



MAGYAR AGRÁR- ÉS
ÉLETTUDOMÁNYI EGYETEM

KÖRNYEZETTUDOMÁNYI DOKTORI ISKOLA

**ELEMANALITIKAI ÉS IZOTÓPTECHNIKAI
MÓDSZEREK FEJLESZTÉSE ÉS ALKALMAZÁSA
POTENCIÁLISAN TOXIKUS ELEMTARTALOM
MEGHATÁROZÁSÁRA ÉS MONITOROZÁSÁRA
TALAJ/VÍZ/ÜLEDÉK RENDSZERBEN**

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

DOI: 10.54598/003410

TAKÁCS ANITA

Gödöllő

2023

A doktori iskola

- megnevezése:** Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem,
Környezettudományi Doktori Iskola
- tudományága:** Környezettudomány
- vezetője:** Csákiné Dr. Michéli Erika
MTA levelező tagja, egyetemi tanár, intézetigazgató,
tanszékvezető
Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem,
Szent István Campus,
Környezettudományi Intézet,
Talajtani Tanszék
- témavezetők:** Dr. Heltai György
professzor emeritus, az MTA doktora
Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem,
Szent István Campus,
Környezettudományi Intézet,
Környezetanalitikai és Környezettechnológiai
Tanszék
- Dr. habil. Horváth Márk Kálmán
habilitált egyetemi docens
Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem,
Szent István Campus,
Környezettudományi Intézet,
Környezetanalitikai és Környezettechnológiai
Tanszék

Az iskolavezető jóváhagyása

A témavezető(k) jóváhagyása

A munka előzményei, célkitűzések

Doktori munkám szorosan kapcsolódott az ösztöndíjas munkahelyemen 2013-tól 2017-ig folyó „Nehézfém-szennyezés környezeti mobilitásának és időbeli átalakulásának értékelése szekvens extrakciós módszerekkel” című OTKA 108558 pályázathoz és annak célkitűzéseire. A kutatócsoport munkájának és így doktori kutatásaimnak fő célja az Európai Unióban édesvízi üledékek potenciálisan toxikus elem (PTE)-tartalmának vizsgálatára ma általánosan ajánlott BCR 3+1 lépéses frakcionálási eljárás metodikai továbbfejlesztése és különböző mátrixokra (talaj és üledék) és PTE-kre történő validálása és eredeti speciesz formák kinyerésére alkalmas eljárás továbbfejlesztése és kidolgozása volt. Ezek alkalmazásával az általunk korábban vizsgált nehézfém szennyezést elszenvedett területen, a Gödöllő-Isaszeg közötti törendszerben (1995-1998), értékeltük az első felmérés időpontja óta bekövetkezett változásokat a potenciálisan toxikus elemek környezeti mobilitási lehetőségeinek átalakulásában, eredeti és újonnan mintavételezett réteg üledékminták felhasználásával. Korábban az eredeti speciesz formák kinyerésére kifejlesztett szuperkritikus folyadék extrakciós (SFE) módszerünket továbbfejlesztettük és radioanalitikai méréseket végeztünk γ -spektrometriával. A kutatócsoport e módszerfejlesztő munkájában tevékenyen részt vettem, és PhD-kutatómunkám céljait ennek alapján a következőkben összegeztem:

I.) Egyes potenciálisan toxikus elemek speciációs és frakcionálási analitikai módszereinek fejlesztése üledék-, talajminták esetén; elsősorban fejleszteni kívánom a különböző frakcionálási módszereket az eddig alkalmazott módszerek hiányosságainak csökkentésével, különös tekintettel a BCR szekvens extrakciós módszerre.

II.) Új, a minta eredeti speciesz formáit megőrző frakcionálási módszerek keresése, áztatásos (leaching) metodikák helyett egy folyamatos áramlású kioldási módszer továbbfejlesztése, kinetikai egyenletekkel (modellekkel) alátámasztva. E célból a korábban a tanszéken kidolgozott szuperkritikus folyadék extrakciós (SFE) módszer optimalizálása a potenciálisan toxikus elemtartalom meghatározásának céljából. Az optimalizált technika

teljesítőképességének értékelése a könnyen mobilizálható elemfrakció kioldására.

III.) Tavi üledékminták és talajminták pszeudototal- és frakcionált elemtartalmának összevetése, (geo)statisztikai kiértékelése és a várható nehézfém-tartalmak modellezése a környezeti mobilitás meghatározása, kapcsolódva az EU Víz Keretirányelv (VKI) és a humánegészségügyi jogszabályi követelményekhez.

IV.) Tavi üledékminták γ -radioanalitikai vizsgálatai az üledékképződés időbeni lefolyásának és változásának értékelésére.

Anyag és módszer

Vizsgálataimhoz nagyhőrsöki, mosonmagyaróvári és kecskeméti talajmintákat használtam, melyek a MATE Talajtani Tanszék Talajerőgazdálkodás csoport talajbankjából származnak. A budakalászi, imrehegyi és kiskunhalasi talajmintákat 2015-ben mintavételeztem, melyek átlagos mélysége 0-30 cm volt. Mindhárom területen konyhakerti jellegű mezőgazdasági tevékenység zajlik, szerves trágya felhasználása mellett. A vásárosnaményi üledék minta, továbbá a Gödöllő-Isaszeg I-VII. számú halas tavaiból származó réteg üledékmintákat a 108558 számú OTKA pályázat keretében 2013-ban gyűjtöttük be.

A potenciálisan toxikus elemek pszeudototal elemtartalmának meghatározása

A teljes (pszeudototal) elemtartalmat az MSZ 21470-50:2006-os szabvány szerint mikrohullámmal támogatott ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$) elegyében végzett roncsolás után határoztam meg, melyhez CEM MARS 5 zárt terű, hőmérséklet- és nyomásszenzorokkal ellátott mikrohullámú készüléket használtam.

BCR szekvens extrakció

Az elemtartalom frakcionálására a BCR (Community Bureau of Reference) ajánlás szerinti eljárást alkalmaztam (1. táblázat), kezdetben az eredeti protokoll szerint. Mivel a munkahelyemen a korábbi kísérletek még 1993-ban kezdődtek meg, így azok az eredeti protokollt alkalmazzák. A BCR ajánlás rendkívül időigényes (5-6 nap), és az extraktumokban nem őrizhető meg az egyes elemi specieszek eredeti formája.

Az eredmények összevethetősége érdekében a vizsgálataimat elvégeztem, mind a régi protokoll szerint, majd a módosított protokollhoz kifejlesztett referencia mintával is (Rauret et al., 2001), így a későbbiekben az eredeti és a módosított protokoll szerinti kioldás várható eltéréseit is értékelni tudtam.

1. táblázat: Az EU BCR által ajánlott (3+1) lépéses extrakciós módszer üledékek és talajok elemtartalmának frakcionálására (Ure et al. 1993)

BCR háromlépcsős szekvens extrakció	Kémiai információ
1. lépés: minta + 0,11 mol dm ⁻³ HOAc	vízoldható, kicserélhető és a karbonátokhoz kötött elemtartalom
2. lépés: 1. lépés maradéka + 0,1 mol dm ⁻³ NH ₂ OH * HCl (pH = 2)	redukálható (vas) mangán oxihidroxidokhoz kötött elemtartalom
3. lépés: 2. lépés maradéka + 8,8 mol dm ⁻³ H ₂ O ₂ roncsolás + 1 mol dm ⁻³ NH ₄ OAc (pH =2)	oxidálható (pl. szulfidokhoz és szerves anyagokhoz kötött) elemtartalom
+ 1. lépés: 3. lépés maradéka feltárással	reziduális frakció
+ 2. lépés: eredeti minta feltárással	pseudototál elemtartalom

SFE frakcionálás

A MATE-n (korábban SZIE-n) 15-20 évvel ezelőtt (Heltai et al., 2000; Heltai et al. 2002) a BCR ajánlás kiegészítésére egy az eredeti állapotú specicszék megőrzésére alkalmas, szuperkritikus extraktorban CO₂ és H₂O alkalmazására alapozott folyamatos áramlású, háromlépéses eljárást fejlesztettek ki (2. táblázat).

2. táblázat: A 3 lépéses CO₂/H₂O szekvenciális extrakció módosított sematikája

Lépés	Kivonatok	Kémiai információ (frakció)
1.	Szuperkritikus CO ₂ (80 °C, 27 MPa, 60 min)	CO ₂ -oldható organikus frakciók és szulfidok (apoláros szerves anyagok)
2.	Szubkritikus H ₂ O (80 °C, 27 MPa, 90 min)	H ₂ O-oldható frakciók
3.	Szubkritikus H ₂ O/CO ₂ (5%) (80 °C, 27 MPa, 90-180 min)	Karbonát-tartalomhoz kötött

A korábban alkalmazott nagyméretű extraháló oszlop méretét lecsökkentettem (40,40 cm³-ről 22,78 cm³-re, ami 43,61%-os térfogatcsökkenést jelent), így a betöltött kb. 1:20 minta-kvarchomok arányát is csökkenteni tudtam 1:2 minta-kvarchomok arányra; amely 0,5 g talajminta és 1,0 g kvarchomok betöltését jelentette. A minták 0,5000g-os részleteit 1,0000g-nyi kvarchomokkal kevertem be, majd 2-4 órán át extraháltam mintától függően. Az extraktumokat 5 perces szakaszokban vettem le, kivételt képez a nagyhöröcsöki minta, ahol 10 perces szakaszokban gyűjtöttem az extraktumokat. Az SFE szekvens

extrakció befejező (+1) lépéseként a rezidumjaimat $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ elegyével mikrohullámú rásegítéssel elroncsoltam, ugyanazon beállítási paraméterek mellett, melyeket a pszeudototal elemtartalom és a BCR protokoll utolsó (+1) lépésénél alkalmaztam. A különböző eljárásokkal nyert vizes és savas oldatok, illetve a feltárt rezidumok elemtartalmát ICP-OES módszerrel határoztam meg.

