoreszcens spektrumát. A fluoreszcens spektrumokon a kísérlet kezdetén két jól elkülöníthető csúcs volt megfigyelhető. A 250 nm-es gerjesztési hullámhossznál megtalálható csúcs a fulvosavakra, míg a 320 nm-es gerjesztési hullámhossznál lévő csúcs a huminsavakra jellemző. Mennyiségük arányban van a csúcsok nagyságával.

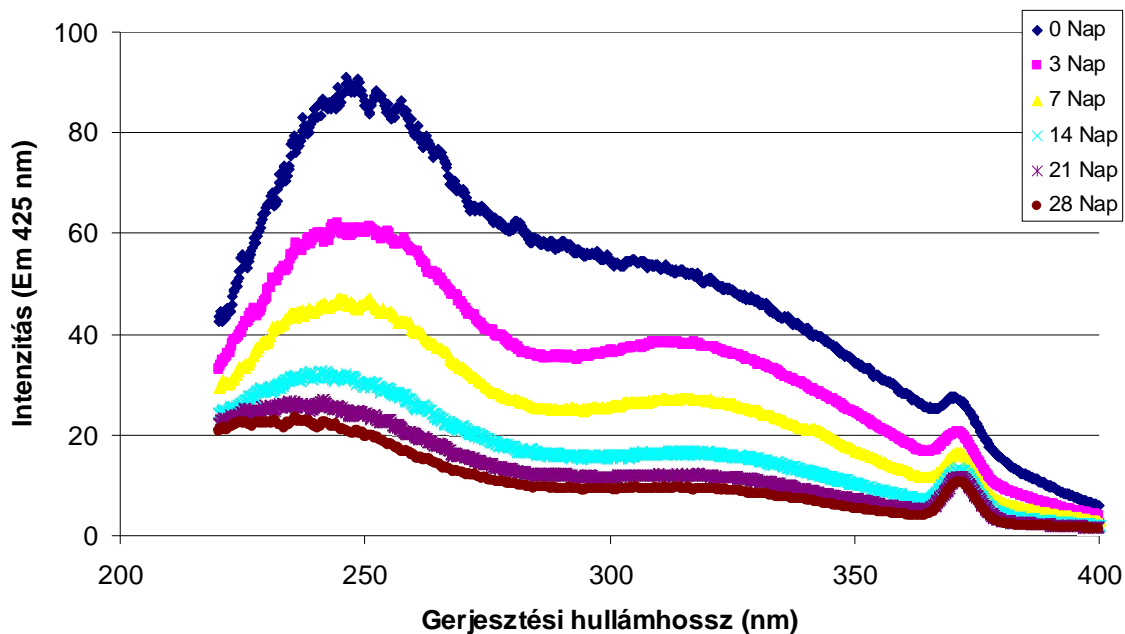
A Zala torkolatból vett minta esetében (6. ábra) a fluoreszcencia intenzitás a csúcsoknál több mint kétszerese volt a többi mintához képest. A kísérlet kezdetén a fulvosavaknak és huminsavaknak megfelelő csúcsok közel egy magasságban helyezkedtek el.

A fluoreszcens spektrumok alapján elmondható, hogy a csökkenés mértéke az első három napban nagyobb volt, mint az azt követő hét napban, a csökkenés folyamatosan mérséklődött a kísérlet végéig, ez a többi minta esetében is megfigyelhető volt.



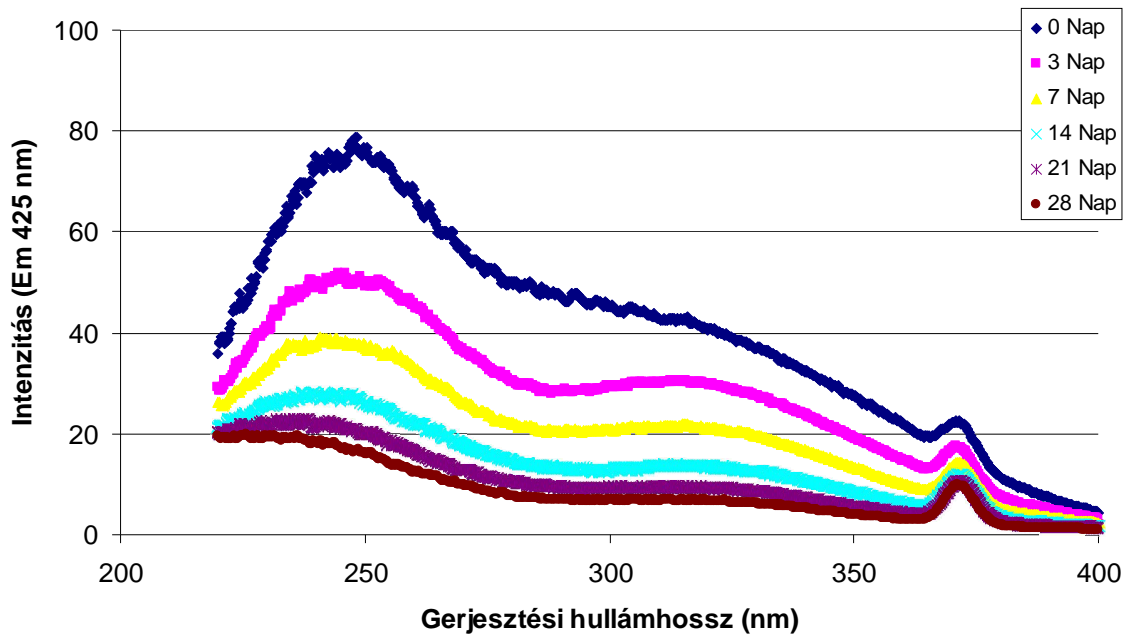
6. ábra: Az oldott szerves anyagok fluoreszcens spektrumainak változása Nap-szimulátorban végzett fotolízis során a Zala torkolatban vett vízmintákban

A Keszthelyi medencéből vett vízmintában (7. ábra) már a kísérlet kezdetén különbözött a két csúcs nagysága, a fulvosavakra jellemző csúcs lényegesen nagyobb volt a huminsavakénál, mely csúcs alig érzékelhető, egyébként a felszíni vizekben az oldott huminanyagok döntően fulvosavak (McKnight et al., 1998, V.-Balogh et al., 2003), tehát nem véletlen, hogy fluoreszcens csúcsuk kiemelked. Ugyanakkor, míg a Balatonban végbemen mineralizációs folyamatok során a huminsavak mennyisége folyamatosan csökkent, addig a fulvosavak mennyisége jelentősen nem változott, mert az elbomlott mennyiség folyamatosan pótlódhatott azon lebomlott huminsavakból, melyek fulvosavakká alakultak.

