

---

## TIM minták vizsgálata statisztikai módszerekkel

Várallyai László<sup>1</sup> – Kovács Béla<sup>2</sup> –  
Prokisch József<sup>2</sup> – Szegvári Ildikó<sup>3</sup>

Debreceni Egyetem Agrártudományi Centrum,

<sup>1</sup>Agrárgazdasági és Vidékfejlesztési Kar,

Gazdasági- és Agrárinformatikai Tanszék, Debrecen

<sup>2</sup>Mezőgazdaságtudományi Kar,

Mezőgazdasági Terméfeldolgozás és Minősítés Tanszék,  
Debrecen

<sup>3</sup>Hajdú-Bihar Megyei Növény- és Talajvédelmi Szolgálat,  
Debrecen

### ÖSSZEFOGLALÁS

Az EU csatlakozás szempontjából nagyon fontos kérdés a talaj jelenlegi állapotának részletes és objektív felmérése, amely a korszerű agrár-környezetgazdálkodási program végrehajtásának a kiindulópontja is egyben. Az állapotváltozásokat folyamatosan, rendszeres időközönként nyomon kell követni, ezért került sor az országos Környezetvédelmi Információs és Monitoring Rendszer első működő alrendszeréként a Talajvédelmi Információs és Monitoring Rendszer (TIM) kialakítására 1991-ben, bár az észlelés csak 1 évvel később 1992-ben kezdődött.

A TIM az ország egész területére kiterjed és lehetőséget nyújt a természeti erőforrások többi elemeire (léggör, vízkészletek, növényzet, biológiai erőforrások stb.) vonatkozóan meglévő, vagy a közeljövőben kidolgozásra kerülő információs és monitoring rendszerekkel történő összehangolt interaktív kapcsolat megteremtésére.

A TIM mintegy 1200 ponton rendszeresen vizsgálja a mezőgazdasági hasznosítású területek minőségét. A kémiai vizsgálatok a tápanyag tartalom mellett elsősorban a fémtartalom meghatározására irányultak. A közölt adatok szerint a talaj kadmium, cink, higany, ólom, réz, króm, molibdén, nikkel és kobalt tartalma alacsony, nagyon ritkán fordul elő határértéket megközelítő vagy túllépő érték. A talaj arzéntartalma azonban egyes mérési pontokon meghaladja a határértéket.

A kísérleteinkben 6 talaj főtípus elemtartalmát vizsgáltuk, amelyek között megtalálhatók voltak a szkandium csoport elemei valamint a lantanidák is. A kísérleteinkből kiderült, hogy 6 elem (gadolinium, neodímium, praeodímium, szkandium, samárium és itrium) található a kimutatási határ fölött, így ezek jelenlétével számolnunk kell valamennyi talaj főtípus esetén.

Amennyiben a fent említett 6 elemmel kapcsolatban mennyiségi információkra is kíváncsiak vagyunk, akkor a következőket mondhatjuk: az általunk vizsgált lantanidák és szkandium csoport elemei közül a neodímium az átlagosan legnagyobb mennyiségben előforduló elem. A neodímium átlagosan kétszeres koncentrációban van jelen, mint a gadolinium és az itrium, továbbá átlagosan 4-szeres koncentrációban van jelen, mint a praeodímium, a szkandium és a samárium.

A vizsgált talajminták diszprózium, európium, lutécium, terbium és itterbium koncentrációértékei 1 mg/kg alatt voltak.

### SUMMARY

The assessment of the present condition of the soil is very important, because the accession of the number of the European Union members is in the near future. This can be the base of the modern agrarian environmental management programme. The assessment must be objective, detailed and analyse the processes in the soil.

Respecting the above causes was decided to create an Environmental Information Monitoring System. This system

consists of more parts. One of them is the Soil Information Monitoring System (SIM). This system started to work in 1992.

This system has two functions. Creating and actuation is obligatory from the international contracts, on the other hand the public SIM has very important role in the conservation of the soil.