Elemtartalom meghatározása Induktív Csatlósú Plazma Optikai Emissziós Spektrométerrel (ICP-OES)

Az általunk használt Horiba Jobin Yvon ACTIVA-M ICP-OES készülék működési paraméterei a következők voltak: plazma teljesítmény *1200 W*, plazma gáz *16 L/min*, burkoló gáz *0,3L/min*, porlasztó nyomás *2,89 bar*, porlasztó áramlás *0,83 mL/min*, auxiális gáz *0,6 L/min*, argonnedvesítés, ciklon típusú ködkamra és a Meinhard porlasztó.

Vizsgálataim során a következő elemeket mértem: Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, S és V. Elemanalitikai mérések validálásához a BCR CRM 701 referencia elemet használtam, amelyben a BCR frakcionálás 3 lépését Cd, Cr, Cu, Ni, Pb és Zn elemekre tanúsították (USEPA 1994; Wai et al, 1997, Zemberyová et al., 2006; Zhan et al., 2014). A kalibrálást extrahálószer-oldószer mátrix illesztett többelemes standardokkal végeztem el (MERCK CertiPUR 1.11355.0100 ICP többelemes standard oldat IV.: 23 elem híg salétromsavban) (Heltai et al., 2019).

Oszloptanulmányok kiértékelése elsőrendű kinetika segítségével

Részletesebb kiértékelés során különböző matematikai modellek futtatását végeztem el. A kinetikai görbék tanulmányozása során az alábbi egyenlettel számoltam (Fit Exponential Decay/First Order):

$$y=A_1*\exp(-x/t_1)+y_0, \text{ melyben} \quad [1.]$$

az A_1 a kezdőponttól a végpontig terjedő y tengelyen leolvasható „szakasz”; t_1 az időfaktor reciproka ($1/t_1=k$ = kinetikai állandó), melyet $\ln 2$ -vel szorozva megadja a felezési időt ($t_{1/2}$), amely a kioldódás sebességét jelzi, az y_0 tényező pedig az aszimptótát jelenti. A felezési idő nem függ a reaktáns kiindulási

koncentrációjától. Ez azt jelenti, hogy egy elsőrendű reakció során a kiindulási koncentráció mindig ugyanakkora időközönként feleződik.

Visszanyert elemtartalom meghatározása

A módszer hatékonyságát és a kapott eredmények pontosságát a szekvens extrakciók során alkalmazott különböző reagensekkel kapott elemtartalmak összege az összelemtartalom hányadosának százalékos alakjában szokás megadni, melyet az alábbi egyenlet ír le:

$$\text{Visszanyert elemtartalom (\%)} = \left(\frac{c_{\text{vizold}} + c_{\text{red}} + c_{\text{ox}} + c_{\text{rez}}}{c_{\text{összelem}}} \right) \times 100 \quad [2.]$$

ahol: c_{vizold} , c_{red} , c_{ox} , c_{rez} és az $c_{\text{összelem}}$ a vízoldható, kicserélhető és a karbonátokhoz kötött elemtartalmat, a redukálható (vas)-mangán oxi-hidroxidokhoz kötött elemtartalmat, az oxidálható (pl. szulfidokhoz és szerves anyagokhoz kötött) elemtartalmat, reziduális frakciót [mg/kg] és az összelemtartalmat jelentik [mg/kg] -ban kifejezve (Saleem et al., 2018).

Különböző geokémiai indexek használata a szennyezettségi és környezeti kockázatok értékelése céljából

A potenciálisan toxikus nehézfémek (várható) kockázatait eltérő indexek segítségével osztályoztam, melyekhez külön-külön 1-1 értéket, kategóriát rendeltem; így a későbbiekben szemléletesebben tudom jellemezni a mérési eredményeimet. Az indexeket 2 csoportba rendezve alkalmaztam:

- (a) összes elemtartalomhoz kapcsolódó indexek és a
- (b) frakcionált elemtartalomhoz kapcsolódó indexek.

Összes elemtartalomhoz kapcsolódó indexek

Szennyezettségi tényező - Contamination factor [CF]

A toxikus anyagok szennyezettségének hatásfokát egy közegben a szennyezettségi tényezővel (CF) írjuk le (Hakanson, 1980), amely:

$$CF = \frac{c_n}{B_n}, \text{ ahol} \quad [3.]$$

c_n a mért elem koncentrációja és a B_n a vizsgált elem háttérkoncentrációja [mg/kg]-ban kifejezve.

Feldúsulási faktor - Enrichment Factor [EF]

Egy igen széles körben elterjedt mérőszám (Buat-Menerd and Chesselt, 1979), mellyel leírjuk, hogy mennyivel nőtt egy adott elem koncentrációját a mintavételi közegben az természetes abundanciájához képest az egyes antropogén hatások következtében.

$$EF = \frac{c_n(\text{elem})/c_{\text{ref}}(\text{elem})}{B_n(\text{háttér})/B_{\text{ref}}(\text{háttér})}, \text{ ahol} \quad [4.]$$

c_n (elem) a mért elem koncentrációja, c_{ref} (elem) a referencia elemnek választott elem mért koncentrációja, B_n (háttér) a mért elem háttérkoncentrációja az és B_{ref} (háttér) a referencia elem háttérkoncentrációja [mg/kg]-ban kifejezve.

Geoakkumulációs index - Geo-accumulation Factor [I_{geo}]

Eredetileg Müller határozta meg 1969-ben a szennyezettség mértékét leíró, 2 mikronos frakciókban előforduló potenciálisan toxikus elemekre. A globálisan használt formula az alábbi:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \frac{c_n}{1,5 \times B_n}, \text{ ahol} \quad [5.]$$

c_n a mért elem koncentrációja, B_n a vizsgált elem háttérkoncentrációja [mg/kg]-ban kifejezve és „1,5” konstans, melyet természetes ingadozások és a nagyon kismértékű antropogén hatások miatt vezették be.

Szennyezettségi terhelési index - Pollution Load Index [PLI]

Ez az empirikus index egyszerű, összehasonlító eszközt biztosít a potenciálisan toxikus nehézfémek szennyezettség mértékének feltérképezéséhez (Saleem et al., 2018). Leírja, hogy a talajok és üledékek milyen kapcsolatban lehetnek/vannak azon potenciálisan toxikus nehézfémekre, melyek hatással lehetnek a flórájukra és faunájukra.

$$PLI = (CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \dots \times CF_n)^{\frac{1}{n}}, \text{ ahol} \quad [6.]$$

$CF_n = „n”$ számú mintára kapott kontaminációs faktor.

Frakcionált elemtartalomhoz kapcsolódó indexek

Biológiailag hozzáférhető elemek indexe - Bioavailable Metal Index [BMI]

A szennyezett talajok jellemzésére és kármentesítésére irányuló szabályozási keretrendszerek kockázatalapú megközelítés felé mozdultak el, figyelme véve a (potenciális) szennyező források biológiailag való hozzáférhetőségét a teljes bioszféra esetén. Ennek leírására Rosaldo és munkatársai 2015-ben alkották meg az alábbi indexet:

$$\text{BMI} = \left[\frac{C_{F1}^1}{c_R^1} \times \dots \times \frac{C_{F1}^i}{c_R^i} \times \dots \times \frac{C_{F1}^n}{c_R^n} \right]^{\frac{1}{n}}, \text{ ahol} \quad [7.]$$

C_{F1}^i = könnyen felvehető, vízoldható elemtartalom (BCR szekvens extrakció első lépése = F1) „i” elem esetében

C_R^i = könnyen felvehető, vízoldható elemtartalom a háttérminta esetében és

n = a vizsgált PTE (potenciálisan toxikus nehézfémek) száma.

Biológiai hozzáférhetőség indexe - Bioavailability Factor [BF]

Definiálja az egyéni fizikai, kémiai és biológiai kölcsönhatásokat, amelyek meghatározzák a flóra és a fauna talajjal és üledékekkel kapcsolatos potenciálisan toxikus nehézfémekkel való kitétséget (Okbah et al., 2020).

$$\text{BF} = \frac{C_{\text{bio}}}{C_{\text{total}}}, \text{ ahol} \quad [8.]$$

C_{bio} = a vízoldható, könnyen felvehető elemtartalom [mg/kg] és

C_{total} = a teljes elemtartalom [mg/kg].

Egyéni szennyezettségi tényező - Individual Contamination Factor [ICF]

Fontos szempont a vizsgált elemek szennyezettségi tényezőjének meghatározása, amely jelzi az adott elem környezetre gyakorolt kockázatának mértékét a retenciós idejéhez viszonyítva (Forghami et al., 2012), melyet az alábbi egyenlettel írhatunk le.

$$\text{ICF} = \frac{\text{EXC} + \text{CARB} + \text{RO} + \text{OM}}{\text{RES}}, \text{ ahol} \quad [9.]$$

EXC = kicserélhető elemtartalom
CARB = karbonátokhoz kötött elemtartalom
RO = redukálható oxidokhoz kötött elemtartalom
OM = szerves anyagokhoz kötött elemtartalom és
RES = reziduális frakció.