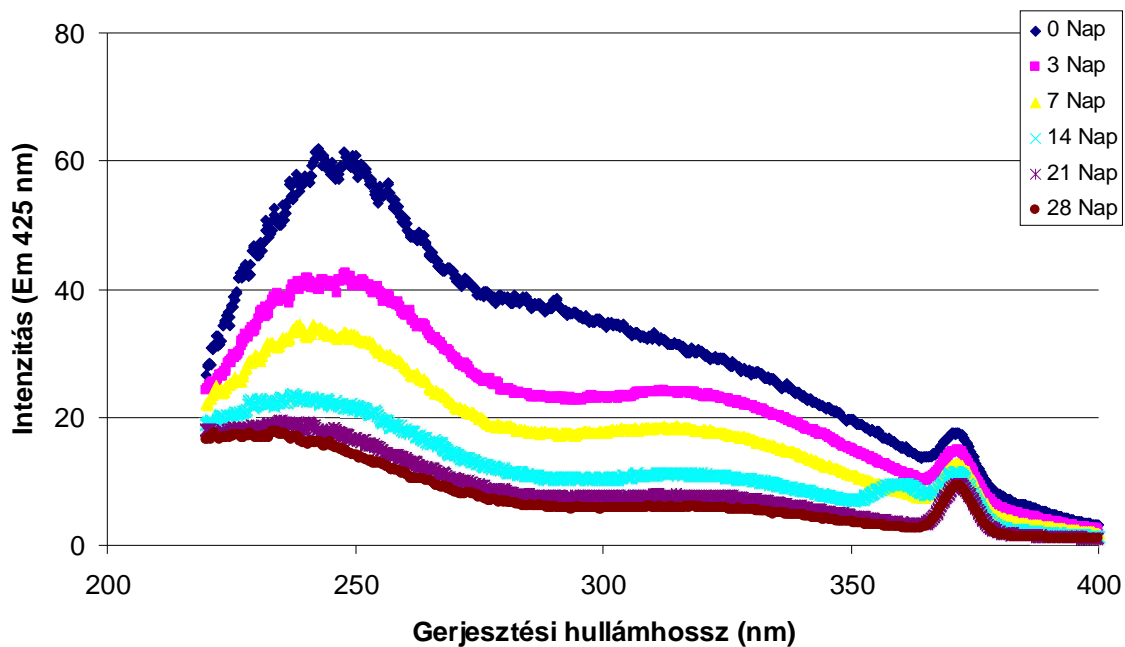


7. ábra: Az oldott szerves anyagok fluoreszcens spektrumainak változása Nap-szimulátorban végzett fotolízis során a Keszthelyi medencéből vett vízmintákban

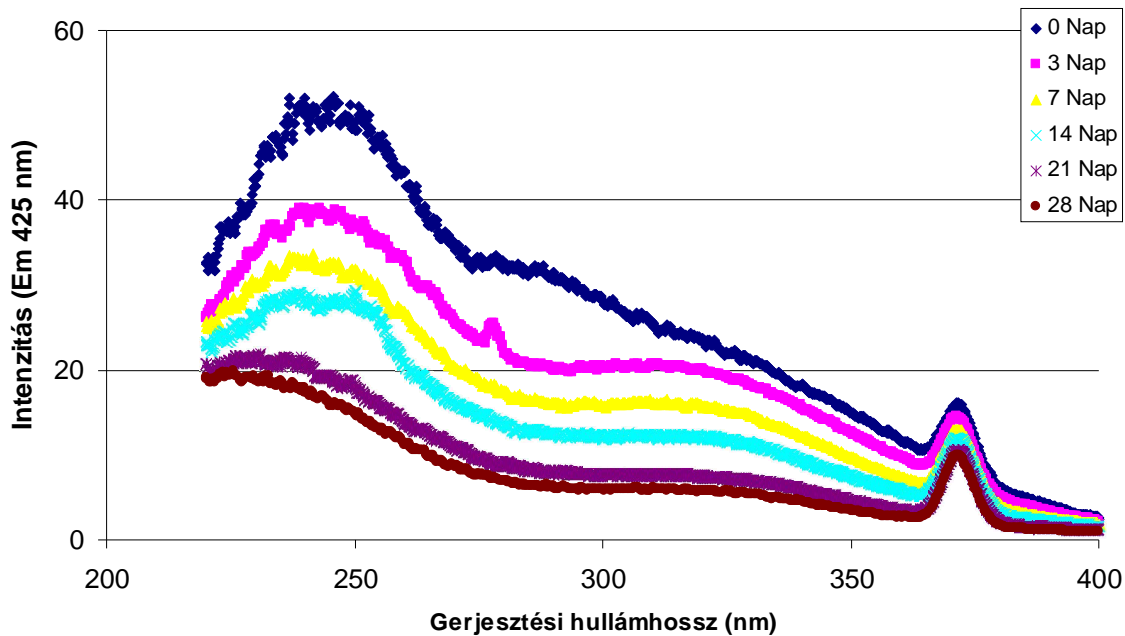
A többi helyszínen vett minták esetében (**8-11. ábra**) a fluoreszcens spektrumok lefutása hasonló dinamikát mutat. A kezdeti kihangsúlyozottabb fulvosav csúcs fokozatosan csökken, míg a kísérlet végére csaknem teljesen ellaposodik a görbe. Az is megfigyelhető, hogy a fluoreszcens spektrumok csúcsainak kezdeti értéke folyamatosan csökken, ahogy távolodunk a tó befolyójától.



