



Szent István Egyetem

Környezettudományi Doktori Iskola

**Felszíni vizek és üledékeik minőségének megítélésére
alkalmas analitikai és ökotoxikológiai módszerek
fejlesztése és alkalmazása**

PhD értekezés tézisei

Halász Gábor Endre

**Gödöllő
2010**

A doktori iskola

megnevezése: Szent István Egyetem, Környezettudományi Doktori Iskola

tudományága: környezettudomány

vezetője: Dr. Heltai György
egyetemi tanár, tanszékvezető, az MTA doktora
SZIE Mezőgazdaság- és Környezettudományi Kar
Kémia és Biokémia Tanszék, Környezettudományi Intézet

témavezető: Dr. Heltai György
egyetemi tanár, tanszékvezető, az MTA doktora
SZIE Mezőgazdaság- és Környezettudományi Kar
Kémia és Biokémia Tanszék, Környezettudományi Intézet

.....
Az iskolavezető jóváhagyása

.....
A témavezető jóváhagyása

1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉSEK

A nehézfém-szennyezések okozta környezeti kockázatok becslésének kutatásában az 1990-es évektől kezdődően új irányzat alakult ki. Az egyes elemek összes koncentrációjának meghatározásán alapuló, addig általánosan elfogadott értékeléssel szemben előtérbe kerültek a kérdéses elemek megjelenési formáinak minőségi és mennyiségi meghatározásával foglalkozó módszerek. Ez az intenzív fejlődés a kilencvenes években új terminológia kialakulását eredményezte. Egyre növekvő számban jelentek meg közlemények, amelyek a kémiai speciáció, műveleti speciáció és más hasonló kifejezéseket használták, eltérő jelentéssel. Az IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) az egységes tárgyalásmód érdekében az alábbi fogalmak használatát javasolta a területen dolgozó szakemberek számára (Templeton et al. 2000):

- *Speciesz*: egy elem adott fiziko-kémiai formája (izotóp összetétel, elektronkonfiguráció vagy oxidációs állapot és/vagy komplex- ill. molekulaszervezet szerint)
- *Speciációs analízis*: egy vagy több egyedi kémiai speciesz minőségi és/vagy mennyiségi meghatározására irányuló analitikai kémiai tevékenység
- *Speciáció*: egy elem eloszlása az adott rendszerben előforduló valamennyi kémiai speciesze között.
- *Frakcionálás*: különböző kötési formákkal jellemezhető specieszek elválasztása elsősorban többé-kevésbé szelektív oldószerek alkalmazásával (korábban műveleti speciációnak nevezték, a gyakorlatban nem megvalósítható teljes speciáció egyszerűbb releváns alternatívája)

Munkahelyemen, a SZIE Kémia és Biokémiai Tanszékén évtizedek óta folynak környezetanalitikai kutatások, módszerfejlesztések a nehézfémek által okozott környezeti kockázatok értékelésére. Többek között új módszert fejlesztettek ki az EU által ajánlott, agresszív oldószerek alkalmazására alapozott BCR-ajánlás szerinti szekvens extrakciós frakcionálás kiegészítésére, amellyel megőrizhetők az eredeti állapotú specieszek további ökotoxikológiai vizsgálatok céljaira. Doktori munkámmal ezekbe a kutatásokba kapcsolódtam be, elsősorban olyan témák kidolgozásában vettem részt, amelyek a felszíni folyó- és állóvizek környezeti állapotának felmérésével és az ehhez szükséges módszerek fejlesztésére irányultak. Ennek során részt vettem:

- a Rákos-patak és a hozzá kapcsolódó tórendszer környezeti állapotának kutatásában,
- az EU Víz Keretirányelv követelményeinek megfelelő monitorozó rendszer kialakításának módszertani kutatásában (részben az előbbi témára épülve),
- a Tisza (és a Szamos) állapotának német-magyar együttműködés keretében folytatott vizsgálatában,
- vízi üledékek, talajok és ülepedő porok könnyen mobilizálható elemtartalmának meghatározására alkalmas szekvens extrakció fejlesztésében (az előbbi témákkal szoros kapcsolatban).

Doktori munkámban a fenti kutatási területekhez kapcsolódva elsősorban új módszerek fejlesztését és alkalmazását tűztem ki célul:

1. Vízi üledékek, talajok és porok szennyezettségének jellemzésére, könnyen mobilizálható elemtartalmának frakcionálására alkalmas extrakciós módszer fejlesztése, ami ökotoxikológiai tesztekhez is kapcsolható: a tanszéken kidolgozott új típusú, szuperkritikus CO₂, szubkritikus H₂O és H₂O/CO₂ elegy oldószereket alkalmazó extrakció (Heltai et al. 2002) továbbfejlesztése, kinetikai vizsgálata, optimalítása különböző kalcium-karbonát tartalmú mintákkal.
2. Vízi üledékek ökotoxikológiai potenciáljának értékelésére alkalmas egyszerű biotesztek illesztése környezeti mintákhoz, főként vízi üledékekből különböző módszerekkel előállított vizes kivonatokhoz, a különböző biotesztek (pollentömlőnövekedési teszt, ¹⁵N izotóp beépülésének mérése, sejtkultúrás kísérletek) alkalmazhatóságának összehasonlítása.
3. Az előbbi módszerek alkalmazása a Rákos-patak ill. a Tisza állapotának értékelésében az EU Víz Keretirányelv (VKI) követelményeinek megfelelő monitorozáshoz kapcsolódva.

2. ANYAG ÉS MÓDSZER

2.1 Környezetterhelési vizsgálatok folyó- és állóvizeken

2.1.1 Monitoring a Rákos-patak vízrendszerén

Tanszékünk az 1990-es évek óta foglalkozik a Rákos-patak és a Gödöllő és Isaszeg között létrehozott törendszert környezeti állapotának vizsgálatával. A tavi üledékeket, mint a tavak történetének dokumentumait felhasználva Fekete (2002) vizsgálta a tavak szennyezettségét növényi tápanyagok, nehézfémek vonatkozásában, becsülte az üledékképződés sebességét és az üledékek szennyezett rétegeinek korát. Munkájának eredményeként értékes adatbázis jött létre, a tárolt üledékmintákat későbbi vizsgálatokhoz is felhasználtuk. 2004-ben a SZIE Kémia és Biokémia Tanszék, a BME Vízi Közmű és Környezetmérnöki Tanszék és a VITUKI alkotta konzorcium által „Komplex monitorozó rendszer és adatbázis kidolgozása különböző környezetterhelésű kisvízfolyásokon az EU VKI ajánlásainak figyelembevételével” címmel benyújtott pályázat elnyerte az Oktatási Minisztérium támogatását. A projekt résztvevőjeként feladatom elsősorban a Rákos-patak kémiai állapotának felmérését célzó havi monitorozás lebonyolítása, eredményeinek értékelése és a pontszerű szennyezőforrások (tisztított szennyvíz bevezetések) hatásának vizsgálata volt. A Rákos-patakon négy víztestet különítettünk el: az első a forrástól a halastavak kezdetéig terjed, a második a tavakat foglalja magába, a harmadik Isaszegtől Budapest határáig tart, a negyedik pedig a fővárosi szakasz egészen a torkolatig. Tizenöt ponton végeztünk havi rendszeres monitorozást 2004. májusa és 2005. áprilisa között, ennek során helyszíni méréseket (vízhozam, hőmérséklet, oxigéntelítettség, pH, fajlagos vezeték, redoxipotenciál) végeztünk és vízmintákat vettünk laboratóriumi vizsgálatokhoz. A vízmintákban mért koncentrációk és a vízhozamok alapján becsültem egyes komponensek anyagáramát, valamint a patakot befogadóként használó szennyvíztisztítók önellenőrzési adatai alapján egyes szennyezőanyagok anyagáramát.

