

# Potenciálisan toxikus elemek mobilitásának jellemzése a talaj/víz/üledék/légkör rendszerben

HELTAI György\*, HORVÁTH Márk, FEKETE Ilona, HALÁSZ Gábor, KOVÁCS Katalin és TAKÁCS Anita

*Szent István Egyetem, Környezettudományi Intézet, Kémia Tanszék, Péter Károly utca 1., 2100 Gödöllő, Magyarország*

## 1. Bevezetés: A kémiai elemek szerepe a biogeokémiai körfolyamatokban, elemi speciesz és speciáció, speciációs elemzés, frakcionálás

A XX. század második felében az urbanizáció és a termelő ágazatok globális felgyorsulása soha nem látott mértékben megterhelte a földi életet meghatározó biogeokémiai körfolyamatokat, s ez új kihívásokat hozott a kémiai elemek biológiai és környezeti szerepének értékelésében, a környezetszennyezés megelőzésében, a szennyezett területek remediációjának tervezésében és kontrollálásában. Potenciálisan toxikus elemnek (PTE) kell tekintenünk mindazon elemeket, amelyeknek megjelenése az ökoszisztémában bizonyos koncentráció felett az élőlényekre toxikus hatást gyakorol. Az egyes kémiai elemek biológiai hozzáférhetőségét és szerepét, toxikus, vagy nutritív<sup>1,2</sup> hatását elsősorban az adott elem azonosítható kémiai megjelenési formája és koncentrációja határozza meg az adott természeti közegben, amelyet összhangban az IUPAC bizottságainak 2000-ben megjelent ajánlásaival a továbbiakban elemi speciesznek nevezünk. Az elemi specieszek meghatározására irányuló tevékenységet ennek értelmében nevezzük speciációs analízisnek, a speciáció kifejezés alatt pedig az adott elem mennyiségi megoszlását értjük az adott rendszerben meghatározható összes speciesz között<sup>1</sup>. A PTE-k humán- és ökotoxikológiai hatásának értékelése biológiai tesztekkel lehetséges, ezek kifejlesztése új követelményeket jelentett az analitikai módszerek számára, s elvezetett a speciációs analitikai kémia kifejlődéséhez, amely előfeltétele annak, hogy a környezeti rendszerekben megjelenő toxikus elemi specieszek által okozott környezeti kockázatokat értékelni tudjunk<sup>1,3,4</sup>. A speciációs analitikai eljárások alkalmazásakor a mintavétel és a minta előkészítés folyamán meg kell őrizni az elemek eredeti kémiai megjelenési formáját és megfelelő módszereket kell alkalmaznunk az egyes elemi specieszek elválasztására az analitikai detektálás előtt. A biológiai kockázat teljes értékelése megkövetelné a rendszerben jelenlévő összes kémiai elem teljes speciációját, amely azonban a környezeti minták (kőzet, üledék, talaj, üledék por, bányászati hulladék, szennyvíziszap, biológiai anyagok, stb.) komplex szerkezete miatt gyakorlatilag megoldhatatlan feladat, s általában nem is célszerű. Ezért a környezeti kockázat-elemzésben első lépésként általában a szennyező PTE-tartalom környezeti mobilitás szerinti frakcionálását<sup>1</sup> alkalmazzuk, s ennek eredményei alapján végezhetjük el a toxikológiai szempontból indokolt speciációs elemzéseket. A frakcionálási eljárások során az egyes elemek környezeti mobilitását

különböző kötésformáik eltérő oldhatósága alapján becsülhetjük, növekvő agresszivitású oldószerek szekvenciális alkalmazásával<sup>5,6,7</sup>. Míg a talajok tápanyagszolgáltató-képességének jellemzésére szolgáló agrokémiai vizsgálatok során az eredeti minta részleteihez adjuk hozzá a különböző oldószereket, addig a környezeti kémiában egymást követő lépésekben végezzük a kioldásokat ugyanazon mintával, az egyes lépések között fázisválasztásokat végezve. A fentieket összegezve elmondhatjuk, hogy a nagyobb területeket érintő PTE-szennyezések feltérképezése és kármentesítése során a következő stratégiát követhetjük:

- 1.) Az összes oldatba vihető PTE készletek meghatározása a szilárd mintákban (talaj, üledék, kőzet és hulladék), amely általában királyvízes, vagy salétromsav-hidrogénperoxidos feltárással történik.
- 2.) Az oldatba vihető PTE-készletek frakcionálása szekvens extrakciós eljárásokkal.
- 3.) A toxikus elemi specieszek célzott meghatározása az első két lépés során kiválasztott szennyező elemek esetében. (Pb, Cr(VI), As(III), As(V), dimetil-higany, stb.)