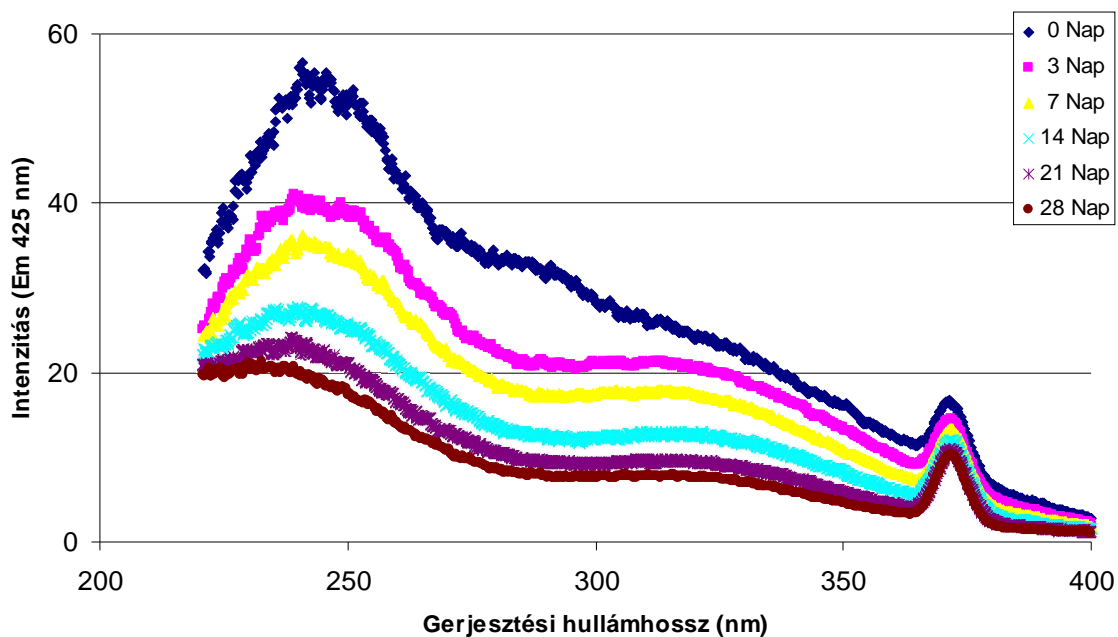
8. ábra: Az oldott szerves anyagok fluoreszcens spektrumainak változása Nap-szimulátorban végzett fotolízis során a Szigligeti-medencéb l vett vízmintákban



9. ábra: Az oldott szerves anyagok fluoreszcens spektrumainak változása Nap-szimulátorban végzett fotolízis során a Szemesi-medencéb l vett vízmintákban



10. ábra: Az oldott szerves anyagok fluoreszcens spektrumainak változása Nap-szimulátorban végzett fotolízis során a Siófoki-medencében, Tihanynál



11. ábra: Az oldott szerves anyagok fluoreszcens spektrumainak változása Nap-szimulátorban végzett fotolízis során a Siófoki-medencében, Balatonfzf nál