2.1.2 A Tisza (és a Szamos) szennyezettségének vizsgálata

2000. júniusában az UFZ (Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH) munkatársai a Tisza és a Szamos teljes magyarországi szakaszát érintő víz- és üledékmintavételezést végeztek analitikai és ökotoxikológiai vizsgálatokhoz összesen tizenhárom ponton. A munkában tanszékünk is részt vett a D-00/09 sz. Tét projekt támogatásával. A minták elemzését Magdeburgban, a bioteszteket Lipszében végeztük. Feladatom az üledékek vizes kivonatainak vizsgálata volt növényi biotesztekkel. A mintavételt 2001. márciusában és 2002. szeptemberében megismételtük.

2.2 Minták

2.2.1 Vízi üledékek

A folyóvízi üledékminták az UFZ Tiszán és Szamoson végzett mintavételeiből származtak. A mintákat az üledék felső 10 cm-es rétegéből vették, majd műanyag dobozokban 4°C-ra hűtve szállították. A tavi üledékminták a Gödöllő és Isaszeg között a Rákos-patak völgyében létrehozott halastórendszerből származtak. A tanszéken folyó korábbi kutatások keretében 1995. júliusában rétegmintákat és kevert mintákat vettek (Heltai et al. 1998). A mintákat polietilén edényekben ill. fóliában hűtve szállították a laboratóriumba. A nedves rétegmintákat 5 cm vastagságú részletekre vágták. 2002. szeptemberében újabb kevert mintákat vettünk, ezeket részben pórúsvíz nyerésre használtuk, részben fagyasztva szárítottuk.

2.2.2 Talajok

A szuperkritikus extraktorban végzett víz/szén-dioxid extrakció kinetikai vizsgálatához használt talajminták a SZIE Talajtani és Agrokémiai Tanszék gyűjteményéből származtak, CaCO₃ tartalmukat Scheibler-féle gázvolumetriás módszerrel határoztam meg:

107. sorszámú minta Mosonmagyaróvárról (Duna öntés, vályog), 22,1% CaCO₃, humusz 2-3%

124. sorszámú minta Nagyhörcsökről (lössön képződött vályog), 4,8% CaCO₃, humusz 3-3,5%

126. sorszámú minta Kecskemétről (homok, Duna/Tisza öntés), 3,8% CaCO₃, humusz 1%

2.2.3 Üledő por

Az üledő por mintát a Kassai Műszaki Egyetem Kémia Tanszékének munkatársai gyűjtötték Kassa városában Bergerhoff-módszerrel. A mintavevők tartalmát platinatégelyekbe mosták át, vízfürdön szárították, végül achátmoszársban homogenizálták (Remeteiová et al. 2007).

2.3 Extrakciók

2.3.1 Pórusvíz nyelés

A nedves üledék 100 g tömegű részleteit centrifugacsövekbe mértem, majd 8600 perc⁻¹ fordulaton 30 percig centrifugáltam. A felülúszót dekantáltam és szűrőpapíron szűrtem.

2.3.2 Hidegvizes rázatás

A légszáraz ill. liofilizált üledékminták 25 g tömegű részleteit 500 cm³-es csavaros tetejű Schott-Duran üvegekbe mértem, és 100 ml bidesztillált vízzel rázattam 10 perc⁻¹ fordulaton 24 órán át átfordítás rázógépnél szobahőmérsékleten. A dekantált kivonatokat szűrőpapíron szűrtem.

2.3.3 Szuperkritikus extraktorban végzett szekvens extrakció

A tanszékünkön korábban kidolgozott háromlépéses szekvens extrakciót Jasco gyártmányú egységekből összeállított készülékkel végeztem, amely két HPLC pumpából (ezek egyikét a folyékony szén-dioxid továbbításához hűtöttem), egy oszlopfűtő termosztátból és egy ellennyomás-szabályzóból (restriktorból) állt. A folyékony szén-dioxidot merülőcsöves gázpalack biztosította. Az extrakciók során alkalmazott beállítások a következők voltak:

Beállítás	1. lépés	2. lépés	3. lépés
Oszloptér hőmérséklete, °C	80	80	80
Nyomás, MPa	27	27	27
CO ₂ áramlási sebesség, cm ³ perc ⁻¹	1	0	0,1
H ₂ O áramlási sebesség, cm ³ perc ⁻¹	0	1	1
Restriktor hőmérséklete, °C	60	60	60
Időtartam, perc	30-60	30-60	30-90

A talaj- ill. üledékmintákat az oszlopba töltés előtt kvarchomokkal kevertem. Az oszlopok rozsdamentes acélból készült, mindkét végén menetes kupakkal ellátott nyomásálló extrakciós csövek, az alsó kupakban szűrőbetéttel. Töltéskor a függőleges helyzetben rögzített csőbe 1 g kvarchomokot töltöttem, erre rétegeztem a kvarchomokkal kevert mintát, végül a cső maradék térfogatát kvarchomokkal töltöttem ki. Az extraktumok gyűjtése 0,5 mol dm⁻³ salétromsavat (10 cm³ extraktumra 2 cm³) tartalmazó műanyag edényekbe történt. A második lépés időszükségletének tanulmányozására négy óra időtartamú kísérleteket végeztem különböző CaCO₃ tartalmú talajminták extrakciójával, amelyek során az extraktumot tíz perces frakciókban szedtem.

2.3.4 Elemanalízis

A különböző üledékkivonatok elemzését Jobin Yvon JY 24 szekvens induktív csatolású plazmagerjesztéses optikai emissziós spektrométerrel (ICP-OES) végeztük, a működési paramétereket a műszerkönyvnek megfelelően állítottuk be. A szén-dioxid/víz oldószeres extrakció optimalizálásakor a mintasorozatok kalciumkoncentrációját Buck 200 AAS atomabszorpciós spektrométerrel határoztuk meg emissziós üzemmódban 422,7 nm hullámhosszon. A módosított háromlépéses víz/CO₂ extrakcióval készült kivonatok elemtartalmának meghatározását Dr. Széles Éva végezte a Debreceni Egyetemen és az MTA Izotópkutató Intézetben. Az Al, Ca, Fe, K, Na, P, S koncentrációjának meghatározása Perkin Elmer Optima 3300 DV ICP-OES készüléken, míg az As, B, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Er, Gd, Ge, Hg, Ho, In, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sc, Se, Sr, Ti, V, Y, Yb, Zn koncentrációjának meghatározása Thermo Elemental X series típusú ICP-MS készüléken történt.