## 2. A speciációs analitikai és a frakcionálási eljárások metodikai problémái

A speciációs analitikai és frakcionálási eljárások kidolgozása során a következő feladatokat kell megoldani:

### 2.1. Megfelelő elemanalitikai módszer megválasztása a minták típusa (szilárd, folyadék, gáz) alapján

A kimutatási képesség, a szelektivitás, a meghatározható koncentráció tartomány, a robusztusság és költségesség szempontjait figyelembe véve az alábbi, főleg spektrokémiai módszerek alkalmazásával találkozhatunk az irodalomban és a környezetanalitikai gyakorlatban: induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria (ICP-OES), induktív csatolású plazma tömegspektrometria (ICP-MS), mikrohullámmal indukált plazma optikai emissziós spektrometria (MIP-OES), mikrohullámmal indukált plazma tömegspektrometria (MIP-MS), láng-atomizációs atomabszorpciós spektrometria (FAAS), grafitkemencés atomabszorpciós spektrometria (GF-AAS), röntgen fluoreszcens spektrometria (XRFS), röntgen abszorpciós spektrometriai módszerek (EXAFS, XANES), lézerindukált plazma spektrometria (LIBS), spektrofotometriás módszerek (UV-VIS, FT-IR).

\* Tel.:00-36-30-222-5701 ; fax: 00-36-28-410-804; e-mail: heltai.gyorgy@mkk.szie.hu

## 2.2. Az elemi specieszek elválasztására alkalmas elválasztási módszer megválasztása és az elválasztási módszer összekapcsolása az elemanalitikai módszerrel

Ma ezekre a célokra főleg gázkromatográfiás (GC) és folyadékkromatográfiás (HPLC) módszereket alkalmaznak elemanalitikai módszerekkel összekapcsolva az anyagáramokat illesztő interface kialakításával, vagy tömegspektrométerrel (MS) integráltan épített eszközöket (GC-MS, HPLC-MS).

## 2.3. A frakcionálásra alkalmas kioldási műveleti séma kialakítása

Az egy lépéses kioldási műveletekkel általában a biogeokémiai kölcsönhatások modellezésére törekszünk (pl. mállási folyamatok, gyökéren keresztüli növényi felvétel), míg a többlépéses szekvenciális extrakcióval a környezetben különböző körülmények között mobilizálható, s így biológiailag hozzáférhető PTE készleteket modellezzük. Az első hétlépéses szekvenciális extrakciós eljárást Tessier dolgozta ki vízi üledékek nehézfém-tartalom mobilizálódásának jellemzésére<sup>7</sup>, a vízben oldott fémionok és a szilárd környezeti fázis (kőzet, talaj, üledék) közötti lehetséges kölcsönhatásokra alapozva. Az eredeti Tessier féle sémából számos 5-8-lépéses szekvens extrakciós módszert fejlesztettek ki, amelyek során a minta eredeti kémiai struktúráit (kémiai szerkezeti formáit) fokozatosan feloldják, illetve lebontják<sup>7,8,9,10,11</sup>. A teljes időszükséglete ezeknek az eljárásoknak 5-7 nap, amelyet az egyes lépésekben alkalmazott rázatással segített kioldási lépésekben a heterogén egyensúlyok beállási ideje megkövetel. 1993-ban az EU Community Bureau of Reference (BCR) ajánlott egy 3(+1) lépéses egyszerűsített sémát<sup>8</sup>, azonban még ez is meglehetősen idő- és munkai igényes. Ebben a vízzel oldható, a gyengén adszorbeált és kicserélhető, továbbá a karbonátokban kötött fémek frakcióját az első lépésben együttesen extrahálják ecetsav reagens alkalmazásával, ezt követően a redukálható vas- és mangán oxidokhoz kötött frakciót határozzuk meg hidroxil-amminnal történt redukció után majd harmadik lépésben hidrogén-peroxiddal történő oxidáció után a szerves anyagokhoz kötött és a szulfid formában jelenlévő fém-frakciókat oldjuk ki. A (+1) lépésben királyvízzel, vagy salétromsav/hidrogénperoxidos mikrohullámú feltárással kaphatjuk meg az u.n. reziduális frakciót. A szekvens kioldási eljárásokkal egyazon szilárd mintából különböző oldószermátrixokban kapjuk meg az elemek frakcióit, ezért itt külön figyelmet kell fordítani az alkalmazott (általában spektrokémiai) elemanalitikai módszerek mátrixillesztéses kalibrációjára különösen multielemes spektrokémiai elemdetektálás esetén<sup>12</sup>.