A fotolitikusan bontható DOC mennyisége és a bomlás sebessége

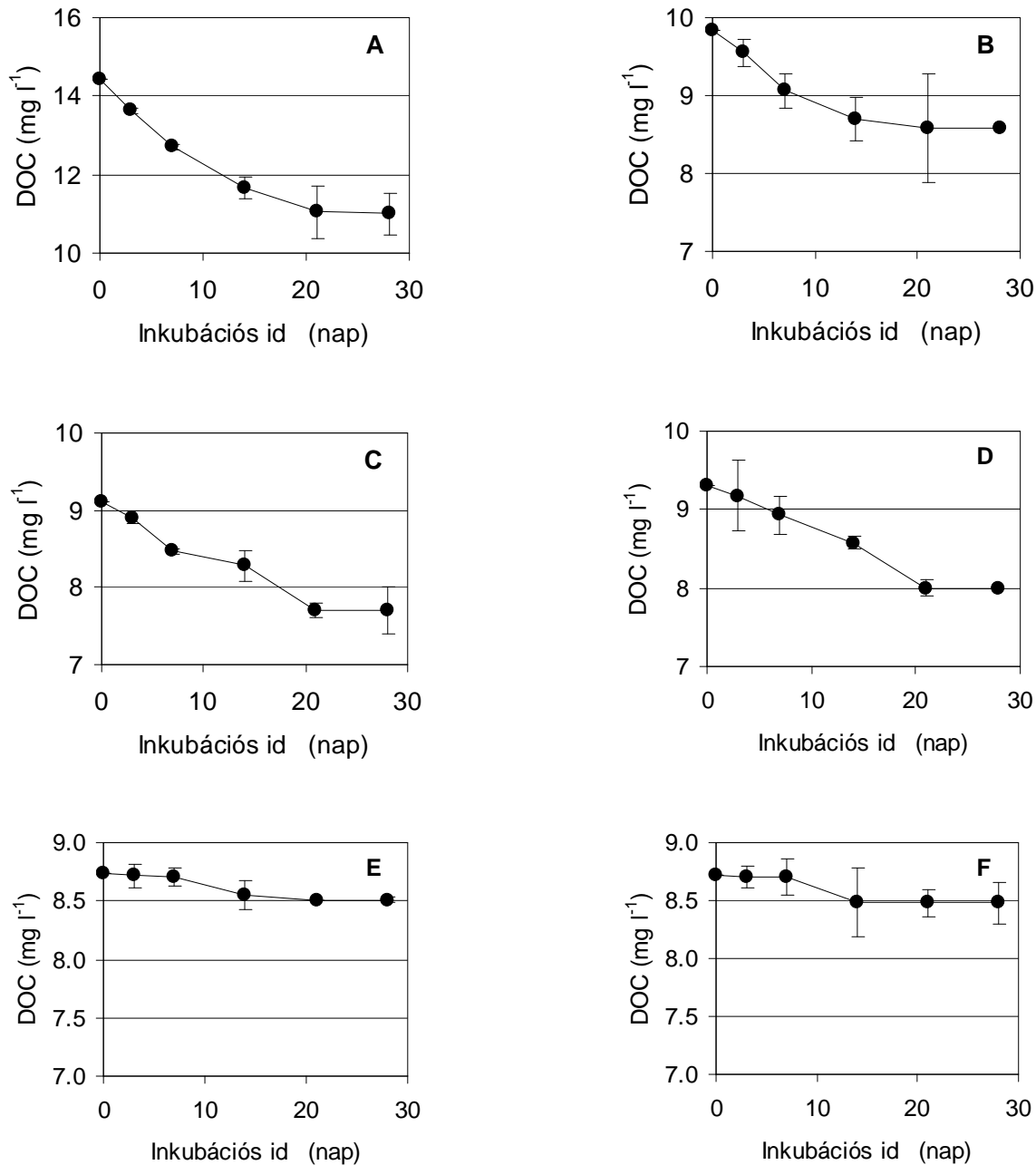
A kísérlet kiindulásakor az oldott szerves szén koncentráció a Balaton eltér helyeiről vett vízmintákban 8,7 (Siófoki-medence) és 14,4 mg l⁻¹ (Zala torkolat) között változott. (A sötétben tartott kontroll vízmintákban a DOC koncentráció a kísérlet végén a kiindulási értékkel megegyezett.) Különböző tavaknál a DOC koncentráció nagymértékben különbözik. A legtöbb áttetsző vízben a DOC koncentráció értéke <1 mg l⁻¹-től 50 mg l⁻¹ értékig is terjedhet vagy még e fölötti is lehet (Williamson *et al.*, 1999), akár 0,5-100 mg l⁻¹-es tartományba is eshet (Frimmel, 1998). Több mint 500 Wisconsin-i tó vizsgálata során a DOC koncentráció átlagértéke 15,2 mg l⁻¹ volt, (Steinberg & Müendter, 1985). Sekély tavak esetén a DOC koncentráció értéke a balatonéhoz hasonló, ehhez hasonló értékeket talált Brakke és mts. 1988-ban, Minnesota és Florida területén (8,6-9,2 mg l⁻¹). A DOC koncentráció az inkubáció 21. napjáig exponenciálisan csökkent, majd nem változott (12. ábra). Ezért a bomlási sebességet 21 nap alapján számítottuk. A 21 nap alatti DOC csökkenés mértéke, vagyis a fotolitikusan bomló oldott szerves szén (FDOC) koncentráció helyenként jelentősen eltért (12. ábra, 3. táblázat), csupán 0,2 mg l⁻¹ volt a Siófoki-medencében, ennek több mint hatszorosa (1,2-1,4 mg l⁻¹) bomlott a tó középső és nyugati területén, míg nagyságrenddel nagyobb mennyiség, 3,4 mg l⁻¹ a Zala folyó torkolatában. Ez a DOC mennyiség 1,6 %-ot tett ki a Siófoki-medencében és 24 %-ot a Zala torkolatban. Másként fogalmazva, fény hatására a DOC leggyorsabban a Zala torkolatban és a Keszthelyi-medencében, leghalványabban pedig a Siófoki-medencében bomlik (bomlási koefficiens intervallum: 0,2 és 0,01 nap⁻¹), elbomlik 82 óra, utóbbi 1049,76 óra felezési időnek felel meg folyamatos sugárzást feltételezve.

3. táblázat

A Nap-szimulátorban folyamatos sugárzásnak kitett fotolitikusan bomló oldott szerves szén mennyisége és a bomlás sebessége a Zala folyó torkolatában és Balaton különböző medencéiben (*Keresztes et al.*, 2008), k = bomlási koefficiens

Mintavételi hely	FDOC mennyiség (t=21 nap)		FDOC bomlási sebesség (t=21 nap)	
	DOC csökkenés (mg l ⁻¹)	Bomlott mennyiség (%)	k (nap ⁻¹)	Felezési id (megvilágított óra)
Zala torkolat	3,40	23,55	0,2027	82
Keszthelyi-medence	1,25	8,66	0,1727	72,2
Szigligeti-medence	1,41	9,76	0,0671	249,36
Szemesi-medence	1,30	9,00	0,0584	284,16
Siófoki-medence (Tihany)	0,22	1,52	0,0135	1232,16
Siófoki-medence (Balatonfzf)	0,24	1,66	0,0118	1049,76

Természetes viszonyok között a DOC fotolitikus bomlása ennél lényegesen lassúbb. Pl. napi 8 órás sugárzást feltételezve a fotolitikusan bomló DOC felezési ideje 10, illetve 176 napot tenne ki, ami még mindig alulbecslés.