The SIM territorial measuring grid consists of 1236 measuring points. These points are representatives. The distributions of the points by the types of soil attend the variety of the types of soil of the country.

The investigated elements in 6 types of soil were in our experiment (the group of scandium and the lanthanide series elements). There are 6 elements above the detection limit (Gadolinium, Neodymium, Praseodymium, Scandium, Samarium, Yttrium).

The Neodymium concentration is 2 times higher than the content of Gadolinium and Yttrium.

The Neodymium concentration is 4 times higher than the content of Praseodymium, Scandium and Samarium.

In the case of Dysprosium, Europium, Lutetium, Terbium, Ytterbium the concentrations were below 1 mg/kg.

### 1. BEVEZETÉS

Az EU csatlakozás kézzelfogható közelségében a korszerű agrár-környezetgazdálkodási program végrehajtásának kiindulópontja a talaj jelenlegi állapotának részletes és objektív felmérése, s alapvető feltétele az állapotváltozások folyamatos nyomon követése.

A felsorolt szempontokat figyelembe véve született döntés arról, hogy a tervezett országos Környezetvédelmi Információs és Monitoring Rendszer első működő alrendszeréként a Talajvédelmi Információs és Monitoring Rendszer (TIM) modulja valósuljon meg. A TIM koncepcióját és rendszertervét a MTA TAKI irányításával szakértői bizottság dolgozta ki 1991-ben. A tényleges észlelés 1992-ben kezdődött.

A TIM-nek kettős szerepe van, egyrészt létrehozását és működtetését kötelezővé teszik Magyarország számára a különböző nemzetközi kötelezettségekből ránk háruló feladatok is (az EU csatlakozás), másrészt pedig a szükségszerűen nyitott és publikus TIM-nek jelentős szerepet kell játszania a talajkészleteink állagmegóvásában is.

A TIM az ország egész területére kiterjed és lehetőséget nyújt a természeti erőforrások többi elemeire (léggör, vízkészletek, növényzet, biológiai erőforrások stb.) vonatkozóan meglévő, vagy a közeljövőben kidolgozásra kerülő információs és monitoring rendszerekkel történő összehangolt interaktív kapcsolat megteremtésére.

## A mérőhálózat kialakítása

A TIM országos mérőhálózata 3 típusú észlelést foglal magában:

- országos törzs mérőhálózat,
- speciális (problematikus) területekre vonatkozó mérőhálózat,
- erdészeti mérőhelyek.

Az országos mérőhálózat 1236 pontot foglal magában, amelyet, természetföldrajzi egységenként jelölték ki helyismerettel rendelkező talajtani szakemberek. A pontok kijelölésének alapvető követelménye a reprezentativitás volt. A pontok talajtípus szerinti megoszlása jól követi az ország talajtípusainak változatosságát és azok eloszlását.

A speciális, problematikus területek talajának jellemzésére és talajállapotának nyomon követésére 189 pontot választottak ki a Környezetvédelmi és Területfejlesztési Minisztérium munkatársai közreműködésével.

*Ezek a következők:*

Degradálódott területek, ivóvízbázisok hidrogeológiai védőterületei, fontosabb falvak és tározók vízgyűjtője, erősen szennyezett ipari körzetek, szennyvíziszap és hítrágya kihelyezésre igénybevett mezőgazdasági területek, erősen szennyezett agglomerációs körzetek, üdülőövezetek, hulladék és veszélyes hulladék lerakó helyek környéke, roncsolt felületek, közlekedés által érintett szennyezett területek, katonai létesítmények és környezetük, természetvédelmi területek, környezeti szempontból érzékeny területek.

## 2. ANYAG ÉS MÓDSZER

A standard oldatok előállításához Merck gyártmányú (E. Merck, Darmstadt, Németország) alt. minőségű cc. HNO<sub>3</sub> (65%) oldatot használtunk. A törzsoldatok készítéséhez Merck és BDH gyártmányú standard oldatokat, valamint REANAL gyártmányú (Budapest) alt. tisztaságú szilárd vegyszereket alkalmaztunk.