A hazai tudományos iskolák kutatói számos területen jelentősen hozzájárultak a fenti stratégia kialakulásához az alábbiak szerint:

- 1./ Fodor Péter, Dernovits Mihály, Abrankó László: As-, Se-speciáció élelmiszerekben.
- 2./ Posta József: Cr-speciáció vízanalitikában.
- 3./ Győri Zoltán, Kovács Béla, Prokisch József, Széles Éva: Se-speciáció talajban, növényben.
- 4./ Záray Gyula, Mihucz Viktor: As-speciáció ivóvízben.
- 5./ Heltai György, Fehér Balázs, Horváth Márk: Cr-speciáció felszíni vizekben.
- 6./ Osán János, Török Szabina: szilárd Cr- és As-oxidok speciációja.
- 7./ Hlavay József, Polyák Klára: szekvens kioldás.
- 8./ Heltai György, Percsich Kálmán, Horváth Márk, Fekete Ilona: frakcionálás szekvens extrakcióval üledékek, talajok, ülepedő porok és komposztok.

Ezeket az eredményeket MTA doktori és PhD értekezések sorozata, továbbá nemzetközi szinten is jelentős mértékű publikációs aktivitás dokumentálja. A különböző területeken alkalmazható speciációs analitikai és frakcionálási módszerek kiválasztásához, s az ezekhez szorosan kapcsolódó törvényi szabályozáshoz és szabványosításhoz ma rendkívül nagy segítséget jelent a 2002-ben alapított European Virtual Institute for Speciation Analysis (EVISA) honlapján elérhető tudásbázis és szakirodalom-gyűjtemény<sup>4</sup>. A PTE-szennyezések értékelésében és következményeik felszámolásában nagy szerepet játszik a vizsgálati módszerek szabványosítása. Az élelmiszerbiztonság és környezetbiztonság hazai és nemzetközi gyakorlatában ma már egyre nagyobb számban találkozhatunk szabványosított speciációs analitikai módszerek alkalmazásával. A talaj/víz/üledék rendszer PTE-szennyezéseinek vizsgálatára alkalmazott frakcionálási módszerek szabványosítása azonban számos nehézséggel jár<sup>13</sup>. A speciációs analitikai és a frakcionálási eljárásokkal kapcsolatos metodikai kérdéseket és kutatási eredményeket a Magyar Kémikusok Lapjában 2016-ban már részletesen ismertettük<sup>14</sup>, ezért az 1. táblázatban a részletek mellőzésével foglaltuk össze, hogy a fentiekben ismertetett három stratégiai elemzési cél teljesítése során a gyakorlatban milyen minta-előkészítési és elemanalitikai módszereket alkalmazhatunk. Ezt követően a Gödöllő-Isaszeg közötti tórendszer példáján keresztül mutatjuk be e stratégia gyakorlati alkalmazását a tórendszerben bekövetkezett PTE-szennyezés értékelése és a remediációs folyamat követése során<sup>15</sup>.

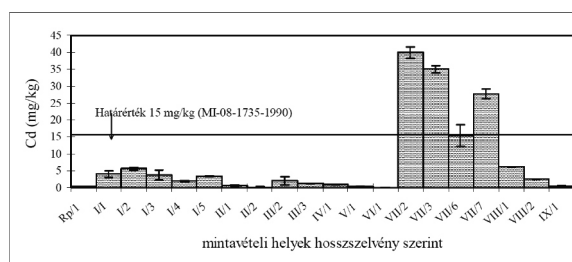
1. Táblázat. PTE-szennyezések feltérképezése és kármentesítés ellenőrzése során alkalmazható módszerek