Kockázatértékelési kód - Risk Assessment Code [RAC%]

Meghatározza a különböző fázisokban az elemek biológiai hozzáférhetőségét és az azokhoz kapcsolódó kockázatokat a vízi ökoszisztémákban (Saleem et al., 2015). A nyomelemek kockázatértékelését RAC% index segítségével határozható meg; mely függ a szekvens extrakció első (F1) és második (F2) lépéseitől (Perin et al., 1985, Zhao et al., 2012.), melyet a régi BCR szekvens extrakcióra dolgoztak ki.

$$\text{RAC} = \text{EXC}\% + \text{CARB}\%, \text{ ahol} \quad [10.]$$

EXC% = kicserélhető elemtartalom (F1) és
CARB% = karbonátokhoz kötött elemtartalom (F2).
A módosított (3+1 lépéses) BCR protokoll, miatt a $\text{RAC} = \text{F1}(\%)$

Radioanalitikai vizsgálat γ -spektroszkópiával

Az üledékminták radioanalitikai elemzését γ -spektroszkópiával végeztük el. A szárított és homogenizált mintákat a Marinelli tartályokhoz hasonló geometriájú, légmentesen záródó, 38 cm³-es műanyag dobozba töltöttük és egy szilárdtest-detektort (Canberra HPGe) 1333 keV félszélesség-érzékelőt használtunk egy többcsatornás analizátorhoz csatlakoztatva. Az radionuklidok aktivitását [Bq/kg] egységekben határoztam meg. Dolgozatomban a csernobili eredetű ¹³⁷C aktivitását hasonlítottam össze az egyes rétegekben (Heltai et al. 2018.)

Eredmények és azok megbeszélése

Üledékminták pszeudototál elemtartalom meghatározása

A Gödöllő-Isaszegi tórendszer I-es (3 rétegminta) és VII-es (4 rétegminta) tavainak üledékéből 2013-ban újra mintavételezésre került sor. A rétegmintákat 10 cm-es felosztásokban elemeztem, melyekből MSZ 21470-50:1998 szabvány szerinti mikrohullámú feltárást követően ICP-OES módszerrel 11 elem koncentrációját határoztam meg, melyek az alábbiak voltak: kadmium (Cd), kobalt (Co), króm „összes” (Cr), réz (Cu), vas (Fe), mangán (Mn), nikkel (Ni), ólom (Pb), cink (Zn), kén (S) és vanádium (V).

Eredményeim értékelése során megvizsgáltam, hogy adott szelvény 10 cm-es felosztásaiban, továbbá, hogy az adott rétegmintában hogyan viselkednek az elemek egymáshoz képest, melyeket összevettem a 1996-os mintavételi év eredményeivel is. A korábbi évek kutatási kimutatták, hogy az I-es tóban kommunális, míg a VII-es tóban ipari eredetű PTE akkumulálódás figyelhető meg, melyeket szintén alátámasztanak az általam bemutatott eredmények is. Mint tudni illik az I-es tó esetén Gödöllő város tisztított szennyvizét 1995-ig, míg a VII-es tónál a part mellett elhelyezkedő gépgyár csapadékvizét vezették el.

A Cd koncentrációja az I-es tó 1-es, 2-es és 3-as teljes hosszanti szelvényében határérték túllépés tapasztalható, a VII-es tó esetében a 9-es ponton a felső 50 cm-ben, 10-es ponton a felső 20 cm-ben, a 11-es ponton a felső 20 cm-ben, míg a 12-es ponton a felső 10 cm-ben figyelhető meg határérték túllépés, elsősorban a króm és a cink esetében.

A VII.-es tóból 2013-ban vett üledékmagmintákban a PTE-koncentráció csökkenésének tendenciája figyelhető meg legtöbb elem esetében, kivételt képez ez alól a vanádium és a cink elemek. A Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb és a Zn koncentrációja a mélyebb rétegekben 2013-ban jelentősen csökkent, de a 0-10 cm-es felső rétegben még mindig igen magas, melyek néhány esetben meghaladják a szennyezetségi határértékeket is.

A Fe - és Mn koncentrációja minden rétegben jelentősen megnőtt 2013-ban, valószínűleg a 2003-as üledékeltávolítási művelet során kialakult oxidatív körülményekkel magyarázható. Általánosságban megállapítható, hogy a PTE-szennyezés eltávolítása a VII-es tóból 2003-ban nem volt teljes.

Szekvens extrakció BCR protokoll alapján

Az általam alkalmazott certifikált BCR CRM-701-es üledékminta 6 elemre van bizonylatolva, melyek a kadmium (Cd), króm (Cr), réz (Cu), nikkel (Ni), ólom (Pb) és cink (Zn) elemek. Fontosnak tartom itt is megemlíteni, hogy a +1. és + 2. lépések során kapott eredmények csak indikatív információval szolgálnak számunkra.

A BCR 1-es frakciójában a PTE-k aránya jelentősen csökkent, mely annak tulajdonítható, hogy a 2003-as üledékeltávolítás során a legmobilisabb frakció ez elfolyó vízzel tovább szállítódott.

A BCR 2-es frakció aránya a több elem esetében jelentősen megnőtt, ez az oldhatatlan vas- és mangánoxidok képződésével magyarázható, mivel az üledék felső rétege közvetlenül érintkezett a levegővel.

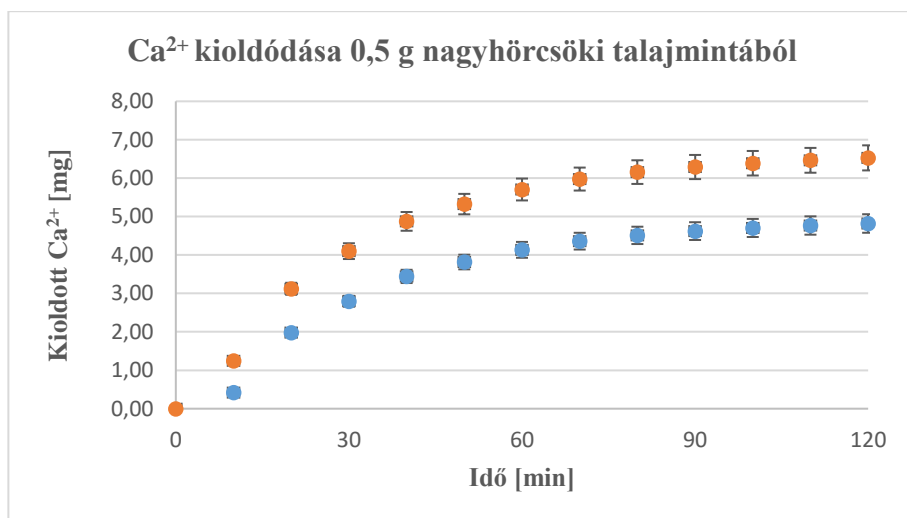
A pszeidototál elemtartalom eredmények kiértékelésénél tett megállapításom itt is helyt áll, hogy a PTE-szennyeződés eltávolítása a VII-es tóból nem volt teljes 2003-ban.

Szuperkritikus folyadék extrakció (SFE) módszerfejlesztése és a 3. lépés kinetikai vizsgálata

A kinetikai vizsgálataimnak alapjául szolgált Halász (2010) korábbi módszerfejlesztése, oly módon; hogy a korábban alkalmazott oszlopkonstrukciót lekicsinyítettem és 0,5000g-os mintabetöltést alkalmaztunk a vakminta mellett.

A felhasznált minták az alábbiak voltak:

- ✧ analitikai tisztaságú kvarchomok (VWR)
- ✧ nagyhőrcsöki talaj
- ✧ kecskeméti talaj
- ✧ mosonmagyaróvári talaj



1. ábra: Ca²⁺ kioldódása a nagyhorcsöki talajmintából (kék pontok: 2011. év, piros pontok: 2015. év)

A korrigált Ca²⁺ ionok koncentrációját összevetve az extrakciós idő, illetve a minták összes Ca²⁺ koncentrációjának függvényében (1. ábra); elmondható, hogy az új oszloppal kinyert frakciók összevont koncentrációik alapján a nagyhorcsöki minta esetén 17,81%-kal több Ca²⁺-t sikerült extrahálnunk, melyet a 3. táblázat szemléltetnek. Telítési idők grafikus ábrázolásról elmondhatjuk, hogy a nagyhorcsöki minta esetén 120 perc alatt 6,55 mg Ca²⁺-t tudtam kioldani.

3. táblázat: A nagyhorcsöki minta Ca²⁺ kioldódásának mértéke

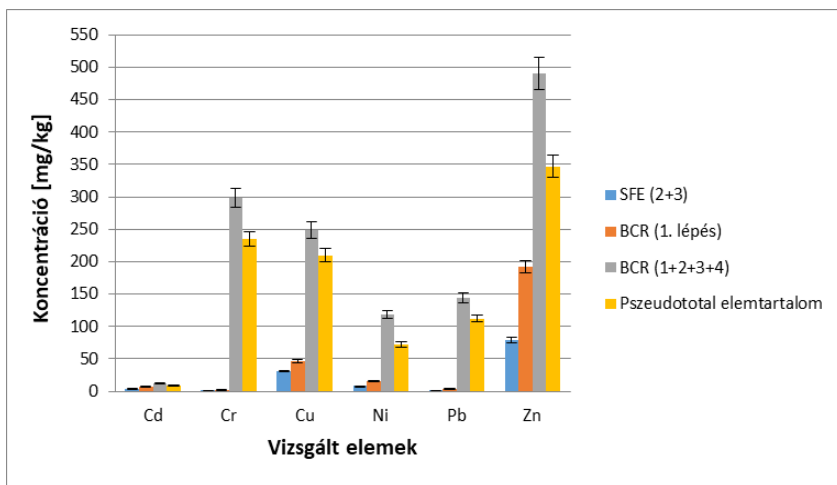
Nagyhorcsök			
	Extrakciós idő [min]	Kioldott ΣCa ²⁺ [mg]	Korrigált kioldott Ca ²⁺ [mg]
Régi oszlop	120	8,54	4,82
Új oszlop	120	10,25	6,55

Elmondható, hogy az extraháló oszlop méretének lecsökkentésével jelentős kioldásból származó problémára találtunk megoldást, mint például sikeresen lecsökkentettük a vak értékéből származó zavaró hatásokat.