A mosogatáshoz, továbbá az oldatok előkészítéséhez használt nagy tisztaságú vizet egy kétlépcsős Millipore (Millipore, Párizs, Franciaország) víztisztító berendezés segítségével állítottuk elő. A csapvízből az első lépcsőben egy fordított ozmózis elvén működő MILLI-RO 5 PLUS

berendezés 10-15 µS vezetőképességű vizet állít elő, a második lépcsőben pedig a MILLI-Q RG egy ioncserés, baktériumszűrővel ellátott készülék ezt tisztítja tovább. A MILLI-Q RG készülékből 0,05 µS vezetőképességű, gyakorlatilag baktérium és sómentes vizet kapunk.

Analitikai meghatározáshoz egy OPTIMA 3300 DV típusú induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrométert (ICP-OES) alkalmaztunk.

Az 1. táblázatban található az ICP-OES készülék paraméterei listája és azok beállítási értéke.

Az elemzések során alkalmazott elemek és az alkalmazott vonalak hullámhosszát a 2. táblázatban tüntettük föl.

A vizsgálatainkban a háttér mérés helyéül általában 2-pontos, kevés esetben 1-pontos háttérkorrekciót alkalmaztunk. A kalibrációs pontokra általában nemlineáris, kevés esetben lineáris kalibrációs egyenletet illesztettünk.

1. táblázat

### Az induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrométer paraméterei

#### ICP-OE spektrométer

típusa:	OPTIMA 3300 DV
gyártó:	Perkin-Elmer Ltd.
optikai rendszer:	Echelle-rendszerű, argon gázzal öblített
hullámhossz tartomány:	160-782 nm
detektor:	szilárdtest áramkör detektálás, SCD
plazma megfigyelés:	axiális
porlasztó típusa:	koncentrikus (Meinhard Type A)
a perisztaltikus pumpacső típusa:	fekete-fekete
az optikai rendszer felbontása:	normal
feloldóképesség:	0,007 nm

#### Az ICP-OES berendezés változtatott paraméterei és értékei

Kicsatolt teljesítmény:	1300 W
Porlasztógáz áramlási sebesség:	0,8 dm <sup>3</sup> /min.
Hűtőgáz áramlási sebesség:	15 dm <sup>3</sup> /min.
Segédgáz áramlási sebesség:	0,5 dm <sup>3</sup> /min.
Mintabetáplálás sebessége:	1 cm <sup>3</sup> /min.
Plazma megfigyelési magassága:	15 mm

Table 1: The parameters of the inductively coupled plasma optical emission spectrometer

2. táblázat

### A vizsgált elemek és az alkalmazott analitikai vonalak hullámhossza

Elem(1)	Hullámhossz (nm)(2)	Elem(1)	Hullámhossz (nm)(2)	Elem(1)	Hullámhossz (nm)(2)
Al	308,215	Ge	209,426	Pr	390,844
As	188,979	Hg	253,652	S	181,975
B	249,772	Ho	339,898	Sc	361,383
Ba	493,408	In	230,606	Se	196,026
Be	313,107	K	404,721	Si	251,611
Bi	223,061	La	379,478	Sm	359,260
Ca	317,933	Li	670,784	Sn	189,927
Cd	228,802	Lu	261,542	Sr	421,552
Co	228,616	Mg	280,271	Tb	350,917
Cr	267,716	Mn	257,610	Te	214,281
Cu	324,752	Mo	202,031	Ti	334,940
Dy	353,170	Na	330,237	Tm	346,220
Er	337,271	Nd	401,225	V	310,230
Eu	381,967	Ni	221,648	Y	371,029
Fe	238,204	P	213,617	Yb	328,937

Table 2: The investigated elements and the applied analytical wavelengths  
Element(1), Wavelength(2)

## Roncsolási eljárás

A roncsolási folyamat 2 lépésből áll, az elő és főroncsolásból. Az 1 g bemért mintához az előroncsolás előtt cc.HNO<sub>3</sub>-at majd a főroncsolást megelőzően cc.H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ot adtunk. A főroncsolás után a roncsolt mintát 50 cm<sup>3</sup>-re töltöttük fel nagytisztaságú vízzel és MN 640W szűrőpapíron szűrtük.