| STRATÉGIAI CÉL  | MINTA-ELŐKÉSZÍTÉS   | ELEMZÉSI MÓDSZER   |   |
|---|---|--|---|
| A TELJES PTE-KONCENTRÁCIÓ MEGHATÁROZÁSA:<br>a kémiai formától függetlenül<br>kőzetekben, talajokban, üledékekben,<br>szálló- és ülepedő porokban,<br>hulladékokban, stb.  | SZILÁRD MINTA KÉSZÍTÉS:<br>aprítás, adalékolás,<br>homogenizálás, pasztillázás.   | DCP-OES, XRFS, LIBS<br>Multieleemes szilárdpróbás módszerek.<br>Kalibrálás mátrix modellezéssel, validálás<br>tanúsított anyagmintákkal.   |   |
|   | TELJES FELTÁRÁS:<br>lúgos ömlesztéssel, vagy<br>hidrogén-fluoriddal<br>SZERVES MÁTRIX<br>RONCSOLÁSA:<br>HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> elegyével, vagy<br>királyvízzel.  | ICP-OES, ICP-MS, MIP-OES, MIP-MS,<br>FAAS, GF-AAS<br>Oldatos módszerek multieleemes, vagy<br>szekvens monoelemes lehetőségekkel.<br>Kalibrálás mátrix-illesztéssel, vagy standard<br>addícióval. Validálás tanúsított<br>anyagmintákkal.   |   |
| A PTE-TARTALOM<br>FRAKCIONÁLÁSA<br>a biológiai hozzáférhetőség, vagy a vízi<br>környezetben történő mobilizálódás<br>lehetséges útjai szerint: talajokban,<br>üledékekben, szálló- és ülepedő<br>porokban, hulladékokban,<br>komposztokban, stb.  | EGYLÉPÉSEK EXTRAKCIÓK<br>vízzel, vagy a biológiai<br>felvehetőséget, illetve a<br>geokémiai és környezeti<br>hatásokat modellező<br>oldószerekkel.<br>SZEKVENNS EXTRAKCIÓ<br>növekvő agresszivitású<br>oldószerek (reagensek) egymást<br>követő alkalmazásával (Tessier,<br>BCR) áztatásos-ráztatással, vagy<br>folyamatos áramlású<br>rendszerekben. | ICP-OES, ICP-MS, MIP-OES, MIP-MS,<br>FAAS, GF-AAS<br>Oldatos módszerek multieleemes, vagy<br>szekvens monoelemes lehetőségekkel.<br>Kalibrálás mátrix-illesztéssel, vagy standard<br>addícióval. Validálás tanúsított<br>anyagmintákkal.   |   |
| A KIMUTATHATÓ ELEMÉK<br>SPECIÁCIÓJA, azaz mennyiségi<br>megoszlásának meghatározása az<br>összes jelenlévő fizikai-kémiai<br>megjelenési forma (speciesz) között. A<br>teljes speciáció ritkán indokolt,<br>többnyire az ökotoxikológiai, vagy<br>humán toxikológiai szempontból<br>kiemelt kockázatot jelentő specieszek<br>(pl. Cr(VI), metil-higany )<br>meghatározása a cél a geológia, a<br>környezet- és élelmiszer biztonság<br>területén. | EREDETI ÁLLAPOTÚ<br>SPECIESZEK KINYERÉSE<br>kémiai, vagy biokémiai<br>extrakcióval, vagy megfelelő<br>elválasztási módszerrel. Az<br>előkészítés eredménye többnyire<br>az eredeti állapotú specieszeket<br>tartalmazó oldat.   | UV-VIS, FT-IR Spektrofotometriás<br>azonosítás és meghatározás elválasztás<br>nélkül az eredeti specieszeket tartalmazó<br>oldatból.<br>HPLC→csatolás→(MS), (ICP-OES), (ICP-<br>MS), (MIP-OES), (MIP-MS), (FAAS), (GF-<br>AAS)<br>GC→csatolás→(MS), (ICP-OES), (ICP-<br>MS), (MIP-OES), (MIP-MS) |   |
|   | SZILÁRD, VAGY<br>FOLYADÉKMINTÁK<br>KÖZVETLEN VIZSGÁLATA   |  | EXAFS, XANES<br>röntgen abszorpciós spektroszkópia  |
|   |   |  | GAMMA SPEKTROMETRIA, NEUTRON<br>AKTIVÁCIÓS ANALÍZIS |
|   |   |  | Radiokémiai és nukleáris analitikai<br>módszerek.   |