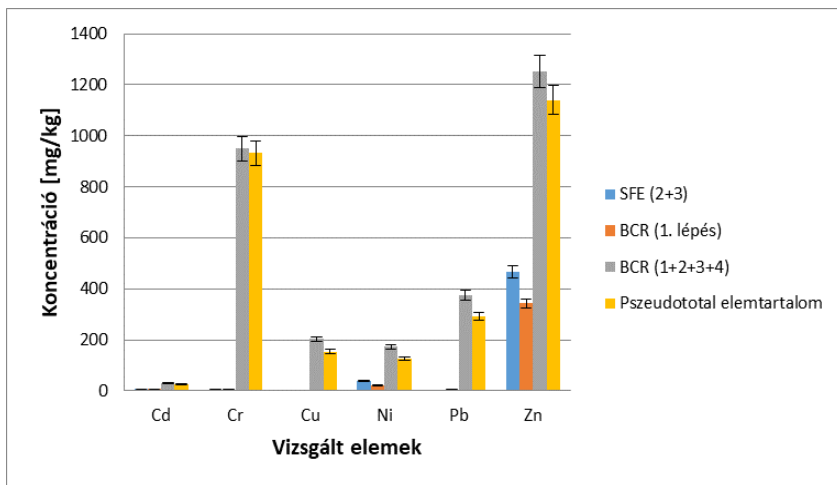
Metodikai összehasonlítások, visszanyerhető elemtartalmak meghatározása üledék rétegekben

Az alábbi két grafikon (2. ábra és 3. ábra) szemlélteti a BCR-701-es üledék referencia minta és a Gödöllő-Isaszeg között

található VII.tó/10-es szelvényből származó üledékminta nehézfémek koncentrációinak megoszlását az SFE (szubkritikus H₂O-zel és szubkritikus H₂O/CO₂ keverékével kinyert elemtartalmak összege), BCR (1. lépése és a 4 lépésének összege) és a mikrohullámú feltárás között. Jól látható a két grafikonon, hogy a könnyen mobilizálható elemek; a réz, a nikkel; de legfőképpen a cink elemtartalma emelkedik ki az SFE eljárás során.



2. ábra: BCR-701-es referencia minta értékeinek összehasonlítása (5%-os hibasávval)



3. ábra: Gödöllő- Isaszeg V. tó (0-10cm) üledékminta értékeinek összehasonlítása (5%-os hibasávval)

A BCR szekvens extrakciós eljárással és a továbbfejlesztett SFE eljárással elérhető frakcionálási eredményeket a BCR CRM-

701 minta és a Gödöllő-Isaszegi tórendszer VII. számú halas tavából vett üledékminta segítségével hasonlítottam össze.

A BCR CRM-701 referencia mintára mért és hitelesített értékek különbsége $p=5,0$ %-os szinten szignifikáns különbséget mutatnak, ezek a különbségek $p=0,1$ %-os szinten nem szignifikánsak. Megállapítható, hogy a BCR CRM-701 esetében a mért és a hitelesített koncentrációk elfogadható egyezést mutatnak, azaz a BCR szekvens extrakció alkalmazása megbízhatóan történt. Ezek alapján elmondható, hogy a gödöllői-isaszegi üledékmintára kapott frakcionálási eredmények is megbízhatóak.

A BCR CRM-701 - és a gödöllő- isaszegi tó üledékmintájának frakcionálási eredményeit összehasonlítva megállapítható, hogy mindkét üledékminta minden frakcióban jelentős mennyiségű PTE-t tartalmaz, és az egyes elemek frakciók közötti eloszlása jól tükrözi a szennyeződés eredetét. Látható, hogy a leginkább mobilizálható 1. frakció a réz kivételével mindkét mintában azonos nagyságrendben tartalmaz PTE-eket. A 1. BCR lépéssel hasonló, de nem pontosan azonos mennyiségű PTE oldható ki, mint az összegzett három SFE lépéssel, azaz az SFE eljárásunk a legpontosabban a könnyen mobilizálható PTE frakciókat jellemzi.

A korábbi tapasztalatok (Heltai et al. 2002) alapján a Cd, Pb, és Zn elemekre nagyságrendi különbségek adódtak a két módszer között, melyet az extrakciós idők megnövelésével sikerült kiküszöbölnünk. A mobilis elemfrakciót a BCR-ajánlás szerinti ecetsavas kioldás önmagában jellemzi, míg az SFE eljárás két frakcióra bontja, vízoldható és karbonátokhoz kötött frakciókra

A $(\text{BCR } 3)/(\text{CO}_2)$ arányából az apoláris jellegű szerves anyagokra, illetve esetleg elemi kénre tudunk következtetni. A mintákat összevetve elmondható, hogy mindkét esetben a cink és a kadmium könnyebben mobilizálódik a többi elemhez képest. A VII.-es tó 10-es szelvénye esetén a magas arány alapján feltételezhető, hogy a nikkellel, az ólom és a kadmium jelentős része szerves anyaghoz kötődik.

Halastavak üledékmintáinak geokémiai jellemzése rétegek szerint, PTE-k mobilizációjának kockázati becslése

A geokémiai indexek értékeihez egy adott kategóriát rendelünk, melyek általában (indextől függően) 1-5/1-6/1-7 közti értékeket kapnak. A Fe-t választottam referencia elemnek, melyet

számos szakirodalom javasol. Az indexeket kadmiumra (Cd), kobaltra (Co), krómra (Cr), rézre (Cu), mangánra (Mn), nikkelre (Ni), ólomra (Pb) és cinkre (Zn) számoltam ki.

Az általam alkalmazott geokémiai indexek nagyon jól összevethetőek a PTE-k pszeudototál és szekvens extrakciós eredményekkel, továbbá az MSZ és EPA szabványok háttértékes rendszerével. Fontosnak tartom megjegyezni, hogy míg a környezetanalitikában a $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ MW feltárást, addig a környezeti geokémiában királyvizes feltárást részesítik előnyben.

A szakirodalmakban a geokémiai indexek kiértékelésénél nincs kötelezően alkalmazandó mátrix sem, ebből adódóan kisebb eltérések lehetnek. A következőkben 8 geokémiai indexre kapott eredményeimet mutatom be.

Összes elemtartalomhoz kapcsolódó indexek kiértékelése

Szennyezettségi tényező - Contamination factor [CF]

A kadmium CF értékéről elmondható, hogy az I-es tó/1-3 rétegminták esetében nagyon magas értékeket kaptam, amely a VII-es tó/10, 11-es rétegminták is igaz. A kobaltnál, a mangánnál és a nikkelnél alacsony szintű szennyezés figyelhető meg, habár a nikkelt esetében már 6 rétegben mérsékelt szintű szennyezés áll fenn. A krómnál, réznél, ólomnál és cinknél egyes rétegek esetében jelentős szintű és/vagy nagyon magas szintű szennyezés áll fenn, melyek a felső 30 cm- es rétegvastagságot jellemzik.

Szennyezettségi terhelési index - Pollution Load Index [PLI]

A CF indexet a PLI-vel együtt szokás értékelni. Amennyiben a PLI értéke 1 feletti szennyezés áll(hat) fenn. Az I-es tó az 1-es mintájának 0-20 cm-es rétegében, a 2-es minta 0-40 cm-ben, továbbá 50-60 cm-en, míg a 3-as minta esetében 0-10 cm-es rétegébenben igazolt a szennyezés lehetősége. A VII-es tó 9-es minta a felső 40 cm-ben, a 10-es esetén felső 10 cm-ben, a 11-es minta 0-20 cm-es mélysége igazolt a szennyezés lehetősége. A 12-es minta PLI-indexe nem utal szennyezésre.

Feldúsulási faktor - Enrichment Factor [EF]

A kadmiumról elmondható, hogy jelentős szintűtől az extrém magas szintű feldúsulást figyelhető meg. A VII-es tó/ 10-12 rétegmintáinak mélyebb részein már csak jelentős szintű feldúsulás van. A kobalt, mangán és nikkelt elemek esetében minimális, néhol mérsékelt szintű feldúsulás jellemzi. A króm,

nikkel, ólom és cink esetében viszont a felső 30 cm-es rétegekre mérsékelt-jelentős vagy jelentős-nagyon magas szintű feldúsulások figyelhetők meg. A VII.tó/10-es és 11-es minta felső 10 cm-ben extrém magas az ólom EF értéke, míg a cink esetében VII.tó/9-es minta 10-20 cm-ben, illetve a VII.tó/11-es minta 0-10 cm-ben extrém magas EF értéket határoztam meg.

Geoakkumulációs index - Geo-accumulation Factor [I_{geo}]

Csak a kadmiumra kaptam extrém szintű szennyezést, ami egészen 40 cm-ig is kimutatható, amely az I. tó/2-es és a VII. tó/9-es mintákat jellemzi. A kobalt és a mangán esetében nincs, míg a nikkelnél 4 réteg kivételével szintén nincs szennyezés. A másik 4 elemnél általában felső 30 cm-ben, néhol 40 cm-ben csekély-mérsékelt szintű szennyezés figyelhető meg; viszont a VII. tó/10-es rétegminta 0-10 cm-ében ólomra és cinkre súlyos szintű, míg VII. tó/11-es esetében súlyos és magas szintű szennyezéseket mutattam ki krómra, ólomra és cinkre.