### 3. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

Az első lépés, a mért adatok szöveges állományba helyezése után azok feldolgozhatóvá tétele. Az ICP készülék a mért adatokat átlagolja és az egyes elemekhez tartozó szórását kiszámolja, így lehetőségünk van meghatározni, hogy az adott elemhez tartozó érték meghaladja-e kimutatási határát. A másik érdekes kérdés, hogy egy adott minta esetében számolt koncentráció érték esetén hány tizedesjegyre kerekítsünk. A következő tapasztalati kerekítést használjuk (0,0001-0,1 mg/kg között 4; 0,1-1 mg/kg között 3; 1-10 mg/kg között 2; 10-100 mg/kg között 1 tizedesjegyre; 100 mg/kg fölött egészre kerekítünk).

Adataink fent leírt algoritmusát Excel-makró segítségével végezzük, így több ezer adat esetén is

csak néhány másodpercet vesz igénybe ez az adatkonverziós folyamat.

A következő lépés az így nyert adatok további feldolgozása, amely a mért elemeket (jelenleg 48 elemet mérünk) oszlopokba rendezi és berendezi az egyes TIM mintákhoz tartozó koncentrációkat a hozzátartozó elemekhez. Ez a folyamat jelenleg szintén Excel-makró segítségével történik, a futtatáshoz szükséges idő 1-2 óra között mozog elem- és mintaszámtól függően. Az igényeket egyeztetve folyamatban van egy szoftver készítése, amely ezt a munkát várhatóan néhány percre csökkenti, nem számítva bele az előfeldolgozási fázist, amit ezután is kézzel kívánunk elvégezni.

A mintavételezéseknél kulcskérdés a reprezentativitás. A talajtani szakemberek által kijelölt pontok jól követik az ország talajtípusainak változatosságát és azok eloszlását. Ezt szemlélteti az 1. ábra, amelyet a mérési pontok GPS koordinátái alapján vettünk fel. Az ábrán jól körvonalazódik a 4 megye, ahonnan a mérési adatok származnak, valamint a mérési pontok reprezentatív eloszlása. A mintavételi pontok száma Borsod-Abaúj-Zemplén (96), Hajdú-Bihar (71), Heves (63) és Szabolcs-Szatmár-Bereg megyében (76).

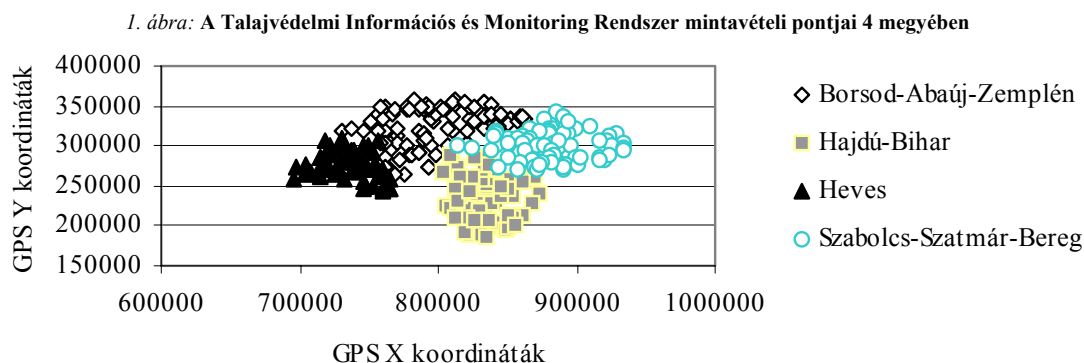


Figure 1: The sampling points of Soil Information Monitoring System in 4 countries