2.4 Ökotoxikológiai vizsgálatok

2.4.1 Pollentömlőnövekedési teszt (PTG)

A vizes kivonatok általános ökotoxikológiai vizsgálatát pollentömlőnövekedési teszttel (Pollen Tube Growth Test, PTG) végeztem a lipcei UFZ intézetben Prof. Dr. habil. Klaus Jung irányításával. A módszer lényege: a *Nicotiana sylvestris* egy meddő változatának virágaiból izolált pollenek megfelelő tápközegben szuszpendálva tömlőt hajtanak, a tömlő növekedését a közegben lévő szennyezések befolyásolják. 18 óra expozíció után a növekedést leállítjuk, egyúttal a tömlők felszínén jól adszorbeálódó festékanyagot (alciánkék) adunk a közeghez. Végül citromsavval oldjuk az adszorbeált festéket, és mennyiségét fotometriásan meghatározzuk (Kristen et al. 1999). Az eredmények értékelése során a kiugró értékeket $P=5\%$ hibavalószínűség mellett Dixon-próbával kizártam, majd a vak minták abszorbanciájának átlagát levontam a többi mintáéból. Kezelésenként átlagoltam a minták korrigált abszorbanciáját, majd kiszámítottam az egyes kezelések esetében a kontrollhoz képest tapasztalható gátlást százalékban, végül oszlopdiagramokon ábrázoltam, feltüntetve a 95%-os megbízhatósági szintre számított konfidenciaintervallumokat. A módszerrel mérhető választ különböző réz-, ólom-, kadmium- ill. arzénkoncentrációjú oldatokkal szemben modellkísérletekben vizsgáltam, az IC_{50} értékeket és 95%-os megbízhatósági szintre számított konfidencia-tartományukat Graphpad Prism programmal számítottam ki.

2.4.2 Ecotoxicological Stable Isotope Metabolic Assay (ESIMA)

A stabil ^{15}N izotópos nyomjelzéses technikán alapuló fitotoxicitási tesztek szintén az UFZ-ben végeztem, ahol több ilyen módszert dolgoztak ki. A vizes kivonatok vizsgálatára vízkultúrák zsáza (*Lepidium sativum*) tesztet és borsó (*Pisum arvense*) epikotil tesztet alkalmaztam. A zsázsatesztben nitrogénmentes tápoldaton csíráztatott ötnapos növénykéket a vizsgálandó kivonattal elegyített $^{15}NH_4Cl$ tartalmú tápoldattal öt órán át inkubáltam, majd a hajtások Kjeldahl-roncsolása után NOI-7 emissziós spektrométerrel meghatároztam a ^{15}N többletet, ami a felvett nitrogén beépülésének mértékével arányos. A borsó tesztben nitrogénmentes tápoldaton csíráztatott kétnapos növények epikotil szegmenseit öt órán át rázattam a vizsgálandó kivonattal elegyített $^{15}NH_4Cl$ tartalmú tápoldattal, majd a zsázsatesztnél leírtak szerint roncsoltam, és meghatároztam a ^{15}N többletet. Az értékelés során a PTG tesztnél leírt lépéseknek megfelelően számítottam a kivonatok ^{15}N beépülést gátló hatását.

2.4.3 Sejt vitalitási tesztek Epithelioma papillosum cyprini (EPC) sejtvonallal

A sejtkultúrák kísérleteket Dr. Kristin Schirmer irányításával végeztem az UFZ-ben. A sejteket szövettényező edényekben szaporítottam egyenletes sejtréteggé 10 $V/V\%$ magzati borjúsérummal (FBS) kiegészített MEM (Minimal Essential Medium) tápközegben 18°C hőmérsékleten. A teszteket 96 lyukú lemezekben végeztem, lyukanként kb. 150000 sejttel. A lemezekre kihelyezett sejteket 24 óra után kezeltem a vizsgálandó oldatokkal 48 órán át. A kezeléseket öt ismétlésben végeztem. A különböző rézkoncentrációjú oldatokat 600 $mmol\ dm^{-3}$ (38,13 $g\ dm^{-3}$) koncentrációjú steril $CuCl_2$ törzsoldatból készítettem FBS-t tartalmazó ill. nem tartalmazó MEM tápoldattal. A benz[*a*]pirénből dimetil-szulfoxiddal törzsoldatot készítettem, majd elkészítettem a kezelésekből alkalmazott végkoncentrációk kétszázszorosának megfelelő dimetil-szulfoxidos oldatokat, amelyekből 1-1 μl -t adtam mikropipettával a 200 μl tápoldatot tartalmazó lyukakba. A kezeléseket végén a sejtek élettevékenységét alamar Blue, CFDA-AM és neutrálvíz fluoreszcens festékekkel vizsgáltam. A méréseket SpectraMAX Gemini számítógéppel vezérelt fluoriméterrel (*plate reader*) végeztem. Az adatokat feldolgozásakor a párhuzamos mérések eredményeinek átlagát és standard deviációját kiszámítottam, az átlagokból levontam a vak mérések átlagát. Az így kapott értékeket és a standard deviációt a kontroll mérések vakkal korrigált átlagának százalékában fejeztem ki és ábrázoltam a réz(II)-klorid ill. benz[*a*]pirén koncentráció függvényében. Az EC_{50} értékeket és 95%-os megbízhatósági szintre számított konfidenciaintervallumokat Graphpad Prism programmal számítottam ki.

3. EREDMÉNYEK

3.1 Szekvens extrakció CO₂/H₂O oldószerekkel

3.1.1 Üledékminták elemzése

A Tiszán ill. a Szamoson és a Gödöllő-Isaszegi tórendszer VII. taván 2002-ben vett üledékminták összes oldható cink-, kadmium-, ólom-, nikkel-, króm- és réztartalmát mikrohullámú roncsolással végzett feltárás után ICP-OES módszerrel határoztuk meg. Az eredményeket a VII. tóból 1995-ben vett rétegminta elemzési adataival és az 50/2001. sz. kormányrendelet 5. mellékletében (szennyvíziszapban megengedett mérgező elemek és károsanyagok határértékei mezőgazdasági felhasználás esetén) ill. a 10/2000. KöM-EüM-FVM-KHVM együttes rendelet 2. mellékletében (szennyezettségi határértékek földtani közegre) rögzített határértékekkel összevetve az alábbi megállapítások tehetők:

- A tiszadonyi és olcsvai minták cink- és kadmiumkoncentrációja, valamint a tiszavalki minta kadmiumkoncentrációja jelentősen túllépte a talajszennyezettségi határértékeket, a másik négy vizsgált elem koncentrációi határérték alatt maradtak.
- Az 1995-ben a VII. tóból vett üledékminta felső rétege erősen szennyezett volt. A 0-10 cm rétegből vett kevert mintában és a 0-5 cm-es rétegmintában valamennyi vizsgált elem koncentrációja jóval – cink- és kadmiumtartalom tekintetében több mint egy nagyságrenddel – nagyobb a talajszennyezettségi határértékeknél; az utóbbi két elem koncentrációja a szennyvíziszapokra vonatkozó határértékeket is csaknem eléri (összes króm, 0-5 cm réteg) ill. meghaladja (összes króm, 0-10 cm kevert minta, kadmium mindkét mintában). A mélyebben lévő, régebben keletkezett rétegekben a mért koncentrációk a talajszennyezettségi határértékek alatt maradtak.
- A VII. tóból 2002-ben (az 1995-ös mintavételi pont közelében) vett minta szennyezettsége a Tiszából ill. Szamosból származó mintákhoz hasonló, cinktartalma azonban 53%-kal, kadmiumtartalma 32%-kal meghaladta a talajszennyezettségi határértékeket.

A 2002-ben vett üledékminták könnyen mobilizálható elemtartalmának meghatározására a mintákat az új háromlépéses (CO₂/H₂O/CO₂+H₂O) extrakciónak (Heltai et al. 2002) vetettem alá. Mindhárom lépés időtartama 30 perc volt. Az extraktumok cink-, kadmium-, ólom-, nikkel-, króm- és réztartalmát ICP-OES módszerrel határoztuk meg. A könnyen mobilizálható elemkoncentrációkat az összes oldható koncentrációkkal összehasonlítva megállapítható, hogy a cink mobilizálhatósága a legnagyobb a vizsgált elemek között, amint ezt a BCR szerinti frakcionálás is kimutatta, jóllehet az új háromlépéses módszerrel becsült mobilitás lényegesen kisebb.

3.1.2 A szuperkritikus extraktorban CO₂/H₂O eleggyel végzett extrakció kinetikai vizsgálata

A tanszéken kidolgozott, CO₂ és H₂O oldószerek szuperkritikus extraktorban történő alkalmazásán alapuló szekvens extrakció második lépésének (a karbonátokhoz kötött elemtartalom kivonásának) kinetikai vizsgálatát három eltérő CaCO₃ tartalmú talajmintán végeztem, mivel feltételeztem, hogy ennek a lépésnek az időszükségletét a CaCO₃ tartalom befolyásolja. A minták 0,5 g ill. 5 g tömegű részleteit mértem be kvarchomokkal keverve, és négy órán át folyamatosan extraháltam. A tíz perces szakaszokban gyűjtött extraktumok Ca²⁺ tartalmát lángatomizációs atomemissziós módszerrel meghatároztam, majd kiszámítottam a kioldott Ca²⁺ tömegét és a kioldás sebességét, és ábrázoltam az extrakciós idő függvényében. Megállapítottam, hogy 5 g talajminta extrakciója esetén (kb. 1:1 minta-kvarchomok arány) a Ca²⁺ kioldásának sebessége mintegy 80 percig állandó (és közel azonos) a nagy CaCO₃ tartalmú mosonmagyaróvári és a nagyhőrcsöki minta esetében, ekkor a kioldást alapvetően a rendszer paraméterei (oldószer összetétele, áramlási sebessége, nyomás, hőmérséklet) határozzák meg. A nagy CaCO₃ tartalmú mosonmagyaróvári talajminta esetében ez a fázis a mérés teljes hosszára kiterjedt, a nagyhőrcsöki mintánál a kioldódás sebessége ezután már csökkent. A kecskeméti minta extrakciójánál a kioldás sebessége a mérés teljes időtartama alatt folyamatosan csökkent. A talajminta tömegének 0,5 g-ra csökkentése (kb. 1:20 minta-kvarchomok arány) esetén állandó sebességű kioldást nem észleltem, az extrakció

kezdetétől csökkent a Ca^{2+} kioldódása. A nagyhőrcsöki és a kecskeméti minta extrakciója kb. 90 perc után teljessé vált, a mosonmagyaróvári mintánál ez mintegy 210 perc után következett be.

3.1.3 Módosított szekvens extrakció talaj-, üledék- és ülepedő por mintán

A kinetikai vizsgálat tapasztalatai alapján módosítottam az eredeti (mérsékelt CaCO_3 tartalmú mintákhoz kifejlesztett) háromlépéses extrakció lépéseinek hosszát és a bemért minták tömegét, majd elvégeztem a nagyhőrcsöki talajminta, a Gödöllő és Isaszeg közötti tórendszer VII. taváról származó üledékminta és a kassai ülepedő por minta könnyen mobilizálható elemtartalmának frakcionálását. Az első és a második lépés (oldószer: szuperkritikus CO_2 ill. szubkritikus H_2O) időtartama 60-60 perc, a harmadik lépés (90% H_2O , 10% CO_2) időtartama 90 perc volt, a mintákból 0,5-0,5 g-ot mértem be. A vakértékek ellenőrzésére az extrakciót 10 g kvarchomokkal töltött oszlopon is elvégeztem. A kivonatok elemzését Dr. Széles Éva végezte a Debreceni Egyetemen ill. az MTA Izotópkutató Intézetben ICP-OES és ICP-MS módszerrel. A minták ólom-, réz-, cink- és kadmiumtartalmának – mint a BCR szekvens extrakcióban bizonylatolt koncentrációban meghatározható elemeknek – megoszlását vizsgálva megállapítottam, hogy az ülepedő por minta könnyen mobilizálható ólom-, réz- és cinktartalma jóval nagyobb, mint az üledék- és talajmintáé, kadmiumtartalma az üledékmintáéhoz közeli érték. Mind a négy elemnél a szubkritikus víz-szén-dioxid eleggyel oldható – vagyis a karbonátokhoz kötődő – frakció mennyisége a legnagyobb a porminta esetében. Az üledékmintából számottevő cink- és kadmiumtartalom mutatható ki, mindkét elem esetében a karbonátokhoz kötődő frakcióban, a kimutatott kis mennyiségű ólom nagy része viszont a szuperkritikus szén-dioxiddal oldható – vagyis elsősorban szerves anyagokhoz kötött – frakcióban fordult elő. Utóbbi megfigyelések összhangban vannak a VII. tó üledékein korábban, BCR szerinti szekvens extrakcióval végzett vizsgálatok eredményeivel. A talajminta az üledékéhez hasonló koncentrációban, de a karbonátokhoz kötődő frakcióban tartalmazott ólmot. A háromféle minta növekvő szennyezettség szerinti sorrendje: talaj, üledék, ülepedő por. A vakérték-korrektió után egyes esetekben a minták kivonataiban mért koncentrációk kisebbek voltak a vakértékeknél, így ezeket nem lehetett megbízhatóan kimutatni a mintákból. A bór koncentrációja például csak a porminta szén-dioxidos kivonatában, a réz csak a porminta szubkritikus vizes ill. víz/szén-dioxid, a nikkelé csak az üledékminta víz/szén-dioxid eleggyel készült kivonatában haladta meg a vakértéket. (Az arzén, bárium, kalcium, mangán, foszfor és titán koncentrációi mindhárom minta vizes és víz/szén-dioxidos kivonatában értékelhetők voltak.) A meghatározás bizonytalanságát növelő tényezők között számolni kell a szilárd minta nagymértékű kvarchomokos hígításával és a hosszabb extrakciós idő miatt megnövekedett kivonattérfogatban a vizes oldat hígulásával. A későbbiekben megfelelő hangsúlyt kell fektetni e problémák kiküszöbölésére.