Frakcionált elemtartalomhoz kapcsolódó indexek kiértékelése

Biológiailag hozzáférhető elemek indexe - [BMI]

BMI számítása során a BCR 1. lépésében kapott koncentrációkat viszonyítjuk a háttérkoncentrációkhoz, amely során figyelembe vesszük a mért PTE-k számát is, így ezek alapján az alábbi eredményeket kaptam: 0-10 cm-ben 0,14; 0-20 cm-ben 0,1; 20-30 cm-ben 0,04; 30-40 cm-ben 0,03; 40-50 cm-ben 0,01; 50-60 cm-ben 0,04 és a 60-70 cm-ben 0,03. Ezek alapján azt a megállapítást teszem, miszerint a háttérhez viszonyított PTE-k BCR szerint 1. lépés eredményi igen alacsony indexeket eredményeztek.

Biológiai hozzáférhetőség indexe [BF], Egyéni szennyezettségi faktora [ICF] és a Kockázatértékelési kód [RAC%]

A BF-re nincs kidolgozott kategória rendszer, mert lényegében ez egy arányszám. Az ICF indexet egy 4 kategóriából álló rendszerrel jellemezhetjük: alacsony, moderált, mérsékelt és magas, míg a RAC%-ot pedig: 1- nincs, 2- alacsony, 3- közepes, 4- magas és 5- nagyon magas kockázatot jelentenek osztályozást

kapott. A BF a kadmium esetén a legnagyobb, azaz 1. A króm a felső 10 cm-ben, a kobalt az 50-70 cm-ben, a réz esetében jelentős eltérések nem tapasztalhatóak, a vas a 0-10 cm és 50-70 cm között kiugró, a mangán a teljes rétegmintában 0,50 felett van, nikkelnél a felső 10 cm-ben igen magas, de 10-70 cm között is jelentősebb, az ólom az egész mintában 0,89 fölött van és a cink pedig a 0-10 cm-ben magas.

A króm 0-10 cm-ben magas, majd alacsony, a kadmium teljes hosszában magas, a kobalt alacsony és moderált, a réz teljes hosszában alacsony, a vas 0-60 cm között alacsony, míg a 60-70 cm-ben moderált CF értékeket mutatnak. A mangán 40-70 cm között mérsékelten magas, a nikkel a felső 10 cm-ben magas. Az ólom 60 cm-ig magas, majd 70 cm-ig alacsony. Végezetül a cink a 0-10 cm között magas, 10-20 cm-ben moderált, majd a mélyebb rétegekben alacsony.

A RAC esetén az alábbiak szerint alakulnak az egyes értékek PTE-k szerint: a króm 20-70 cm között alacsony, a kadmium 0-10 cm között közepes és 10-20 cm között alacsony, a kobalt 0-10 cm között közepes és 60-70 cm között magas, a réz és a vas teljes szelvényben alacsony kockázatot mutatnak. A mangán 50-60 cm-ben közepes, viszont a többi rétegben magas. A rétegek nikkellel, az ólom és a cink RAC- értékei alacsony és közepes kockázatúak.

Radioanalitikai eredmények γ -spektroszkópia segítségével

A 2013-ban gyűjtött minták γ -spektrometriai mérése 2016-ban került sor.

Az 1-es tó 1-es mintavételi pontján a ^{137}Cs nuklid aktivitása: 0-33,74 Bq/kg, 2. ponton: 0-179,26 Bq/kg és a 3. pontján: 0-55,22 Bq/kg; míg a VII-es tó 4 teljes szelvény esetében: 0-88,11 Bq/kg, 2,37-56,24 Bq/kg, 0-148,91 Bq/kg és 0-40,91 Bq/kg közti tartományokkal jellemezhetőek. Csoportunk 2018-ban (Heltai et al. 2018) publikálta ezen eredményeit (csernobili eredetű radionuklidokra vonatkozóan) a 1996-os mérési eredményekkel összevetve a I.tó/1. és VII.tó/10-es szelvényekre vonatkozóan, mely során az alábbi következtetéseket állapítottuk meg. Az 1996-ban mért koncentrációkat a bomlási sebesség figyelembevételével 2016-ra korrigáltuk, továbbá az aktivitáskoncentráció egy nagyságrenddel való koncentráció csökkenése figyelhető meg 2013-ban mindkét helyen, amely nem a radioaktív bomlásra vezethető vissza. Ez a csökkenés ^{137}Cs -nak a tavakon keresztül

történő vízáramlással történő kioldódással és szállításával magyarázható. A PTE-k függőleges irányú eloszlása hasonló volt a ^{137}Cs -hez, ami azt jelenti, hogy felhalmozódásuk az 1986-1996 közötti időszakban intenzívebbé vált.

Következtetések és javaslatok

A szennyező elemeknek az aktuálisan biológiailag hozzáférhető, illetőleg a különböző körülmények között oldható állapotba kerülő hányadát a talaj-üledék-víz rendszerben a lehetséges fizikai-kémiai kölcsönhatások alapján becsülhetjük meg. Az erre a célra kifejlesztett frakcionálási módszerek a különböző környezeti körülményeket modellező kioldószeres egymást követő vagy egyenkénti alkalmazásán alapulnak.

A kockázatbecslés elsődleges célja a kijutó PTE-k környezeti mobilitását rövid- és hosszú távon jellemző frakcionálás. Erre a célra eddig alkalmazott módszerek továbbfejlesztésre szorulnak, mivel mindaddig elsősorban vízi üledékek vizsgálatára nyertek alkalmazást. A BCR frakcionálás validálásához a mindösszesen hat elemre (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn) tanúsított BCR 701 üledék anyagminta állt rendelkezésemre. A validálás talajokra és más üledéktípusokra történő kiterjesztéséhez és a vizsgálható szennyező elemek számának növeléséhez meg kellett oldani az ehhez szükséges ICP-OES módszer optimalizálását, a kalibrálást nehezítő kémiai és fizikai mátrix hatások minimalizálását.

A mátrixillesztéses kalibrációra és ittrium belső standard alkalmazására alapozott, flexibilis elemválasztást lehetővé tevő ICP-OES elemanalízist sikeresen tudtam alkalmazni tavi- és folyami üledékek, továbbá különböző típusú talajok pszeudototál és BCR-frakcionált PTE-tartalmának meghatározására. A mérések validálását a különböző mintatípusok (üledék és talaj) esetében az adott mérési sorozatba illesztett BCR 701 CRM minta vizsgálatával, továbbá a BCR-frakciók összegének a pszeudototál elemkoncentrációkkal történt összevetésével megfelelően kontrollálni tudtam a nem bizonylatolt elemek frakcionálása esetében is.

Az általam továbbfejlesztett SFE módszer szuperkritikus szén-dioxid, szubkritikus víz és keverékük oldószerként alkalmazva alkalmasnak bizonyultak környezeti minták könnyen mobilizálható elemtartalmának vizsgálatára. A fejlesztést a korábbiakhoz képest csökkentett méretű oszloppal valósítottuk meg, amely igen kedvező eredményeket adott a kinetikai tanulmány elkészítésekor. Az SFE információtartalma eltér a BCR protokollhoz képest. A BCR ajánlás 1. lépése, melyben ecetsavas kioldást alkalmazunk összesítve jellemzi a vízdoldható és hidrogénkarbonát-képződéssel mobilizálható frakciót. Ezzel szemben az SFE eljárás ezt két frakcióra bontja; még pedig

vízoldható és karbonátokhoz kötött frakcióra. Időszükséglete töredéke a BCR-protokollra fordított időhöz képest. További előnye még, hogy a kivonatokból lehetőség van az eredeti állapotú specieszek megkeresésére és beazonosítására.

A különböző mintaterületeken elvégzett geokémiai értékelések fő kérdése az volt, hogy az észlelt elemkoncentrációk természetes forrásból származnak-e, vagy antropogén, vagy helyben kibocsátások és/vagy tevékenységek befolyásolják őket, figyelembe véve az üledékekben lévő koncentrációkat szabályozó geokémiai mechanizmusokat. Az egyes geokémia indexek pedig segítettek megérteni a kapcsolatot a pszeudotótál-, szekvens extrakcióval nyert frakciók elemtartalmi és az anyakőzet tulajdonságai közötti összefüggéseket. Az elvégzendő feladatok között szerepel még, hogy a matematikai modellek kiterjesztése és hiányzó paramétereik meghatározása talajtani vizsgálatok (például a pórustérfogat) alapján, melyekkel a már megfelelő modellek futtathatóak.

A radioanalitikai vizsgálatok segítségével lehetővé vált a Gödöllő-Isaszeg közötti tórendszerben az üledékképződés és a PTE-szennyeződés időbeli változásának és környezeti mobilitásának értelmezése. Az 1996-ban mért ^{137}Cs koncentrációkat a bomlási sebesség figyelembevételével 2016-ra korrigáltuk. Az aktivitáskoncentráció egy nagyságrenddel való koncentráció csökkenése figyelhető meg 2013-ban mindkét helyen, amely nem a radioaktív bomlásra vezethető vissza. Ez a csökkenés a tavakon keresztül történő vízáramlással történő kioldódással és szállításával magyarázható. A PTE-k függőleges irányú eloszlása hasonló volt a ^{137}Cs -hez, ami azt jelenti, hogy az üledékképződés időbeli változása 1986-1996 közötti időszakban intenzívebb volt.

Új tudományos eredmények

1. A csoportunk által közreműködésemmel is kidolgozott flexibilis multielemes ICP-OES módszert eredményesen alkalmaztam különböző mintatípusok (üledékek, talajok) pszeudototál és BCR-frakcionált PTE-tartalmának meghatározására. Az ICP-OES módszer a BCR-extrakció oldószerével végzett mátrix-illesztéses kalibráció és ittrium belső standard alkalmazása esetén lehetővé vált a BCR frakcionálási módszernek az eddigieknél szélesebb körű validálása a korábban csak tavi üledékekre és hat PTE (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) frakcionálására tanúsított BCR 701 CRM segítségével más mintatípusokra és elemekre is. A vizsgálatba bevont további elemek esetében is a BCR frakciókban kioldott összesített elemtartalmak és a pszeudototál elemtartalmak elfogadható egyezést mutattak.