A következő kérdés, hogy a TIM minták teljes feltárással mért elemtartalma mennyire egyezik meg az általunk mért értékekkel. Ezt azért fontos megvizsgálni, mert a saját vizsgálatokban a szkandium csoport és a lantanidák vizsgálatát helyezzük előtérbe, ezek többségét pedig a Növény- és Talajvédelmi Szolgálat laboratóriumaiban nem elemezték. Ezért számos mind a két laboratórium által vizsgált elem közül olyan viszonylag jól mérhető elemet választottunk bemutatásként, amely mindkét mérésben megtalálható és jól reprezentálja a mért értékek jó egyezőségét. Erre az alumíniumot választottuk ki, amelyet a 2. ábrán mutatunk be. Az ábrán a DE ATC Mezőgazdasági Termékfeldolgozás és Minősítés Tanszék által mért több mint 1000 talajminta Al eredményének függvényében ábrázoltuk a Hajdú-Bihar Megyei Növény- és Talajvédelmi Szolgálat által mért ugyanazon talajminták Al koncentrációját. Az adatok egyértelműen mutatják az egyes minták esetén mért koncentrációk hibahatáron belüli egyezőségét,

amelyet alátámaszt az egyenes iránytangensének 1-hez jól közelítő értéke (0,98), amely megközelítően 45°-os szöget továbbá megközelítően azonos mért koncentrációkat jelent. A regresszió 0,976-os értéke is azt jelenti számunkra, hogy a mért pontok nagyon közel esnek az illesztett egyeneshez.

6 talaj főtípus elemtartalmát vizsgáltuk, amelyek között megtalálhatók voltak a szkandium csoport elemei valamint a lantanidák is. Ezek közül a 3. ábrán 6 elem koncentráció nagyságát és eloszlását ábrázoltuk. A 6 elemet a szkandium csoportból illetve a lantanidák közül választottuk ott, ahol a mért adatok a kimutatási határ fölött voltak.

A 3. ábra alapján azt állapíthatjuk meg, hogy az általunk vizsgált lantanidák és szkandium csoport elemei közül a neodímium az átlagosan legnagyobb mennyiségben előforduló elem. A neodímium átlagosan kétszeres koncentrációban van jelen, mint a gadolínium és az ittrium, továbbá átlagosan 4-szeres koncentrációban van jelen, mint a praeodímium, a szkandium és a szamárium.

2. ábra: A DE ATC Mezőgazdasági Terméfeldolgozás és Minősítés Tanszék és a Hajdú-Bihar Megyei Növény- és Talajvédelmi Szolgálat laboratóriumaiban mért Al koncentrációk ICP-OES berendezésekkel, teljes feltárással