### 3. Esettanulmány: A PTE-szennyezés környezeti mobilitásának értékelése a Gödöllő-Isaszeg tórendszerben (1995-2015)

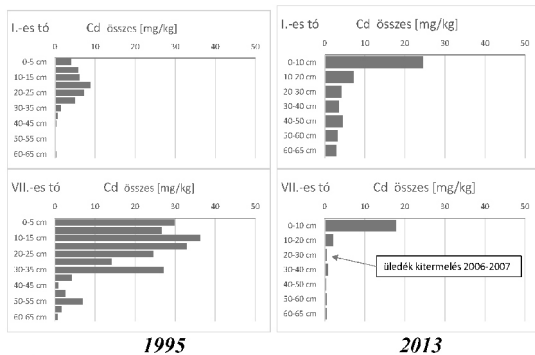
A Gödöllő-Isaszeg között a Rákos-patakkal párhuzamosan elhelyezkedő, kilenc egységből álló tófüzér egyes tavaiiban az 1990-es évektől egyre fokozódó mértékben jelentkeztek környezeti problémák, mivel a terület negatív vízmérlege miatt egyes egységekben a vízpótlásra egyre nagyobb mértékben igénybe vették Gödöllő város tisztított szennyvizét (I.-tó), illetve a tómenti gépgyár csapadékvíz elvezetését (VII.-tó). A területén két időszakban vettünk víz-, üledék- és talajmintákat a PTE-akkumuláció mértékének és mobilitásának jellemzésére és a revitalizációs tevékenységek támogatására. 1995-1997 között a teljes tórendszerben feltérképeztük a tározótérben felhalmozódott üledék felső 10 cm vastagságú rétegéből merített üledékmintákból HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-feltárás után az összes oldható elemtartalmakat ICP-OES módszerrel. A mért

elemek (Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Zn, V) felhalmozódását az egyes tavakban többváltozós statisztikai módszerekkel értékelve megállapítottuk, hogy az I.-tóban kommunális eredetű, míg a VII.-tóban ipari eredetű PTE-akkumuláció mutatható ki. Ezt szemlélteti az 1. ábra, amelyen az üledék Cd-koncentrációját ábrázoltuk a vízkormányzási irány szerint az egyes tavakban.

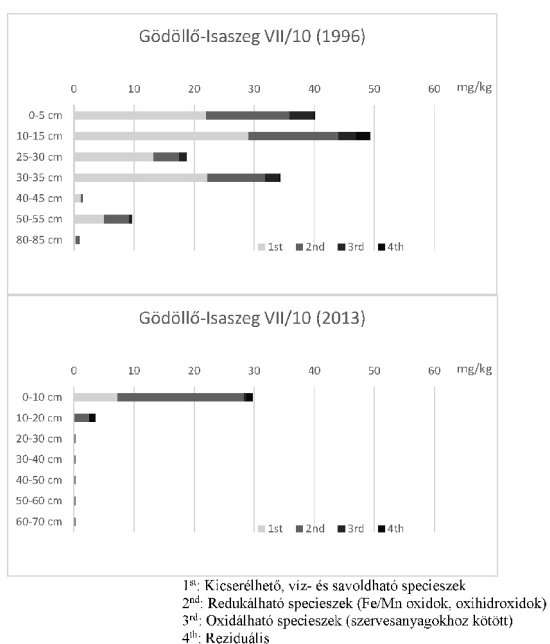


1. Ábra. Az összes oldható Cd koncentráció változása az üledék felső rétegében az egyes tavakban

Ezt követően a képlékeny üledékből pisztonos mintavételezés a felhalmozódási pontokon oszlopmintákat vettünk. Ezeket 5 cm vastagságú rétegekre osztva meghatároztuk az összes oldható PTE-tartalom mélységi eloszlását ICP-OES módszerrel, majd elvégeztük a PTE-tartalom frakcionálását a BCR-ajánlás szerint. A rétegek  $\gamma$ -spektrometriás vizsgálatával meghatároztuk az üledékben kimutatható radionuklidok aktivitás koncentrációját is. Az oszlop-mintavételt 2013-ban újra elvégeztük, s megismételtük a PTE-tartalom mélységi eloszlásának meghatározását és frakcionálását, továbbá a  $\gamma$ -spektrometriás vizsgálatot is<sup>16</sup>. A megismételt vizsgálat lehetővé tette a PTE-szennyezés hosszútávú változásának értékelését, s a területen időközben végzett remediációs tevékenység hatásának értékelését. A 2. ábrán ismét a Cd példáján mutatjuk be, hogy míg az I.-tóban gyakorlatilag nem változott az összes oldható Cd-koncentrációk nagyságrendje, addig a VII.-tóban jelentős csökkenés tapasztalható a 2006-ban végzett víz leeresztés és üledék kitermelés eredményeképpen a 2013-ban vett mintákon. A 3. ábrán mutatjuk be a VII.-tóból vett üledékminta Cd-frakcionálásának eredményeit. Látható, hogy a lecsapolás és üledék-eltávolítás után a felső rétegben a levegővel való érintkezés oxidatív hatása miatt jelentős mennyiségű Cd maradt vissza az Fe- és Mn-oxidokhoz kötött frakcióban, rontva az ilyen típusú üledék eltávolítás hatását.