2. Az általam továbbfejlesztett SFE-extrakció szuperkritikus szén-dioxid, szubkritikus víz és keverékük oldószerként alkalmazva alkalmasnak bizonyultak a különböző környezeti mintákban (talaj, üledék) a vízoldható és a karbonát tartalomhoz kötött elemtartalom meghatározására külön-külön, így e kivonatokból lehetőség van az eredeti állapotú specieszek megkeresésére és beazonosítására. Az általam kidolgozott módszer előnye, hogy részletesebb információt kaphatunk a karbonátokhoz és hidrogén-karbonátokhoz kötött elemtartalomról. Az extrakciós időket különböző típusú minták eltérő karbonát tartalmának függvényében optimalizáltam. A módszer optimalizálása különböző minták teljes kinetikai tanulmányával valósult meg. A bonyolult mátrix összetevők, valamint a minta esetenként magas Ca-tartalma miatt az ICP-OES mérési paraméterek optimalizálása (plazmateljesítmény emelése, gázáramok illesztése) is szükségessé vált.

3. A Gödöllő-Isaszeg közötti tórendszer 1996-ban végzett üledékszennyeződési vizsgálatának 2013-2016 időszakban történt megismérlése során a következőket állapítottam meg:

a. Elmondható, hogy a kiugróan magas elemkoncentrációk elsősorban a szelvények felső 30 cm-eiben jelennek meg (néhány kivétellel); viszont ami még aggasztóbb, hogy számos mintában határérték feletti elemkoncentrációkat találtam.

b. A Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb és a Zn koncentrációja a mélyebb rétegekben 2013-ban jelentősen csökkent, de a 0-10 cm-es felső rétegben még mindig igen magas, melyek néhány esetben meghaladják a szennyezettségi határértékeket is.

c. Bemutattam, hogy 2003-as üledékeltávolítási művelet eredményeképpen fellépő oxidatív körülmények miatt minden rétegben jelentősen megnövekedett a Fe és a Mn koncentrációja. Az elfolyó vízzel tovább szállítódott szennyezőanyag következményeképpen a BCR 1-es frakciójában lecsökkent; viszont a 2-es frakcióban nőtt, mely az időközben lezajlott üledékeltávolítási művelet következménye.

d. 1995-ben a γ -spektrometriás vizsgálatok során a tavak üledékrétegben jól detektálható volt az 1986-ban történt csernobili reaktor balesetből származó ^{137}Cs izotóp felhalmozódása az üledék felső 30-40 cm vastagságú rétegében. A 2013-ban megismételt mintavétel eredményeinek kiértékelése során hasonló mélységi eloszlást mutatott aktivitás koncentrációja, azonban az aktivitás csökkenése nagyobb mértékű volt, mint a radioaktív bomlás sebességéből számítható érték.

4. Különböző geokémiai indexek segítségével jellemeztem a különböző mintavételi területeket és bemutattam a pszeudototal- és a szekvens elemtartalmak közötti összefüggéseket.

Irodalomjegyzék

Buat-Menerd, P., Chesselt, R. (1979): Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter, *Earth Planet Sci. Lett.* 42., 398–411.

Forghani, G., Moore, F., Qishlaqi, A. (2012) The Concentration and Partitioning of Heavy Metals in Surface Sediments of the Maharlu Lake, SW Iran, *Soil and Sediment Contamination* 21, pp. 872–888

Hakanson, L. (1980): An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach, *Water Res.* 14., 975–1001.

Halász G. (2010): Felszíni vizek és üledékeik minőségének megítélésére alkalmas analitikai és ökotoxikológiai módszerek fejlesztése és alkalmazása, Doktori disszertáció, Gödöllő, SZIE

Heltai Gy., Percsich K., Fekete I., Barabás B., Józsa T. (2000): Speciation of waste water sediments. *Microchem. Journ.*, 67.(1-3.), pp.43-51.

Heltai Gy., Fehér B., Percsich K., Barabás B., Fekete I. (2002): Application of sequential extraction with supercritical CO₂, subcritical H₂O, and an H₂O/CO₂ mixture for estimation of environmentally mobile heavy metal fractions in sediments. *Journ. Anal. and Bioanal. Chem.*; 373.(8.), pp.863-866.

Heltai Gy., Győri Z., Fekete I., Halász G., Kovács K., Takács A., Boros N., Horváth M. (2018): Longterm study of transformation of potentially toxic element pollution in soil/water/sediment system by means of fractionation with sequential extraction procedures, *Microchem. Journ.*, 136. pp.85-93.

Heltai Gy., Győri Z., Fekete I., Halász G., Kovács K., Takács A., Khumalo L., Horváth M. (2019): Application of flexible multi-elemental ICP-OES detection in fractionation of potentially toxic element content of solid environmental samples by a sequential extraction procedure, *Microchem. Journ.*, 149(1):104029.

Müller, G. (1969): Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River, *Geojournal* 2., 108–118.

Okbah, M., El-Gammal, M.I., Ibrahim, M.S., Waheshi, Y.A.A. (2020) Geochemical speciation of trace metals in sediments of the northern Nile Delta Lake by sequential extraction technique, *Chemistry and Ecology* 36(1), pp. 1-20.

Perin, G., Craboledda, L., Cirillo, M., Dotta, L., Zanette, M.L., Orio, A.A. (1985): Heavy metal speciation in the sediments of Northern Adriatic Sea: a new approach for environmental toxicity determination, in: T.D. Lekkass (Ed.), *Heavy Metal in the Environment*, vol. 2, CEP Consultant, Edinburgh, pp. 454–456.

Rauret, G.; López-Sánchez, J. F.; Lück, D.; Yli-Halla, M.; Muntau, H.; Quevauviller, Ph. (2001): The certification of the extractable contents (mass fraction) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following a sequential extraction procedure BCR-701

Rosado, D., Usero, J., Morillo, J. (2015): Application of a new integrated sediment quality assessment method to Huelva estuary and its littoral of influence (Southwestern Spain). *Mar. Pollut. Bull.* 98, 106–114

Saleem, M., Iqbal, J., Akhter, G., Shah, M. H. (2018): Fractionation, bioavailability, contamination and environmental risk of heavy metals in the sediments from a freshwater reservoir, Pakistan, *Journal of Geochemical Exploration* 184., 199-208.

Ure, A.M., Quevauviller, Ph., Muntau, H., Griepink, B. (1993): Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments. An Account of the Improvement and Harmonization of Extraction Techniques Undertaken Under the Auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *Int. J. Envir. Anal. Chem.*, 51., pp. 135-151.

USEPA, 1994. Technical resource document: extraction and beneficiation of ores and minerals. Lead-Zinc Volume I. US Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, EPA 530-R-94-011, NTIS PB94-170248.

Wai, C.M., Wang, S. (1997.): Supercritical fluid extraction: metals as complexes. *J. Chromatogr. A* 785. 369–383.

Westwood, S. A. (Ed.) (1992): *Supercritical Fluid Extraction and its Use in Chromatographic Samples Preparation*, Blackie Academic and Professional, Glasgow, UK

Zemberyová, M., Barteková, J.; Hagarová, I. (2006.): The utilization of modified BCR three-step sequential extraction procedure for the fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soil reference materials of different origins. *Talanta* 70. (5) 973-978.

Zhan, H.Y., Jiang, Y.F., Yuan, J., Hu, X.F., Nartey, O.N., Wang, B.L. (2014.): Trace metal pollution in soil and wild plants from lead–zinc smelting areas in Huixian county, northwest China. *J. Geochem. Explor.* 149. 182–188.

Zhao, S., Feng, C., Yang, Y., Niu, J., Shen, Z. (2012): Risk assessment of sedimentary metals in the Yangtze Estuary: New evidence of the relationships between two typical index methods, *Journal of Hazardous Materials* 241– 242., pp. 164– 172.

MSZ 21470-50 Környezetvédelmi talajvizsgálatok. Az összes és az oldható toxikuselem-, nehézfém- és a króm(VI)-tartalom meghatározása. (1998 visszavont, 2006), Budapest

AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉHEZ TARTOZÓ PUBLIKÁCIÓK

1. Tudományos folyóiratokban megjelent (közlésre elfogadott), lektorált, teljes szövegű tudományos közlemény

1.1. Idegen nyelvű, impakt faktoros folyóiratban (WEB OF SCIENCE szerint):

Heltai, György; Győri, Zoltán; Fekete, Ilona; Halász, Gábor; Kovács, Katalin; Takács, Anita; Khumalo, Lamlile; Horváth, Márk: Application of flexible multi-elemental ICP-OES detection in fractionation of potentially toxic element content of solid environmental samples by a sequential extraction procedure
MICROCHEMICAL JOURNAL 149 Paper: 104029, 7 p. (2019)
DOI: 10.1016/j.microc.2019.104029, *IF: 4,821 (2022)* (18 pont)

Heltai, György; Győri, Zoltán; Fekete, Ilona; Halász, Gábor; Kovács, Katalin; Takács, Anita; Boros, Norbert; Horváth, Márk: Longterm study of transformation of potentially toxic element pollution in soil/water/sediment system by means of fractionation with sequential extraction procedures
MICROCHEMICAL JOURNAL 136 pp. 85-93., 9 p. (2018) DOI: 10.1016/j.microc.2017.01.026, *IF: 4,821 (2022)* (18 pont)