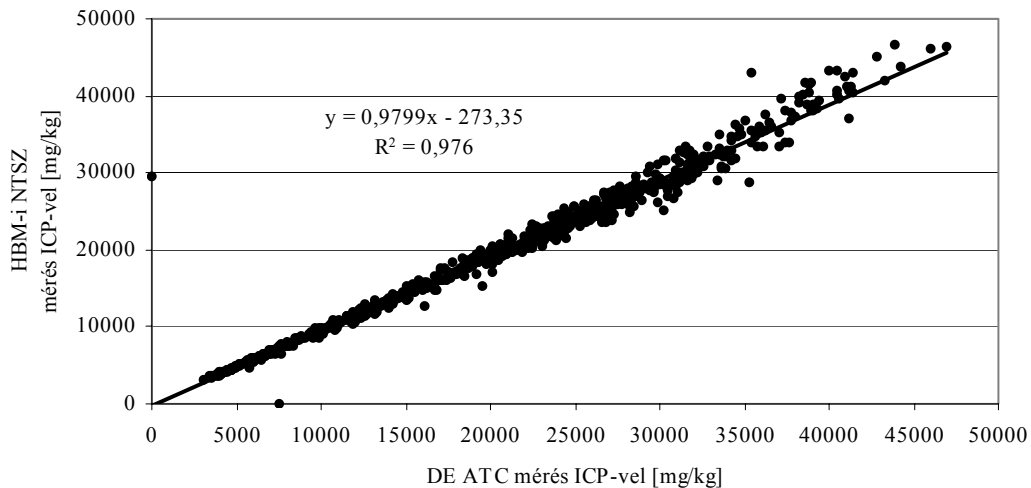


Figure 2: Correlation of measured Aluminium concentrations by the University of Debrecen Centre of Agricultural Sciences, Department of Food Processing and Quality Testing and Plant Health and the Soil Conservation Station Debrecen, using ICP-OES equipment and  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  digestion sample preparation method

3. ábra: 6 elem (szkandium csoport és lantanidák) koncentráció nagysága és eloszlása különböző talaj főtípusok esetén

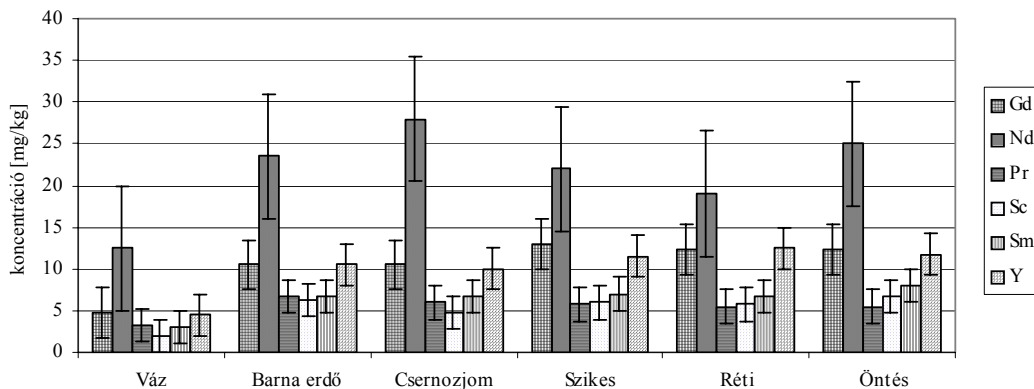


Figure 3: Concentration and distribution of 6 examined elements (the group of scandium and the lanthanide series elements) in different types of soil

A vizsgált talajminták diszprózium, európium, lutécium, terbium és itterbium koncentrációértékei 1 mg/kg alatt voltak, ezért az ábrán nem is kerültek feltüntetésre.

A 3. ábrán jól látható, hogy a váztalajokban valamennyi általunk mért elem koncentrációja lényegesen alacsonyabb, mint a többi talaj főtípus esetében. Ha a váztalajokban mért elemek koncentrációját egységnyinek tekintjük, akkor a többi

talaj főtípus esetén ugyanezen elemek koncentrációja 2-2,5 között változik.

### KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A szerzők köszönetük fejezik ki az MKM FKFP-0013/2000 és az OTKA T38450 pályázatok anyagi támogatásáért, valamint a Növény- és Talajvédelmi Szolgálat által rendelkezésre bocsátott adatokért és mintákért.

### IRODALOM

Bartha, A.-Bertalan, É. (1997): Determination of rare earth elements of rock samples ICP-MS using different sample decomposition methods. Acta Minerologica-Petrographica, Szeged, XXXVIII. 131-149.  
Crock, J. G.-Lichte, F. E. (1982): Determination of rare earth elements in geological materials by inductively coupled argon plasma/atomic emission spectrometry. Analytical Chemistry, 1329-1332.

Kádár I. (1995): A talaj-növény-állat-ember tápláléklánc szennyeződése kémiai elemekkel Magyarországon. MTA-TAKI, Budapest  
Lichte, F. E.-Allen, L. M.-Crock, J. G. (1987): Determination of rare earth elements in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry. Analytical Chemistry, 1150-1157.  
TIM szakértői bizottság (1995): Talajvédelmi Információs Monitoring Rendszer Módszertan, Budapest