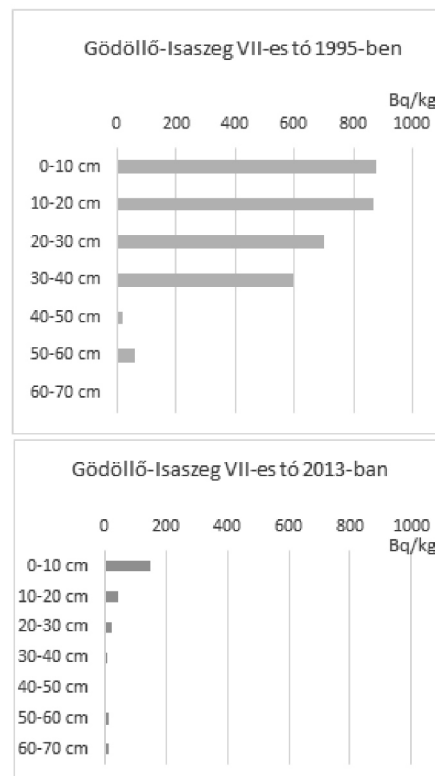


2. Ábra. Az összes oldható Cd-koncentráció mélységi eloszlása az I.- és a VII.-tő üledékében 1995-ben és 2013-ban.



3. Ábra. A Cd-frakcionálásának eredményei a VII.-tő üledékrétegeiben.

1995-ben a  $\gamma$ -spektrometriás vizsgálatok során az üledékrétegben jól detektálható volt az 1986-ban történt csernobili reaktor balesetből származó  $^{137}\text{Cs}$  izotóp felhalmozódása az üledék felső 30-40 cm vastagságú rétegében. A  $^{137}\text{Cs}$  aktivitás koncentrációja a 2013-ban megismételt vizsgálat során hasonló mélységi eloszlást mutatott, azonban az aktivitás csökkenése nagyobb mértékű volt, mint a radioaktív bomlás sebességéből számítható érték. Ez a jelenség valószínűleg a vízcserre következtében történt kioldódással magyarázható (4. ábra).



4. Ábra. A  $^{137}\text{Cs}$  aktivitás koncentrációja a VII.-tő üledékrétegeiben 1995-ben és 2013-ban.

Összegezve az eredményeket megállapítható, hogy a PTE-szennyezés hosszútávú átalakulása a vázolt stratégiával becsülhető és a törekszerben végzett remediáció eredménye is értékelhető. Megállapítható, hogy a PTE-szennyezés hosszútávú változása elsősorban az I. BCR-frakció (gyengén adszorbeált, kicserélhető, karbonátok) mobilizációjának és vízcserével történő transzportjának tulajdonítható. A változások időskálájának meghatározásában az adott területen jól használható a csernobili reaktor balesetből származó radionuklidok aktivitásának nyomon követése. A BCR szekvens extrakció időszakonkénti megismétlése alkalmas eszköz a PTE-szennyezések környezeti mobilitásának értékelésére, s így ajánlható az ilyen területeken folytatott remediáció, illetve rekultiváció eredményességének követésére. A szennyező PTE specicszek azonban a BCR szekvens extrakcióval nem nyerhetők ki intakt formában, ezért az extraktumok nem alkalmasak az eredeti toxikus specicszek azonosítására és ökotoxikológiai tesztek elvégzésére. E célra elsősorban a vízoldható frakciók kinyerésére alkalmas extrakciós eljárások ajánlhatók. A vizsgált törekszerben e célra jó eredménnyel alkalmaztuk az általunk kidolgozott



szuperkritikus extraktorban szuperkritikus CO<sub>2</sub> és szubkritikus H<sub>2</sub>O oldószerekkel és ezek elegyével megvalósítható folytonos áramlású szekvens extrakciót<sup>17,18,19,20</sup>. E módszer eredményesen alkalmaztuk gravitációsan ülepedő porok PTE-tartalmának frakcionálására is<sup>21</sup>.