Kovács, K; Halász, G; Takács, A; Heltai, Gy ; Széles, É ; Győri, Z ; Horváth, M: Study of ultrasound-assisted sequential extraction procedure for potentially toxic element content of soils and sediments,
MICROCHEMICAL JOURNAL 136 pp. 80-84., 5 p. (2018) DOI: 10.1016/j.microc.2016.10.006, *IF: 4,821 (2022)* (18 pont)

1.2. Idegen nyelvű, nem impakt faktoros folyóiratban

Heltai, Gy; Horváth, M; Fekete, I; Halász, G; Kovács, K; Takács, A; Győri, Z; Horváth, É; Szécsy, O: Heavy metal contamination and environmental risk assessment by means of analytical methods
STUDIA UNIVERSITATIS BABES-BOLYAI STUDIA AMBIENTUM 59: 1-2 pp. 41-56., 16 p. (2014) (7 pont)

1.2.1. Hazai kiadású

Takács, A; Kovács, K; Halász, G; Győri, Z; Fekete, I; Heltai, Gy; Horváth, M: Improvement of the sequential extraction procedure based on supercritical CO₂ and subcritical H₂O solvents for the estimation of the environmentally mobile potentially toxic element fractions of sediments and soils
AGROKÉMIA ÉS TALAJTAN 67: 1 pp. 35-48., 14 p. (2018)
DOI: 10.1556/0088.2018.67.1.3, (7 pont)

Győri, Zoltán; Boros, Norbert; Sipos, Péter; Bertáné, Szabó Emese; Kovács, Katalin; Horváth, Márk; Takács, Anita; Heltai, György: Evaluation of the Heavy Metal Content of the Upper Tisza River Floodplain Soils over the last Decade
HUNGARIAN JOURNAL OF INDUSTRY AND CHEMISTRY 43: 1 pp. 19-23., 5 p. (2015) DOI: 10.1515/hjic-2015-0004 (7 pont)

Heltai, György; Fekete, Ilona; Halász, Gábor; Kovács, Katalin; Horváth, Márk; Takács, Anita; Boros, Norbert; Győri, Zoltán: Multi-Elemental Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopic Calibration Problems of the Sequential Extraction Procedure for the Fractionation of the Heavy Metal Content From Aquatic Sediments
HUNGARIAN JOURNAL OF INDUSTRY AND CHEMISTRY 43: 1 pp. 7-13., 7 p. (2015) DOI: 10.1515/hjic-2015-0002 (7 pont)

1.3. Magyar nyelvű, nem impaktoros hazai folyóiratban

Katalin, Kovács; Márk, Horváth; Gábor, Halász; Anita, Takács; György, Heltai; Norbert, Boros; Péter, Sipos; Zoltán, Győri: Néhány potenciálisan mérgező fém frakcióinak meghatározására alkalmazott analitikai módszer értékelése eltérő fizikai talajféléseggű mintákon = Evaluation of analytical methods for the determination of different potentially toxic metal fractions in soils with different physical properties
AGROKÉMIA ÉS TALAJTAN 70: 2 pp. 137-153., 17 p. (2021)
DOI: 10.1556/0088.2021.00020, (5 pont)

Heltai, Gy.; Horváth, M.; Fekete, I.; Halász, G.; Kovács, K.; Takács, A.: Potenciálisan toxikus elemek mobilitásának jellemzése a talaj/víz/üledék/légkör rendszerben

MAGYAR KÉMIAI FOLYÓIRAT - KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK
(1997-) 125:2 pp. 53-58., 6 p. (2019) DOI:
10.24100/MKF.2019.02.53, (5 pont)

Heltai, Gy.; Flórián, K.; Győri, Z.; Fekete, I.; Halász, G.; Kovács,
K.; Takács, A.; Horváth, M.: Nehézfém-szennyezés környezeti
mobilitásának becslése a talaj/légkör/víz/üledék rendszerben
MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA 71:4 pp. 117-121., 5 p. (2016)
ISSN 0025-0163 (nyomtatott), ISSN 1588-1199 (online), (5 pont)

**4. Kongresszusi kiadványokban megjelent közlemények
(nyomtatott formában v. elektronikus adathordozón –
kizárólag az ISBN, ISSN vagy más, hitelesített kiadványaira
vonatközán)**

**4.1. Teljes szövegű közlemény, alkalmi (nem periodika jellegű)
kongresszusi kiadványban, idegen nyelven, lektorált
formában megjelentetve:**

Gy., Heltai; Z., Győri; I., Fekete; G., Halász; K., Kovács; A.,
Takács; L., Khumalo; M., Horváth: Fractionation of potentially
toxic elements in sediment/soil/water system by a sequential
extraction procedure applying flexible multielemental
spectrochemical detection in remediation of contaminated areas
In: Mihucz, Viktor Gábor (szerk.) XVI Hungarian - Italian
Symposium on Spectrochemistry: technological innovation for
water science and sustainable aquatic biodiversity & 61th
Hungarian Spectrochemical Conference: October 3-6, 2018,
Budapest: programme & book of abstracts
Budapest, Magyarország: MKE, (2018) p. 49 Paper: KL04, ISBN
978-963-9970-92-2, (5 pont)

Győri, Z.; Kovács, K.; Horváth, M.; Takács, A.; Heltai, Gy.;
Boros, N.: Investigation of the long-term effects of metal pollution
in Tisza River by sequential extraction
In: Mihucz, VG (szerk.) European Symposium on Atomic
Spectrometry: ESAS 2016 & 59th Hungarian Spectrochemical
Conference: book of abstracts
Budapest, Magyarország: Hungarian Chemical Society, (2016)
pp. 144-144., 1 p. ISBN 987-963-9970-65-6, (5 pont)

Heltai, Gy.; Gyori, Z.; Fekete, I.; Halasz, G.; Kovacs, K.; Takacs, A.; Boros, N.; Horvath, M.: Potentially toxic elements in the soil-water-sediment system by sequential extraction
In: Paola, Bottoni; Sergio, Caroli; Roger, Fuoco; Viktor, Gabor Mihucz; Gyula, Zaray (szerk.) XV. Italian-Hungarian Symposium on Spectrochemistry: Pharmacological Research and Analytical Approaches
Pisa, Olaszország: PLUS-Pisa University Press, (2016) pp. 87-88., 2 p., ISBN 978-963-9970-77-9, (5 pont)

Heltai, Gy.; Győri, Z.; Fekete, I.; Halász, G.; Kovács, K.; Takács, A.; Boros, N.; Horváth, M.: Estimation of environmental mobility of potentially toxic elements in the soil/water/sediment system using spectrochemical element detection
In: Mihucz, VG (szerk.) European Symposium on Atomic Spectrometry: ESAS 2016 & 59th Hungarian Spectrochemical Conference: book of abstracts
Budapest, Magyarország: Hungarian Chemical Society, (2016) pp. 85-85., 1 p., ISBN 978-963-9970-65-6, (5 pont)

Kovacs, K.; Takacs, A.; Horvath, M.; Halasz, G.; Heltai, Gy.; Gyori, Z.: Kinetics study of ultrasound-assisted extraction of BCR sequential extraction procedures for potentially toxic element content of soil and sediment
In: Paola, Bottoni; Sergio, Caroli; Roger, Fuoco; Viktor, Gabor Mihucz; Gyula, Zaray (szerk.) XV. Italian-Hungarian Symposium on Spectrochemistry: Pharmacological Research and Analytical Approaches
Pisa, Olaszország: PLUS-Pisa University Press, (2016) pp. 179-180., 2 p., ISBN 978-963-9970-77-9, (5 pont)

Kovács, K.; Takács, A.; Horváth, M.; Halász, G.; Heltai, Gy.; Győri, Z.: Acceleration of sequential extraction procedures of potentially toxic element (pte) content of soils and sediments by sonication
In: Mihucz, VG (szerk.) European Symposium on Atomic Spectrometry: ESAS 2016 & 59th Hungarian Spectrochemical Conference: book of abstracts
Budapest, Magyarország: Hungarian Chemical Society, (2016) pp. 86-86., 1 p., ISBN 978-963-9970-65-6, (5 pont)

Kovács, K.; Horváth, M.; Halász, G.; Takács, A.; Heltai, Gy.; Győri, Z.: Comparative study of extraction methods applied for estimation of biologically available fractions of potentially toxic element (pte) content of soils and sediments

In: Mihucz, VG (szerk.) European Symposium on Atomic Spectrometry : ESAS 2016 & 59th Hungarian Spectrochemical Conference : book of abstracts

Budapest, Magyarország: Hungarian Chemical Society, (2016) pp. 150-150., 1 p., ISBN 978-963-9970-65-6, (5 pont)

Heltai, Gy; Fekete, I; Halász, G; Kovács, K; Horváth, M; Takács, A.; Boros, N; Győri, Z: ICP-OES multielemental calibration of BCR sequential extraction method for various environmental solid samples

In: V, Kanicky (szerk.) European Symposium on Atomic Spectrometry (ESAS 2014): Book of Abstracts

Prága, Csehország: Masaryk University, (2014) pp. 96-96., 1 p., ISBN 978-809-0570-41-2, (5 pont)

Heltai, Gy; Aleksza, L; Horváth, M; Kovács, K; Takács, A.: Estimation of biologically available heavy metal content of composts by various extraction methods and ICP-OES multielemental detection

In: ORBIT 2014 Scientific Conference: 9th Conference on Organic Resources and Biological Treatment (2014) pp. 47-47., 1 p. (5 pont)

Horváth, M; Kovács, K; Halász, G; Takács, A.; Heltai, Gy; Fekete, I: Longterm evaluation of heavy metal contamination mobility in lake sediments

In: V, Kanicky (szerk.) European Symposium on Atomic Spectrometry (ESAS 2014): Book of Abstracts

Prága, Csehország: Masaryk University, (2014) pp. 169-169., 1 p., ISBN 978-809-0570-41-2, (5 pont)