3.2 Ökotoxikológiai tesztek eredményei

3.2.1 PTG modellkísérletek egy-egy toxikus elemmel

A PTG tesztben kapott válasz és az azt kiváltó anyag koncentrációja közötti összefüggés vizsgálatát négy toxikus elem (arzén, kadmium, ólom, réz) ionjainak különböző koncentrációjú oldataival végeztem. Az eredmények azt mutatták, hogy az egy-egy toxikus elemet tartalmazó modell-rendszerekben a dózis-hatás összefüggés jól értékelhető. A vizsgált elemek eltérő mértékben gátolták a tömlőnövekedést, a gátló hatás a $\text{Cu}^{2+} \approx \text{Pb}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{As(III)}$ sorrendben nőtt.

3.2.2 A 2000. júniusában a Szamoson és a Tiszán vett üledékmintákkal végzett kísérletek

A Tiszát ért cianid- és nehézfémzennyezést követő nyáron vett üledékminták 24 órás rázatással készült vizes kivonatainak ökotoxikológiai vizsgálatát háromféle bioteszttel végeztem: PTG módszerrel, borsó epikotil szegmensek ill. vízkultúras zsázsa növénykék nitrogénfelvételét követő ESIMA módszerrel. A PTG tesztekben használt pollentörzsek eltérően reagáltak a kivonatokra. Jelentős gátló hatást nem lehetett kimutatni. A 20% körüli, enyhe toxicitást jelentő értékek (Csenger, Olcsva, Tiszavalk, Kisköre, Tiszasziget) közül csak a tiszaadonyi minta emelkedik ki, a mérések viszonylag nagy megbízhatatlansága miatt ugyanakkor a különbségek nem

szignifikánsak. Hat esetben a tesztek negatív eredményt hoztak, ez az adott kivonat tömlőnövekedést serkentő hatásának felel meg. A borsó epikotillal végzett ESIMA tesztek alapján az olcsvai és a tivadari üledékek kivonatai tekinthetők enyhén toxikusnak. Az ezeknél mért közel 30%-os gátlási értékek három minta (a tiszalöki, tiszavalki és tiszakécskei üledékek kivonatai) kivételével szignifikánsan nagyobbak a többi minta esetében mért gátlásnál (jóllehet ezek között négy serkentő hatást mutatott). A vízkultúrás zsázsateszt szerint a csengeri üledékminta kivonata mutatta a legnagyobb gátlást, ami hat másik minta esetében mért gátlásnál szignifikánsan nagyobb volt (tiszaadonyi, tokaji, tiszalöki, kiskörei, tiszakécskei és Mindszenti minták, amelyek közül négy serkentő hatásának bizonyult). A csengeri és olcsvai minták toxicitását az üledékekben talált elemfeldúsulások is alátámasztják.

3.2.3 A 2001. márciusában a Szamoson és a Tiszán vett üledékmintákkal végzett kísérletek

A szennyezéseket követő évben vett üledékminták 24 órás rázatással készült vizes kivonatait PTG teszttel és borsó epikotillal alkalmazó ESIMA teszttel vizsgáltam. A felhasznált pollentörzsek viselkedése között nem mutatkozott egyértelmű eltérés. A 2000-ben vett mintákhoz hasonlóan ennél a sorozatnál sem lehetett számottevő gátlást kimutatni, a 20-25% közötti, enyhe toxicitást jelentő értékek (Olcsva, Tiszaadony, Tiszakeszi, Tiszasziget) mellett kis mértékben kiemelkedik a tiszavalki, a tiszaszigeti és a Mindszenti üledékek kivonatainak gátló hatása, ezek a különbségek azonban nem szignifikánsak. A borsó epikotillal végzett ESIMA tesztekben kiemelkedett a tiszalöki minta kivonatának gátló hatása, ami két minta kivételével – Mindszent, Tápé – mindegyik kivonat gátlásánál szignifikánsan nagyobb volt. A Tisza alsó szakaszáról származó minták (Mindszent, Tápé) toxicitása kissé felülmúlta a többi mintáét, de ezek a különbségek nem szignifikánsak.

3.2.4 A 2002. szeptemberében a Szamoson, a Tiszán és a VII. tavon vett üledékmintákkal végzett kísérletek

A 2002. őszén a Szamoson ill. a Tiszán, valamint a Gödöllő és Isaszeg között elhelyezkedő mesterséges tórendszer VII. taván vett üledékmintákból előállított pórúsvíz minták, 24 órás rázatással készült vizes kivonatok, valamint a szubkritikus vízzel végzett extrakció során nyert kivonatok ökotoxikológiai vizsgálatát PTG teszttel, valamint borsó és zsázs ESIMA teszttel végeztem. A PTG tesztben alkalmazott kétféle pollen között nem volt egyértelmű különbség. A hidegvizes kivonatok toxicitása mindhárom vizsgált esetben (Olcsva, Tiszavalk, Kisköre) elmaradt a pórúsvíz mintákétól (a tiszavalki és a kiskörei minták kivonatainak 21/00 pollennel való teszteléskor a pórúsvíz és a szubkritikus vizes kivonat hatása közötti különbség szignifikáns). Az olcsvai üledékminta szubkritikus vizes extraktumának gátló hatása az mindkét pollen esetében szignifikánsan nagyobb volt, mint a hidegvizes kivonaté. A hidegvizes kivonatok gátló hatása hasonló mértékű volt a korábbi években tapasztaltakhoz, ezért feltételezhető, hogy az üledékek toxicitása számottevően nem változott. A borsó epikotillal végzett ESIMA tesztek szerint a hidegvizes kivonatok toxicitása a korábbi években tapasztaltakhoz hasonló vagy kisebb mértékű, egymástól szignifikánsan nem különböznek. Az olcsvai üledékből származó pórúsvíz 20%-os gátlásával enyhén toxikusnak tekinthető, a másik két minta pórúsvize viszont serkentő hatású volt. A zsázsával végzett ESIMA tesztekben a pórúsvíz minták által kifejtett gátlás – a PTG tesztben tapasztaltakhoz hasonlóan – nagyobb volt, mint a hidegvizes kivonatoké, jóllehet ez a különbség csak a tiszavalki üledék esetében volt szignifikáns, amelynek hidegvizes kivonata serkentette a nitrogénfelvételt. Az azonos módszerrel készült kivonatok hatására fellépő gátlások egymástól szignifikánsan nem különböztek. Mindkét ESIMA teszt eredményei arra utalnak, hogy az üledékek toxicitása az előző évekhez képest kimutatható mértékben nem változott.