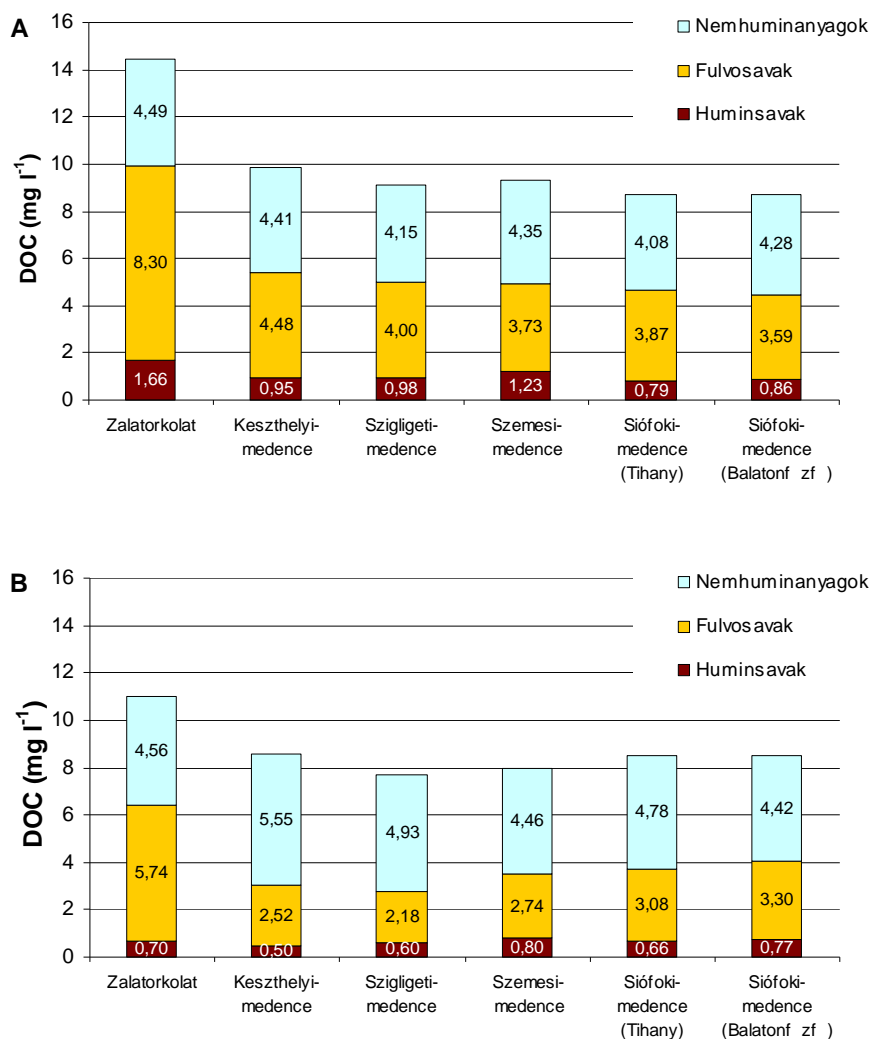


12. ábra Az oldott szerves szénkoncentráció időbeli csökkenése a fotolitikus bomlási sebesség megállapítását célzó Nap-szimulátorban végzett kísérletek során (**A**: Zala-torkolat, **B**: Keszthelyi-medence, **C**: Szigligeti-medence, **D**: Szemesi-medence, **E**: Siófoki-medence Tihanynál, **F**: Siófoki-medence Balatonfzf.nél)

Az oldott szerves anyagok összetételének változása fotolízis során

Meghatároztuk a különböző oldott szerves anyagok mennyiségi és min ségi összetételét a kísérlet kezdetén és végén.

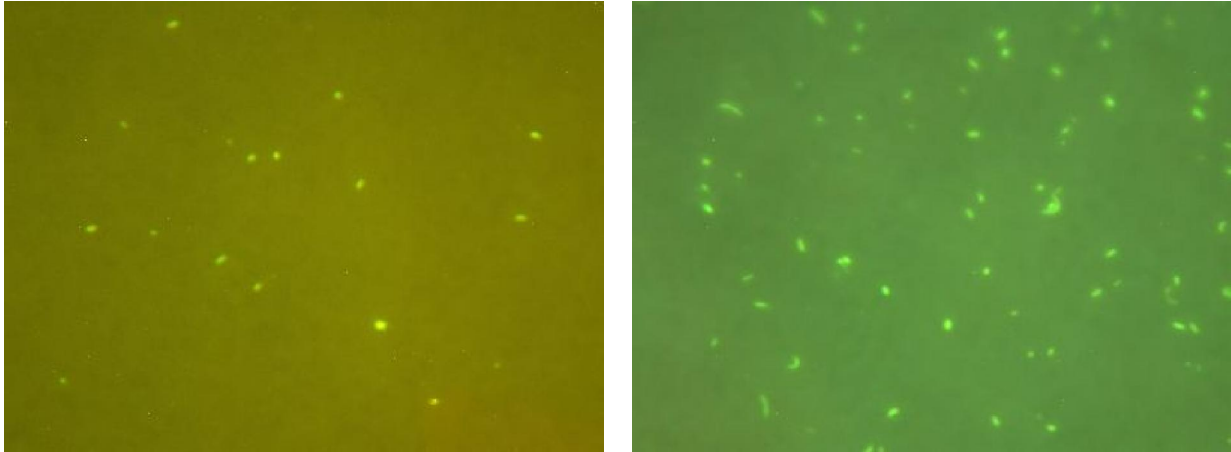
A sugárzás hatására az oldott szerves anyagok mennyiségi összetétele is megváltozott (**13. ábra**). A Zala torkolat vízében volt a legnagyobb változás, itt a huminsavak DOC koncentrációja 58%-kal, a fulvosavaké 31%-kal csökkent, míg a nemhumín anyagok részesedése 1,6%-kal növekedett, illetve a összes DOC 23,55%-a mineralizálódott. A tó ellentétes pólusán, Balatonfüzf néél ezek a változások jelent sen kisebbek voltak: a huminsavak DOC koncentrációja 10,5%-kal, a fulvosavaké 8%-kal csökkent, míg a nemhumín anyagok részesedése 6,5%-kal növekedett. Ebben az esetben az összes DOC csupán 1,66%-a alakult szervesetlen szénné. A kapott eredmények alapján elmondható, hogy a fotolízis során az oldott szerves anyagok min ségileg is átalakulnak.



13. ábra: Az oldott szerves anyagok min ségi megoszlása a vízmintákban a kísérlet elején (A) és végén (B)

Bakteriális bontás

Epifluoreszcens mikroszkópi technikával vizsgáltuk a baktériumok mennyiségi el fordulását a kísérleti mintákban ugyanúgy, mint a sötétben tartott kontrollként használt mintákban. A kísérleti vízmintákban nem szaporodtak el baktériumok, így a DOC fogyása teljes mértékben a fotólízisnek tudható be. A sötétkontroll mintákban észleltük ugyan a baktériumok (14. ábra) elszaporodását, de ez nem vezetett a szerves anyagok kimutatható változásához. A DOC mennyisége a sötétkontroll mintákban a kísérlet kezdetén és végén megegyezett. Az a tény, hogy a baktériumok nem szaporodtak el a fénykezelt mintákban, az UV sugárzás antibakteriális hatására utal.