Kovács, K; Győri, Z; Boros, N; Sipos, P; Horváth, M; Takács, A.; Heltai, Gy: Change of heavy metal environmental mobility of the 2000's contamination at upper Tisza river floodplain

In: V, Kanicky (szerk.) European Symposium on Atomic Spectrometry (ESAS 2014): Book of Abstracts

Prága, Csehország: Masaryk University, (2014) pp. 185-185., 1 p., ISBN 978-809-0570-41-2, (5 pont)

4.2. Teljes szövegű közlemény, alkalmi (nem periodika jellegű) kongresszusi kiadványban, magyar nyelven, lektorált formában megjelentetve

Takacs, A.; Halasz, G.; Heltai, Gy.; Horvath, M.: Szuperkritikus folyadék extrakció optimalizálása a potenciálisan toxikus elemtartalom meghatározásra: Optimization of supercritical fluid extraction for potentially toxic element content

In: MAJDIK, Kornélia (szerk.) XXIII. Nemzetközi Vegyészkonferencia: 23rd International Conference on Chemistry Kolozsvár, Románia: Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság (EMT), (2017) pp. 45-45., 1 p. (3 pont) ISSN 1843-6293, (3 pont)

Fekete, I.; Heltai, Gy.; Takács, A.; Halász, G.; Horváth, M.: A BCR szekvens extrakció multieleemes kalibrálásának optimalizálása

In: Mihucz, V (szerk.) 60. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés és XIII. Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Konferencia

Budapest, Magyarország: Magyar Kémikusok Egyesülete (MKE), (2017) pp. 97-98., 2 p., ISBN 978-963-9970-77-9, (3 pont)

Horváth, M.; Takács, A.; Heltai, Gy.: Hidridképző elemek vizsgálati módszereinek (CMA)-ICP-OES és MIP-OES összehasonlítása és elemzési paramétereinek optimalizálása

In: Mihucz, V (szerk.) 60. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés és XIII. Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Konferencia

Budapest, Magyarország: Magyar Kémikusok Egyesülete (MKE), (2017) pp. 95-96., 2 p., ISBN 978-963-9970-77-9, (3 pont)

Takács, A.; Halász, G.; Heltai, Gy.; Horváth, M.: Új típusú folyamatos áramlású rendszer teljesítőképességének értékelése könnyen mobilizálható elemfrakció kioldására

In: Mihucz, V (szerk.) 60. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés és XIII. Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Konferencia

Budapest, Magyarország: Magyar Kémikusok Egyesülete (MKE), (2017) pp. 99-101., 3 p., ISBN 978-963-9970-77-9, (3 pont)

Heltai, Gy.; Kovács, K.; Takács, A.; Horváth, M.: ICP-OES multieleemes kalibráció problémái összetett mátrixú minták esetében

In: Adányiné, Kisbocskói Nóra; Demeter, Ádám; Farkas, Etelka; Kardos, Zsuzsanna; Nyitrai, László; Simonné, Sarkadi Livia; Wölfling, János (szerk.) MKE 2. Nemzeti Konferencia program és előadás összefoglalók

Budapest, Magyarország: Magyar Kémikusok Egyesülete (MKE), (2015) pp. 195-195. Paper: A-P-2, 1 p., ISBN 978-963-9970-57-1, (3 pont)

Heltai, Gy.; Flórián, K.; Győri, Z.; Fekete, I.; Halász, G.; Kovács, K.; Takács, A.; Horváth, M.: Nehézfém szennyezés környezeti mobilitásának becslése a talaj/légkör/víz/üledék rendszerben

In: Adányiné, Kisbocskói Nóra; Demeter, Ádám; Farkas, Etelka; Kardos, Zsuzsanna; Nyitrai, László; Simonné, Sarkadi Livia; Wölfling, János (szerk.) MKE 2. Nemzeti Konferencia program és előadás összefoglalók

Budapest, Magyarország: Magyar Kémikusok Egyesülete (MKE), (2015) pp. 98-98. Paper: A-0-20, 1 p., ISBN 978-963-9970-57-1, (3 pont)

Kovács, K.; Horváth, M.; Takács, A.; Heltai, Gy.; Győri, Z.: Hagyományos és ultrahangos talaj-extrakciós folyamatok hatékonyságának összehasonlítása

In: Adányiné, Kisbocskói Nóra; Demeter, Ádám; Farkas, Etelka; Kardos, Zsuzsanna; Nyitrai, László; Simonné, Sarkadi Livia; Wölfling, János (szerk.) MKE 2. Nemzeti Konferencia program és előadás összefoglalók

Budapest, Magyarország: Magyar Kémikusok Egyesülete (MKE), (2015) pp. 104-104. Paper: A-0-26, 1 p., ISBN 978-963-9970-57-1, (3 pont)

Takács, A.; Kovács, K.; Horváth, M.; Halász, G.; Heltai, Gy.: Módszerfejlesztés talaj- és üledék minták könnyen mobilizálható elemtartalmának meghatározására

In: Adányiné, Kisbocskói Nóra; Demeter, Ádám; Farkas, Etelka; Kardos, Zsuzsanna; Nyitrai, László; Simonné, Sarkadi Livia; Wölfling, János (szerk.) MKE 2. Nemzeti Konferencia program és előadás összefoglalók

Budapest, Magyarország: Magyar Kémikusok Egyesülete (MKE), (2015) pp. 103-103. Paper: A-0-25, 1 p., ISBN 978-963-9970-57-1, (3 pont)

Győri, Z.; Boros, N.; Sipos, P; Bertáné, Szabó E; Kovács, K; Horváth, M; Takács, A; Heltai, Gy: Nehézfémek környezeti mobilitásának változása a felső-Tisza árterületén a 2000-ben történt árvízi szennyezés óta

In: Kristóf, János; Somogyi, Viola; Zsirka, Balázs (szerk.) I. Vízkémiai és Technológiai Konferencia és 57. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés

Veszprém, Magyarország: Pannon Egyetem, (2014) pp. 187-194., 8 p., ISBN 978-963-3960-11-0, (3 pont)

Heltai, Gy; Fekete, I; Halász, G; Kovács, K; Horváth, M; Takács, A; Boros, N; Győri, Z: Vízi üledékek ICP-OES multieleemes kalibrációjának problémái az elemtartalom BCR ajánlás szerinti frakcionálás alkalmazása esetén

In: Kristóf, János; Somogyi, Viola; Zsirka, Balázs (szerk.) I. Vízkémiai és Technológiai Konferencia és 57. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés

Veszprém, Magyarország: Pannon Egyetem, (2014) pp. 169-181., 13 p., ISBN 978-963-3960-11-0, (3 pont)

Horváth, M; Kovács, K; Halász, G; Takács, A; Heltai, Gy; Fekete, I: Nehézfém szennyezés környezeti mobilitásának hosszútávú értékelése tavi üledékekben

In: Kristóf, János; Somogyi, Viola; Zsirka, Balázs (szerk.) I. Vízkémiai és Technológiai Konferencia és 57. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés

Veszprém, Magyarország: Pannon Egyetem, (2014) pp. 182-186., 5 p., ISBN 978-963-3960-11-0, (3 pont)

Kovács, K; Jónás, M; Takács, A; Horváth, M; Győri, Z; Heltai, Gy: Komplexképzők extrakciós képességének értékelése eltérő fizikai talajféléseggű TIM minták vizsgálata alapján

In: XX. Nemzetközi Vegyészkonferencia

Kolozsvár, Románia: Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság (EMT), (2014) pp. 22-22., 1 p. (3 pont)

4.3. Megtartott előadás vagy bemutatott poszter alapján készített egy oldalas idegen vagy magyar nyelvű összefoglaló, szerkesztett tudományos folyóiratban, vagy annak különszámában

Takács, A; Halász, G; Heltai, Gy; Horváth, M: Könnyen mobilizálható elemtartalom meghatározása eltérő karbonát-tartalmú minták szuperkritikus extraktorban nyert oldataiból
In: [s n,] (szerk.) 6. Környezatkémiai Szimpózium: Program és előadáskivonatok Bakonybél, Magyarország (2017) p. 32. (1 pont)

Takács, A; Kovács, K; Halász, G; Győri, Z; Heltai, Gy; Horváth, M: Szuperkritikus folyadék extrakció (SFE) továbbfejlesztése potenciálisan toxikus nehézfémekkel terhelt környezeti minták vizsgálatára
In: MTA, Analitikai és Környezeti Kémiai Tudományos Bizottság Környezeti Kémiai Munkabizottsága (szerk.) Ötödik Környezatkémiai Szimpózium (2016) pp. 25-25., 1 p. (1 pont)

Takács, A; Kovács, K; Horváth, M; Halász, G; Győri, Z; Heltai, Gy: A könnyen mobilizálható elemtartalom meghatározását leíró technikák kiegészítésére szolgáló SFE módszer fejlesztése
In: 4. Környezatkémiai Szimpózium (2015) pp. 28-28., 1 p. (1 pont)

Heltai, Gy; Kovács, K; Halász, G; Takács, A; Horváth, M: Kivonószer mátrix-hatások értékelése üledékek nyomelem tartalmának BCR-szekvens extrakcióval történő frakcionálása során ICP-OES-es multielemes kalibráció esetén
In: Harmadik Környezatkémiai Szimpózium (2014) pp. 35-35., 1 p. (1 pont)

Kovács, K; Horváth, M; Halász, G; Takács, A; Fekete, I; Jónás, M; Heltai, Gy; Győri, Z: Különböző nehézfém frakciók meghatározására alkalmas extrakciós módszerek összehasonlítása eltérő fizikai talajféleségű TIM minták vizsgálata alapján
In: Harmadik Környezatkémiai Szimpózium (2014) pp. 36-36., 1 p. (1 pont)