3.2.5 Modellkísérletek EPC sejtvonallal

A nehézfémek és a poliaromás szénhidrogének együttes jelenlétének hatását EPC sejtek vitalitására egyszerű kísérletekkel vizsgáltam. A modellben nehézfémként rezet (steril CuCl_2 oldat formájában), poliaromás vegyületként benz[*a*]pirént használtam. A két anyag hatását egyenként és együtt is tanulmányoztam, és vizsgáltam a tápközeghez adott FBS (borjúszérum) hatását. A sejtek

vitalitását háromféle fluoreszcens festék (CFDA-AM, alamar Blue, neutrálvörös) felvételének ill. átalakításának fluorimetriás mérésével követtem.

A különböző koncentrációban réz(II)-kloridot tartalmazó közegben 48 órán át inkubált sejtekkel felvett dózis-válasz összefüggések igazolták a borjúsérum védő hatását, hiszen jelenlétében a vitalitás csökkenése kb. kétszer akkora rézkoncentrációnál jelentkezett mindhárom festésnél. A benz[*a*]pirén (BaP) citotoxicitását a 48 órás inkubációt követően csak a neutrálvörös teszttel sikerült kimutatni FBS nélküli tápközeg alkalmazásakor. A réz(II)-klorid és a BaP együttes alkalmazását FBS nélküli tápközegben végeztem kétféle vizsgálatban. Az első kísérletben egy-egy választott koncentrációban alkalmaztam az anyagokat külön-külön és együtt (Cu^{2+} : $19,07 \text{ mg dm}^{-3}$, BaP: $378,5 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$). A két anyag egyidejű alkalmazásakor a sejt vitalitás mindhárom festés szerint csökkent, legszembetűnőbben a CFDA-AM festés mutatja a felerősített gátló hatást. A második kísérletben $12,71\text{-}25,42 \text{ mg dm}^{-3}$ tartományban öt különböző CuCl_2 koncentrációt alkalmaztam önmagában ill. $189,2 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$ BaP jelenlétében, szintén FBS nélküli tápközegben. Az eredmények szerint a réz toxicitását a kisebb koncentrációban jelenlévő BaP is fokozta, bár az előző kísérletben tapasztaltnál kisebb mértékben.

3.3 A Rákos-patak kémiai állapota és a pontszerű szennyezőforrások hatása

3.3.1 Kémiai állapot a tizenkét hónapos felmérés alapján

A Rákos-patakon és a hozzá kapcsolódó tórendszeren 2004-2005-ben végzett feltáró monitorozás során gyűjtött vízminták alapvető kémiai vízminőségi jellemzőinek átlagát és relatív standard deviációját víztestenként kiszámítottam. Az egyes jellemzők térbeni és időbeni változékonysága együttesen jelent meg a relatív standard deviációk nagy értékeiben. Egy alkalommal térben sűrített mintavételt is végeztünk a Rákos-patak budapesti szakaszán 13 ponton a kémiai és fiziko-kémiai komponensek változékonyságának elemzésére. A vízminták feldolgozása után Szilágyi Eszter vizsgálta komponensenként a relatív hiba és a minták száma közötti összefüggést intervallumbecsléssel (László et al. 2006). Az eredmények azt mutatták, hogy néhány paraméter (pl. kloridion, KOI, összes keménység) jellemzéséhez elvben egyetlen mintavételi pont is elegendő, míg más paraméterek esetében a statisztikailag elfogadható információ több – az ammóniumion esetében pl. legalább kilenc – mintavételi pontot igényel. Az összes és oldott nehézfém tartalom havi monitorozása során a vízmintákban többnyire legfeljebb a kimutatási határhoz közeli koncentrációkat mértünk. Az antropogén terhelést a Rákos-patakon a nitrát-, ammónium-, klorid-, foszfát koncentráció és kémiai oxigénigény viszonylag nagy értékei mutatják.

3.3.2 A kémiai paraméterek időbeli változékonysága

A Rákos-patakon nem történt olyan időben sűrített mintavétel, mely az adatok statisztikai elemzésére és az egyes paramétereknek az EU Víz Keretirányelv szerint elfogadható pontossággal való jellemzéséhez szükséges mintavételi gyakoriság megállapítására alkalmas lenne. A havi gyakorisággal végzett mérések eredményei alapján nem vonhatók le az időbeni változékonyságra vonatkozó következtetések.

3.3.3 Pontszerű szennyezőforrások hatása a kémiai állapotra

A Rákos-patakot befogadóként használó gödöllői, isaszegi és péceli szennyvíztisztító telepek – mint jól jellemezhető pontszerű szennyezőforrások – hatását vizsgáltam a patak vízminőségére. A kémiai és hidrológiai vizsgálatok eredményei alapján kiszámítottam egyes komponensek becsült anyagáramát a patak vizében, és összehasonlítottam ezeket a szennyvíztisztítóművek önellenőrzési adataiból számítható anyagáramokkal a 2004. májustól 2005. áprilisig terjedő időszakban. Az összes foszfor anyagáramában a vizsgált időszak alatt májusban és júniusban fordultak elő a legnagyobb értékek, ekkor kiemelkedett a budapesti, péceli és isaszegi pontra számított mennyiség. A gödöllői szakasz pontjaihoz tartozó anyagáramok valamennyi hónapban jóval a többi helyszín ill. bevezetés értékei alatt voltak. A gödöllői tisztított szennyvíz foszforterhelése az alvízi szakaszon lévő pontok tömegáramát feltételezhetően jelentősen növeli, a másik két tisztítómű foszforkibocsátása jóval kisebb hatással lehet a patak vízminőségére. A patak

jelzett pontjain vett vízminták minősítése az összes foszfortartalom vonatkozásában a teljes vizsgált időszakban kiváló volt. A három nitrogénforma becsült anyagáramai jóval változatosabb képet mutatnak, mint az összes foszforra számított eredmények. Június kivételével a patakban szállított nitrogén vizsgált formái között a nitráton a meghatározó, novembertől márciusig a vizsgált pontokon a nitrát-N koncentráció alapján „szennyezett” minősítést kaptak a vízminták. Májustól októberig, ill. áprilisban az isaszegi, péceli és budapesti vízminták jellemzően a gödöllőiekénél jobb, „tűrhető” ill. „jó” minősítést kapnak. A gödöllői tisztított szennyvízzel bevezetett nitrogénmennyiség csaknem valamennyi hónapban jóval nagyobb a többi számított értéknél (átlagosan az isaszegi ill. péceli tisztítóművek által bevezetett mennyiségnek mintegy harmincszorosa ill. ötvenszerese, a patak budapesti szakaszán szállított mennyiségnek kb. négyszerese). Egyes hónapokban – különösen novemberben – a gödöllői szennyvízzel érkező, igen toxikus nitrition mennyisége jelentős volt, ami az alvízi szakaszon vett vízminták minősítésében is megnyilvánult: júniusban és júliusban több esetben is előfordult „erősen szennyezett” minta, „tűrhető”-nél jobb minősítés csak a júniusban vett gödöllői mintákra volt érvényes. Júniusban (és részben júliusban) a szállított nitrogén összes mennyiségében meghatározó szerepet töltött be az ammóniumion, ami az isaszegi, péceli és részben a budapesti vízminták minőségében is megmutatkozott: ammónium-N koncentráció alapján májusban, júliusban és júniusban, valamint januárban, februárban és márciusban gyakori volt az „erősen szennyezett” minősítés.