14. ábra: Baktériumok a kísérlet végén a kontrollként sötétben tartott vízmintákban, epifluoreszcens mikroszkópi képen, Balatonfzf-nél és a Zala torkolatnál vett vízmintákban

Következtetések

- Eredményeink bemutatják, hogy az oldott szervesanyagok a Nap ultraibolya sugárzásának hatására gyorsan bomlanak, és mindegyikük is átalakulnak.
- A fotólízis hatására fluoroforok és kromoforok mennyisége jelentősen csökken ennek következtében a víz átlátszósága, ami pozitívan befolyásolja a vízi fotoautotróf élőlények produktivitását, ugyanakkor megnöveli a káros UV sugárzás lehatolási mélységét a víztestben.
- A vízben oldódó huminanyagok fotólízise megváltoztatja azok biológiai hozzáférhetőségét
- A tóban való tartózkodás során az oldott szervesanyagok fotolitikusan egyre kevésbé bonthatóvá válnak, így a tó keleti területén az erjedésszerű perzisztens, az UV-sugárzás bontó hatásának is ellenálló szervesanyagok részaránya nő.

Eredmények összefoglalása

Kísérleteink során kapott új tudományos eredmények adatszer összegzése:

A fotolízis eredményeként a Pt-szín csökkenés a Balaton különböző helyszínein eltér mérték , a legkifejezettebb ott, ahonnan új huminanyagok érkeznek a tóba:

Zala torkolat	71,68 Pt mg l ⁻¹	83,37 %
Keszthelyi-medence:	14,1 Pt mg l ⁻¹	91,12 %
Szigligeti-medence:	8,11 Pt mg l ⁻¹	82,25 %
Szemesi-medence:	5,87 Pt mg l ⁻¹	79,97 %
Siófoki-medence, Tihany	4,47 Pt mg l ⁻¹	78,97 %
Siófoki-medence, Balatonfzf	3,08 Pt mg l ⁻¹	63,73 %

A fotolitikusan bontható oldott szerves szén (FDOC) koncentrációja nagymértékben csökken a Balaton nyugat-keleti irányába:

Zala torkolat	3,40 mg l ⁻¹	23,55 %
Keszthelyi-medence:	1,25 mg l ⁻¹	8,66 %
Szigligeti-medence:	1,41 mg l ⁻¹	9,76 %
Szemesi-medence:	1,30 mg l ⁻¹	9,00 %
Siófoki-medence, Tihany	0,22 mg l ⁻¹	1,52 %
Siófoki-medence, Balatonfzf	0,24 mg l ⁻¹	1,66 %

Az FDOC felezési ideje megvilágítási órákban kifejezve a Siófoki-medencében a legnagyobb, ahová már csak a legnehezebben bomló huminanyagok jutnak el:

Zala torkolat	82 óra
Keszthelyi-medence:	72 óra
Szigligeti-medence:	249 óra
Szemesi-medence:	284 óra
Siófoki-medence, Tihany	1232 óra
Siófoki-medence, Balatonfzf	1049 óra

Ahogy azt a fentiekben bemutattuk, fotolízis kísérletünkkel sikerült új tudományos eredményeket hozni a következőkre vonatkozóan:

- a fotolitikusan bontható oldott szerves szén (FDOC) mennyiségéről a Zala torkolatban és a Balaton különböző medencéiben
- a FDOC bomlási sebességéről
- a vízben levő kromofór anyagok mennyiségi változásának dinamikájáról UV sugárzás és látható fény hatására.

További cél

Annak kísérletes vizsgálata, hogy a Balatonban az oldott szerves anyagok biológiai hozzáférhetősége milyen mértékben változik meg a napsugárzás hatására. Ehhez Nap-szimulátorban elzárva besugárzott vizekben is meghatározzuk az oldott szerves anyagok mikrobiális bonthatóságát.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton is szeretnék köszönetet mondani témavezetőimnek: V.-Balogh Katalinnak és Fodorpataki Lászlónak, segítségük, támogatásuk és felfélt biztatásuk nélkül nem jöhetett volna létre ez a dolgozat.

Köszönöm dr. Bíró Péter akadémikusnak, az MTA BLKI igazgatójának, hogy kísérleti munkámat az Intézetben végezhettem.

Köszönöm Nagy Erikának türelmét és az adatfeldolgozás során nyújtott önzetlen segítségét.

Köszönöm Somogyi Boglárka tudományos segédmunkatársnak és Németh Balázs intézeti mérnöknek a mérési mérések során nyújtott segítséget és hasznos tanácsaikat.

A munka az NKFP 3B022_04 BALÖKO, valamint az OTKA K 63296 pályázatok anyagi támogatásával készült.

Irodalomjegyzék

Bricaud, A., A. Morel & L. Prieur, 1981: Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains. *Limnol. Oceanogr.* 26: 43-53.