### Hivatkozások

1. Templeton D.M., Ariese F., Cornelis R., Danielsson L.G., Muntau H., Van Leeuwen H.P., Lobinski R., Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1453–1470., <https://doi.org/10.1351/pac200072081453>
2. Heltai Gy., Füleky Gy., Soil analysis and nutrition capacity. *Microchemical Journal* **1992**, *46*, 4-19., [https://doi.org/10.1016/0026-265X\(92\)90018-X](https://doi.org/10.1016/0026-265X(92)90018-X)
3. Gunn A.M., Winnard D.A. and Hunt D.T.E., Trace metal speciation in sediment and soils. In: Kramer J.R. and Allen H.E. (eds.), *Metal speciation: Theory, analysis and application*, Lewis Publications, Boca Raton, Florida, **1988.**, ISBN 0873711408 9780873711401
4. www.speciation.net
5. Caroli, S.: *Elemental speciation in bioorganic chemistry*, Wiley, New York, **1996.**, ISBN 0-471-57641-7
6. Kersten M., Förstner M., Speciation of trace metals in sediments and combustion waste. In: Ure A.M., Davidson C.M. (eds.): *Chemical speciation in the environment*, Blackie Academic and Professional, London **1995**, p. 237., <https://doi.org/10.1080/02757549508037695>
7. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M., Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* **1979**, *51*, 844-851., <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
8. Ure A.M., Quevauviller Ph., Muntau H., Griepink B., 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.* **1993**, *51*, 135-151. <https://doi.org/10.1080/03067319308027619>
9. Quevauviller P., Rauret G., López-Sánchez J.F., Rubio R., Ure A., Muntau H., Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. *Sci. Total Environ.* **1997**, *205*, 223-234. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(97\)00205-2](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(97)00205-2)
10. López-Sánchez J.F., Sahuquillo A., Fiedler H.D., Rubio R., Rauret G., Muntau H., Quevauviller Ph., CRM 601, A stable material for its extractable content of heavy metals, *Analyst* **1998**, *123*, 1675-1677., <https://doi.org/10.1039/a802720j>
11. Gleyzes C., Tellier S., Astruc M., Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends Anal. Chem.* **2002**, *21*, 451-467., [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00603-9](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00603-9)
12. Heltai Gy., Fekete I., Halász G., Kovács K., Horváth M., Takács A., Boros N., Györi Z., Mult-elemental inductively coupled plasma – optical emission spectroscopic calibration problems for sequential extraction procedure of fractionation of heavy metal content from aquatic sediments. *Hungarian Journal of Industry and Chemistry* **2015**, *43*, 7-14., <https://doi.org/10.1515/hjic-2015-0002>
13. Bacon J.M., Davidson C.M., Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst* **2008**, *133*, 25–46. <https://doi.org/10.1039/B711896A>
14. Heltai Gy., Fekete I., Gémesi Z., Percsich K., Flórián K., Tarr Zs., Environmental evaluation of a local lake chain affected by wastewater by means of spectrochemical analytical methods. *Microchem. J.* **1998**, *59*, 125-135. <https://doi.org/10.1006/mchj.1998.1574>
15. Heltai Gy., Györi Z., Fekete I., Halász G., Kovács K., Takács A., Boros N., Horváth M., Longterm study of transformation of potentially toxic element pollution in soil/water/sediment system by means of fractionation with sequential extraction procedures., *Microchem. J.* **2018**, *136*, 85-93. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.01.026>
16. Heltai Gy., Percsich K., Fekete I., Barabás B., Józsa T., Speciation of waste water sediments. *Microchem. J.* **2000**, *67*, 43-51. [https://doi.org/10.1016/S0026-265X\(00\)00095-3](https://doi.org/10.1016/S0026-265X(00)00095-3)
17. Heltai Gy., Fehér B., Percsich K., Barabás B., Fekete I., Application of sequential extraction with supercritical CO<sub>2</sub>, subcritical H<sub>2</sub>O, and an H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> mixture for estimation of environmentally mobile heavy metal fractions in sediments, *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, *373*, 863–866., <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1388-6>
18. Heltai Gy., Percsich K., Halász G., Jung K., Fekete I., Estimation of ecotoxicological potential of contaminated sediments based on a sequential extraction procedure with supercritical CO<sub>2</sub> and subcritical H<sub>2</sub>O solvents. *Microchem. J.* **2005**, *79*, 231–237. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2004.05.007>
19. Heltai G., Chemical interpretation of a new sequential extraction scheme based on supercritical CO<sub>2</sub> and subcritical H<sub>2</sub>O solvents, *Bulletin of the Szent István University* **2005**, 107-122.
20. Heltai G., Remeteiová D., Horváth M., Széles É., Halász G., Fekete I. and Flórián K., Various fractionation procedures in study of heavy metals mobility in the environment. *Ecological Chemistry and Engineering* **2011**, *18(1)*, 55-65.