- Chróst, R. J.*, 1990: Microbial ectoenzymes in aquatic environments. In: J. Overbeck and R. J. Chróst (eds.) Aquatic microbial ecology. Springer-Verlag. New York. p.: 47-78.
- Cooper, W. J., R. G. Zika, R. G. Petasne & A. M. Ficher*, 1989: Sunlight-induced photochemistry of humic substances in natural waters: major reactive species. In: *Suffet, I. H. & P. MacCarthy* (eds.) Aquatic humic substances. Influence on fate and treatment of pollutants. America Chemical Society, Washington D.C. p.: 333-362.
- Cuthbert, I. D. & P. Del Giorgio*, 1992: Toward a standard method of measuring color in freshwater. *Limnol. Oceanogr.* 37: 1319-1326.
- De Haan, H., R. I. Jones & K. Salonen*, 1990: Abiotic transformations of iron and phosphate in humic lake water revealed by double isotope labeling and gel filtration. *Limnol. Oceanogr.* 35: 491-497.
- Del Giorgio, P. A. & C. M. Duarte*, 2002: Respiration in the open ocean. *Nature* 420: 379-384.
- Frimmel L, F. H.*, 1994: Photochemical aspects related to humic substances. *Environ. Internat.* 20: 373-385.
- Hedges, J. I.*, 1988: Polymerization of Humic Substances in Natural Environments. In: *Frimmel, F. H. & R. F. Christman* (eds.) Humic substances and their role in the environment. John Wiley & Sons, p.: 45-58.
- Hobbie, J. E., J. Dale & S. Jasper*, 1977: Use of Nuclepore filters for counting bacteria by fluorescence microscopy. *Appl. Environ. Microbiol.* 33: 1225-1228.
- Karentz, D., Bothwell, M.L., Coffin, R.B., Hanson, A., Herndl, G.J., Kilham, S.S., Lesser, M.P., Lindell, M., Moeller, R.E., Morris, D.P., Neale, P.J., Sanders, R.W., Weiler, C.S. & R.G. Wetzel*, 1994: Impact of UV-B radiation on pelagic freshwater ecosystems: Report of the working group on bacteria and phytoplankton. *Arch. Hydrobiol. Ergeb. Limnol.* 43: 1-226.
- Keresztes Zs. Gy., Fodorpataki L., V.-Balogh K.*, 2007: Oldott szerves anyagok fotokémiai bomlása a Balatonban, Hidrobiológus Napok, Tihany, Poszter
- Keresztes Zs. Gy., Fodorpataki L., V.-Balogh K.*, 2008: Oldott szerves anyagok fotokémiai bomlása a Balatonban, Hidrol. Közl. (megjelenés alatt)
- Kirk, J. T. O.*, 1976: Yellow substance (glebsoff) and its contribution to the attenuation of photosynthetically active radiation in the aquatic environment. In: *Allard, B. et al.*

- (eds.) Humic substances in the aquatic and terrestrial environment. Springer, p.:369-390.
- Kirk, J. T. O.*, 1994: Light and photosynthesis in aquatic ecosystems , 2nd ed. Cambridge Univ. Press, Cambridge
- Kirk, J. T. O.*, 1994: Optics of UV-B radiation in natural waters. Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol. 43: 1-16.
- Kortelainen, P.*, 1999: Occurrence of humic waters. Temporal and spatial variability. In: *Keskitalo J. & P. Eloranta* (eds.). Limnology of humic waters. Leiden. The Netherlands. p. 46-55.
- Lean, D. R. S.*, 1998: Attenuation of solar radiation in humic waters. In: *D. O. Hessen & L. J. Tranvik* (eds.) Aquatic humic substances. Springer-Verlag. p. 109-124.
- Le, J., J. D. Wehr & L. Campbell*, 1994: Uncoupling of bacterioplankton and phytoplankton production in freshwaters is affected by inorganic nutrient limitation. Appl. Environ. Microbiol. 60: 2086-2093.
- Leenheer, J.A.*, 1981: Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. Environ. Sci. Technol. 15: 578-587.
- Lindell, M. J., W. Granéli & L. J. Tranvik*, 1995: Enhanced bacterial growth in response to photochemical transformation of dissolved organic matter. Limnol. Oceanogr. 40: 195-199.
- MacCarthy, P. & J. A. Rice*, 1985: Spectroscopy methods (other than NMR) for determining functionality in humic substances. In: *Aiken et al.* (eds.) Humic substances in soil, sediment and water. John Wiley & Sons. P. 527-584.
- Mackey, D.*, 1984: Trace metals and productivity of helf waters of North West Australia. Aust. J. Marine Freshw. Res. 35: 505-516.
- McKnight, D. M. & G. R Aiken*, 1998: Sources and age of aquatic humus. In *Hessen, D. O. & L. J. Tranvik* (eds.) Aquatic humic substances. Springer-Verlag. Berlin. p. 9-39.
- Morris, D. P., H. Zagarese, C. E. Williamson, E. G. Belserio, B. R. Hargreaves, B. Modenutti, R. Moeller & C. Queimalinos*, 1995: The attenuation of solar UV radiation in lakes and the role of dissolved organic carbon. Limnol. Oceanogr. 40: 1381-1391.

- Perdue, E. M.*, 1998: Chemical composition, structure, and metal binding properties. In: Hessen, D. O. & L. Tranvik (Eds.) Aquatic humic substances. Ecology and biogeochemistry. Springer-Verlag. Berlin. p. 41-61.
- Prakash, A., M. A. Rashid, A. Jensen & D. V. Subba R.*, 1973: Influence of humic substances on the growth of marine phytoplankton: Diatoms. *Limnol. Oceanogr.* 18: 516-524.
- Prakash, A., A. Jensen & M. A. Rashid*, 1975: Humic substances and aquatic productivity. In: D. Povoledo & H. L. Golterman (eds.) Humic substances. Their structure and function in the biosphere. Proc. Int. Meet. Humic Subst., Nieuwersluis, Wageningen. Centre for Agricultural Publishing and Documentation. p. 259-265.
- Shaw, P. J.; R. I. Jones & H. De Haan*, 2000: The influence of humic substances on the molecular weight distributions of phosphate and iron in epilimnetic lake waters *Freshw. Biol.* 45: 383-393.
- Snucins, E. & J. Gunn*, 2000: Interannual variation in the thermal structure of clear and colored lakes. *Limnol. Oceanogr.* 45: 1639-1646.
- Standard Methods*, 1995: Eaton, A. D., L. S. Clesceri & A. E. Greenberg (eds.) 19th Edition. American Public Health Association, Washington.
- Steinberg, A. & U. Muenster*, 1985: Geochemistry and ecological role of humic substances in lake water. In: Aiken *et al.* (eds.) Humic substances in soil, sediment and water. John Wiley & Sons. p. 105-145.
- Stevens. J. & B. M. Stewart*, 1982: Concentration, fractionation and characterization of soluble organic phosphorus in river water entering Lough Neagh. *Water Res.* 16: 1507-1519.
- Srtome, D. J., & M. C. Miller*, 1948: Photolytic changes in dissolved humic substances. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* 20: 1248-1254.
- Sunda, W. & J. A. M. Lewis*, 1978: Effect of complexation by natural organic ligands on the toxicity of copper to a unicellular alga, *Monochrysis lutheri*. *Limnol. Oceanogr.* 23: 870-876.
- Thrumman, E. M. & R. L. Malcolm*, 1981: Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 15: 436-466.

- Tóth N.*, 2007: Oldott szerves (humín) anyagok eredete, átalakulása és szerepe a Balatonban, Doktori értekezés
- Tóth N. & V.-Balogh K.*, 2006: Meteorológiai és hidrológiai tényezők hatása a szerves szén frakciók koncentrációjának időbeli változására a Zala folyó torkolatában. *Hidrol. Közl.* 86: 130-132.
- Touratier, F., L. Legendre & A. Vézina*, 1999: Model of bacterial growth influenced by substrate C:N ratio and concentration. *Aquat. Microb. Ecol.* 19: 105-118.
- Vähätalo, A.*, 2000: Role of photochemical reactions in the biogeochemical cycling of detrital carbon in aquatic environments. *Dissertationes Biocentri Viikki Universitatis Helsingiensis* 3: 1-43.
- V.-Balogh K.*, 2001: Hidrogén-peroxid képződés felszíni vizekben. *Hidrol. Közl.* 43: 140-142.
- V.-Balogh, K., L. Vörös, N. Tóth & M. Bokros*, 2003: Changes of organic matter quality along the longitudinal axis of a large shallow lake (Lake Balaton). *Hydrobiologia* 506-509: 67-74.
- V.-Balogh K., Tóth N., Somogyi B. & Vörös L.*, 2005: Meteorológiai és hidrológiai változások hatása az oldott szerves (humín) anyagok vízminőség alakító szerepére a Balatonban. *A Balaton Kutatásának 2005. évi eredményei.* Magyar Tudományos Akadémia, Budapest.
- V.-Balogh K., Tóth N., Somogyi B. & Vörös L.*, 2007: A Balaton biológiailag hozzáférhető szerves szén terhelése. *Hidrol. Közl.* 87: 147-149.
- Wetzel, R. G.* 1983: *Limnology.* Saunders. Sunderland. p. 767.
- Williamson, C. E., D. P. Morris, M. L. Pace & O. G. Olson*, 1999: Dissolved organic carbon and nutrients as regulators of lake ecosystems: Resurrection of a more integrated paradigm. *Limnol. Oceanogr.* 44: 795-803.
- Woodwell, G. M., R. H. Whittaker, W. A. Reiners, G. E. Likens, C. C. Delwiche & D.B. Botkin*, 1978: The biota and the world carbon budget. *Science* 199: 141-416.

Függelék

1. táblázat. A vízmintavételi pontok a Balatonon

Mintavétel helye	Koordináták	
Zala torkolat	46°42 19.3 N	17°15 52.3 E
Keszthelyi-medence	46°44 05.8 N	17°16 32.0 E
Szigligeti-medence	46°44 33.1 N	17°26 18.5 E
Szemesi-medence	46°50 40.3 N	17°44 28.8 E
Siófoki-medence, Tihany	46°55 19.0 N	17°55 53.6 E
Siófoki-medence Balatonfzf	46°57 54,7 N	18°03 48.8 E

2. táblázat: A Balaton jellemző adatai

A Balaton vízgyűjtő területe (a tó területével együtt)	5774,5 km ²
Ebből:	
• A Zala vízgyűjtője	2621,8 km ²
• A tó északi parti részvízgyűjtője	1099,5 km ²
• A tó déli parti részvízgyűjtője	1464,7 km ²
A tó felülete 75 cm vízállásnál (1975. évi felmérés)	588,5 km ²
A tó térfogata 75 cm vízállásnál (1975. évi felmérés)	1978 millió m ³
A tó közepes vízmélysége 75 cm vízállásnál (1975. évi felmérés)	3,36 m
A tó legnagyobb vízmélysége 75 cm vízállásnál (1975. évi felmérés)	10,36 m
A tó felülete 100 cm vízállásnál (1975. évi extrapolálás)	605 km ²
A tó térfogata 100 cm vízállásnál (1975. évi extrapolálás)	2130 millió m ³
A tó közepes vízmélysége 100 cm vízállásnál (1975. évi extrapolálás)	3,52 m
A siófoki vízmércse „0” pontjának magassága	103,41 m B. f.
A nádasok területe a jogi partvonalon belül (2004. évi felmérés)	12,3 km ²
A jogi partvonal hossza, a kikötők, mólók stb. figyelembevételével	274,24 km
A Balaton partvonalának hossza 100 cm vízállásnál (1975. évi felmérés)	235,6 km
Ebből:	
• természetes part (2006. évi állapot)	128,1 km
• partvédművel bevédezt	107,5 km
- kiépített, végleges partvédelem (2006. évi állapot)	85,23 km
- ideiglenes partvédelem (2006. évi állapot)	22,27 km

A tó hossza	76,3 km
A tó átlagos szélessége	7,95 km

Maximális szabályozási vízszint (2003-tól)	110 cm
Minimális szabályozási vízszint (2003-tól)	70 cm

A vízháztartás évi jellemzői (1921–2005. évek átlaga):

- | | |
|----------------------------------|----------|
| • Tóra hulló csapadék | 619 tómm |
| • Felszíni hozzáfolyás | 880 tómm |
| • Párolgás | 899 tómm |
| • Természetes vízkészletváltozás | 600 tómm |
| • Leeresztés | 578 tómm |