### Köszönetnyilvánítás

A közleményben ismertetett kutatásokat az OTKA 108558 pályázat támogatta.

### Characterization of environmental mobility of potentially toxic elements in the soil/water/sediment/atmosphere system

First part of the paper gives a short review on development of methodologies applicable for characterization of environmental mobility and bioavailability of potentially toxic elements (PTE) in environmental systems. The nomenclature for elemental species, speciation, speciation analysis and fractionation is used according to recommendation of IUPAC Committees<sup>1</sup> published in 2000. Following this the strategy for mapping and remediation control of PTE contamination is defined:

- i) The determination of total soluble PTE content of solid environmental samples (soils, sediments and aerial dusts);
- ii) The fractionation of total soluble PTE content by sequential extraction procedures;

- iii) Determination of toxic elemental species (e.g. Cr(VI), As(III), etc.) selected on the basis of two previous step.

Second part deals with the methodological problems of speciation analysis and PTE-fractionation by sequential extraction procedures. It involves the selection of appropriate element specific detection methods, the selection of appropriate separation methods for different species and elaboration of sequential extraction scheme fitting to the strategic aims defined above. These are summarized in following table, referring to the achievements of Hungarian Schools in this field and a methodological review published earlier in Hungarian<sup>14</sup>.

| STRATEGIC AIMS  | SAMPLE PREPARATION   | ANALYTICAL METHOD   |
|---|--|---|
| DETERMINATION OF TOTAL OR TOTAL SOLUBLE PTE-CONTENT:<br>in rocks, soils, sediments, aerosols, solid wastes, composts.   | SOLID SAMPLE PREPARATION:<br>grinding, admixture, homogenization, pastille.  | DCP-OES, XRFs, LIBS:<br>Multielemental solid probe methods. Calibration with matrix modelling, validation with CRM samples.   |
|   | TOTAL DIGESTION with alkaline smelting or with hydrogen-fluorid<br>DIDESTION OF ORGANIC MATRIX<br>in HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mixture or in aqua regia.   | ICP-OES, ICP-MS, MIP-OES, MIP-MS, FAAS, GF-AAS<br>Sequential monoelemental or simultan multielemental methods for solution analysis. Calibration with matrix matching or with standard addition, validation with CRM samples. |
| FRACTIONATION OF PTE-CONTENT:<br>in rocks, soils, sediments, aerosols, solid wastes, composts according to biological availability or according to pathways of mobilization in aquatic environment.   | SINGLE STEP EXTRACTIONS:<br>with water or with solvents modelling the biological uptake or geochemical/environmental processes.<br>SEQUENTIAL EXTRACTION PROCEDURES:<br>sequential application of reagent-solvents with increasing aggressivity (Tessier→ BCR) in batch leaching or continuous flow systems. | ICP-OES, ICP-MS, MIP-OES, MIP-MS, FAAS, GF-AAS<br>Sequential monoelemental or simultan multielemental methods for solution analysis. Calibration with matrix matching or with standard addition, validation with CRM samples. |
| SPECIATION OF DETECTABLE PTEs:<br>determination of quantitative distribution of the elements between their identifiable chemical species in the system.<br>The complete speciation of all detected elements is seldom necessary, mainly the primary risky species like Cr(VI) or methyl-mercury are determined. | EXTRACTION OF INTACT SPECIES:<br>by chemical or biochemical separation methods.  | UV-VIS, FT-IR Spectrophotometric identification and quantitation without separation.  |
|   |  | HPLC→hyphenation→(MS), (ICP-OES), (ICP-MS), (MIP-OES), (MIP-MS), (FAAS), (GF-AAS)   |
|   |  | GC→hyphenation→(MS), (ICP-OES), (ICP-MS), (MIP-OES), (MIP-MS)   |
| DIRECT ANALYSIS OF SOLID OR LIQUID SAMPLES  |  | EXAFS, XANES  |
|   |  | X-ray absorption spectroscopy   |
|   |  | GAMMA SPECTROMETRY, NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS<br>Radiochemical analytical methods.  |

In third part of the paper a summary is given of a case study reporting the application of the above strategy in longterm study of transformation of potentially toxic element pollution in soil/water/sediment system in the lake system between Gödöllő and Isaszeg<sup>15,16</sup>. In the accumulated sediment layer the vertical and horizontal mapping of total

soluble PTE content was performed during twenty years connected with the fractionation PTE content in the sediment layers. The BCR sequential extraction<sup>8,9,10</sup> procedure showed a much potential for tracking the long-term fate of PTE contamination and reflected well the results of remediation activity performed meantime.