3.3.4 A gödöllői szennyvíztisztító terhelésének becslése korábbi üledékvizsgálatok alapján

Fekete Iona adatai alapján becsültem az I. tó átlagos foszfor-, ólom-, nikkel- és rézterhelését, ami részben összefügghet a gödöllői tisztított szennyvíz bevezetésével. A tisztított szennyvíz ma már a tórendszer után ömlik a Rákos-patakba külön csatornán keresztül, az általa okozott terhelés a monitorozási pontok közül Isaszegen jelentkezhet. Az erre a pontra számított anyagáramokból a tórendszer előtti utolsó pontra számított anyagáramokat kivonva becsülhető a tisztított szennyvíz által okozott terhelés, ami esetenként nagyságrendi egyezést mutatott a korábbi üledékvizsgálatok alapján becsült értékekkel.

Elem többlet kg/hó	P	Pb	Ni	Cu
Vízvizsgálatokból	939	4,9	4,3	0,9
Üledékvizsgálatból	107	3	5,7	7

4. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. A tanszékünkön kidolgozott, szuperkritikus szén-dioxid, szubkritikus víz és keverékük, mint – nem toxikus és viszonylag olcsó – oldószerek alkalmazásán alapuló szekvens extrakciót kinetikai vizsgálatok alapján továbbfejlesztettem. Megállapítottam, hogy a karbonátokhoz kötött – így a szabad szén-dioxid koncentrációjának növekedésekor könnyen mobilizálódó – elemtartalom teljes kioldásának elérése az eredeti eljáráshoz képest kisebb mintatömeg és hosszabb extrakciós idő esetén valósítható meg. A módszer jó kimutatási képességű analitikai technikával (ICP-MS) párosítva alkalmasnak bizonyult talajok, vízi üledékek és légköri ülepedő porok vízdoldható ill. karbonátokhoz kötött nehézfém-tartalmának külön-külön történő becslésére. A minta szilárd hígításának növelése és a kivonatok hígulása ugyanakkor együtt járt a vakértékek növekedésével, ami az elemkoncentrációk meghatározásának bizonytalanságát növeli. Az optimált szekvens extrakcióval tavi üledék, talajminta és városi eredetű ülepedő por minta elemtartalmát frakcionáltam. A könnyen mobilizálható nehézfém-tartalom tekintetében leginkább szennyezettnek a porminta, legkevésbé szennyezettnek a talajminta bizonyult.
- 2.a A pollentömlő-növekedési teszt (PTG) működését egy-egy toxikus elemet (réz, ólom, kadmium, arzén(III)) alkalmazó modellkísérletekben vizsgálva megállapítottam, hogy a módszer ilyen egyszerű rendszerekben jól mérhető dózis-hatás összefüggést mutat. A vizsgált elemek eltérő mértékben gátolták a tömlőhajtást: leginkább toxikusnak az arzén(III), legkevésbé károsnak a réz és az ólom mutatkozott.

- 2.b** Nehézfémzennyezésnek kitett vízi üledékekből nyert különböző vizes kivonatok (pórusvíz, 24 órás vizes rázatással ill. szubkritikus vizes extrakcióval készült oldatok) ökototoxicitását vizsgáltam pollentömlő-növekedési teszttel (PTG) és ¹⁵N stabil izotópos tesztekkel (ESIMA). Megállapítottam, hogy a PTG, mint egyszerű és gyors módszer alkalmas a magasabbrendű szervezetek egyedeivel végzett tesztek kiváltására az üledékek általános ökotoxikológiai hatásának értékelésében, azonban – a modellkísérletekkel szemben – a kivonatoknak a tesztben mutatott toxicitása és az üledékek nehézfémtartalma között nincs szoros kapcsolat.
- 2.c** A bonyolultabb kivitelezésű ESIMA tesztekkel kapott eredmények egyes minták esetében nagyobb toxicitásra utalnak. A többféle szennyező hatásnak kitett valós minták értékelését nehezíti, hogy a tesztben mért válasz kialakulása összetett, jóval több élettani folyamat eredménye, mint a PTG esetében. Az üledékekből készült kivonatok a szennyezőanyagok mellett növényi tápanyagokat is tartalmazhatnak, amelyeknek serkentő hatása az esetleges toxicitást ellensúlyozhatja. A Szamos és a Tiszát 2000-ben sújtó nehézfémzennyezések hatását az üledékek toxicitására ESIMA tesztekkel sem lehetett utólag egyértelműen igazolni.
- 2.d** A különböző típusú üledékkivonatok közül ökotoxikológiai vizsgálatra leginkább a pórusvíz bizonyult alkalmasnak, a 24 órás rázatással készült kivonatok tesztelésének hatékonysága korlátozott.
- 2.e** A nehézfémek és a poliaromás szénhidrogének együttes toxicitását vízi környezetben modellkísérletekkel tanulmányoztam. EPC sejtvonalból előállított kultúrákon végzett sejt vitalitási tesztekkel (neutrálvörös, CFDA-AM, alamar Blue) kimutattam, hogy a poliaromás vegyületként választott, önmagában alig toxikus benz[*a*]pirén a réz(II)-klorid toxicitását fokozta.
- 3.a** A Tiszát és a Szamoszt ért, 2000. év elején bekövetkezett ismert nehézfémzennyezések után gyűjtött üledékminták kivonatainak ESIMA biotesztekkel végzett vizsgálata alapján megállapítottam, hogy a Szamos csengeri és olcsvai, valamint a Felső-Tisza tivadari mintavételi pontjain vett minták toxicitása a többi mintáét meghaladta, ami a csengeri és olcsvai minták esetében az üledékekben kimutatott elemfeldúsulásokkal is összefügghet. A 2001-ben és 2002-ben vett üledékminták biotesztekben mutatott hatása és a korábbi nehézfémzennyezés között már nem lehetett egyértelmű kapcsolatot kimutatni.
- 3.b** A Rákospatakon végzett tizenkét hónapos feltáró monitorozás keretében folytatott vizsgálataim lehetővé tették a VKI követelményeinek megfelelő térbeni mintavételi gyakoriság kiszámítását a különböző komponensekre, és igazolták, hogy néhány kivételtől eltekintve egyetlen mérési ponton végzett mérések nem elegendőek egy adott víztest jellemzésére. A vizsgált időszakban összevettem egyes komponensek becsült anyagáramát a patakot befogadóként használó szennyvíztisztító telepekről, mint ismert pontszerű forrásokból érkező számított terhelésekkel, és kimutattam a gödöllői telepről származó tisztított szennyvíz befogadásának hatását az összes foszfor és a nitrogénformák anyagáramaira, amit korábbi üledékvizsgálatok eredményeiből számított összes foszfor- és nehézfémterhelések számításával is alátámasztottam.

5. KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK

Az általam továbbfejlesztett, szuperkritikus szén-dioxid, szubkritikus víz és keverékük oldószerként való felhasználásán alapuló új típusú szekvens extrakció alkalmasnak bizonyult a vizsgált vízi üledékek, talajok és légköri ülepedő porok könnyen mobilizálható elemtartalmának becsülésére. A továbbiakban tervezzük a módszer alkalmazásának kiterjesztését más szilárd halmazállapotú környezeti mintákra (biofilm, szennyvíziszap stb.), valamint a kinetikai vizsgálatok kiterjesztését a csak szén-dioxiddal ill. vízzel végzett lépésekre is, amennyiben a megfelelő kimutatási képességű elemanalitikai módszer rendelkezésre áll.

A Rákos-patak – mint általános városi-ipari terhelésnek kitett – ill. a Tisza – mint haváriaszerű szennyezéssel sújtott – folyóvizek esetében lehetőség volt az ökotoxikológiai tesztek alkalmazhatóságának értékelésére. Az eredmények azt mutatták, hogy a valós minták esetében a mért válasz kialakulását a feltételezett szennyezéstől független tényezők is befolyásolják, így a kémiai állapot értékelésében szerepük korlátozott, a kémiai frakcionálást, mint kockázatértékelési eszközt nem válthatják ki. A pollentömlőnövekedési tesztet egyszerűsége, gyors és költséghatékony kivitelezhetősége miatt javaslom nehézfémekkel potenciálisan szennyezett üledékek tesztelésére akár monitoring vizsgálatok keretében is. Az eddigi vizsgálatok eredményei alapján várható, hogy ez a módszer más típusú minták (felszíni víz, szennyvíz stb.) toxicitásának vizsgálatára is felhasználható.

A réz(II)-benz[*a*]pirén modellrendszerben EPC sejteken végzett vitalitási tesztekkel jól mérhető volt a nehézfémek és a poliaromás szénhidrogének együttes jelenlétekor fellépő toxicitás-növekedés. Javaslom a probléma tanulmányozását összetett, többféle nehézfémet ill. poliaromás szénhidrogént alkalmazó modellekben és valós mintákon, nemcsak sejt vitalitási tesztekben. A vizsgálatok távlati célja lehet e jelenségek molekuláris szintű tisztázása.

A Rákos-patakon folytatott monitoring során végzett vízvizsgálatok alapján becsült szennyezőanyag-terhelések és a szennyvíztisztítók önellenőrzési adatai nyomán számított értékek közötti laza korreláció arra enged következtetni, hogy a viszonylag kis vízhozamú, ingadozó vízjárású patakok kémiai állapotának jellemzéséhez szükség van a pontosabb szennyezőforrások hatásának pontosabb követésére, ennek érdekében például időben sűrített mintavételeket kell végezni a víztesteken és a szennyezőforrásoknál egyaránt.

6. IRODALOMJEGYZÉK

10/2000. (VI. 2.) KöM-EüM-FVM-KHVM együttes rendelet a felszín alatti víz és a földtani közeg minőségi védelméhez szükséges határértékekről.

50/2001. (IV.3.) Korm. rendelet a szennyvizek és szennyvíziszapok mezőgazdasági felhasználásának és kezelésének szabályairól.

Fekete I. (2002): A környezetterhelés komplex értékelése a Gödöllő és Isaszeg közötti törendszerben. PhD értekezés, SZIE Gödöllő.

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. *Anal. Bioanal. Chem.*, **373**, 863–866.

Heltai Gy., Fekete I., Gémesi Z., Percsich K., Flórián K., Tarr Zs. (1998): Environmental evaluation of a local lake chain affected by wastewater by means of spectrochemical analytical methods. *Microchem. J.*, **59**, 125-135.

Kristen U., Jung K., Pape W., Pfannenbecker U., Rensch A., Schell R. (1999): Performance of the Pollen Tube Growth test in the COLIPA Validation Study on Alternatives to the Rabbit Eye Irritation Test. *Toxicol. In Vitro*, **13**, 335-342.

László B., Szilágyi F., Szilágyi E., Heltai Gy. (2006): Kisvízfolyások Víz Keretirányelvnek megfelelő monitorozó rendszerének megalapozó vizsgálata fiziko-kémiai és kémiai minőségi elemekre. Magyar Hidrológiai Társaság XXVI. Vándorgyűlése, Pécs, 2006 július 5-6. (CD melléklet, 1szekcio\240104.doc)

Remeteiová D., Sminčáková E., Flórián K. (2007): Study of the chemical properties of gravitation dust sediments. *Microchim. Acta*, **156**, 109–113.

Templeton D.M., Ariese F., Cornelis R., Danielsson L.G., Muntau H., Van Leeuwen H.P., Lobinski R. (2000): Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches. *Pure Appl. Chem.*, **72**, 1453–1470.

7. AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉHEZ TARTOZÓ PUBLIKÁCIÓK

Nemzetközi folyóiratokban megjelent idegen nyelvű közlemények

Heltai Gy., Percsich K., Halász G., Jung K., Fekete I. (2005): Estimation of ecotoxicological potential of contaminated sediments based on a sequential extraction procedure with supercritical CO₂ and subcritical H₂O solvents. *Microchem. J.*, **79**, 231-237.

Halász G., Szlepák E., Szilágyi E., Zagyva A., Fekete I. (2007): Application of EU Water Framework Directive for monitoring of small water catchment areas in Hungary, II. Preliminary study for establishment of surveillance monitoring system for moderately loaded (rural) and heavily loaded (urban) catchment areas. *Microchem. J.*, **85**, 72-79.

Rusnák R., Halász G., Horváth M., Remeteiová D. (2009): Intensification of the BCR sequential extraction with sonication for sediments, soils, and gravitation dust sediment samples. *Toxicological & Environmental Chemistry*, közlésre elfogadva.

Konferenciakiadványokban megjelent magyar nyelvű lektorált közlemények (proceedings)

Halász G., K. Jung, Heltai Gy. (2003): Előkísérletek növényi biotesztek alkalmazására üledékek toxicitásának vizsgálatában. A Nyugat-Magyarországi Egyetem Kémiai Intézetének Tudományos ülése, Sopron, 2002. november 7. 19-21. o.

Fekete I., Halász G., Percsich K., Heltai Gy. (2003): A Gödöllő-Isaszeg közötti tórendszer üledékében felhalmozódott nehézfémek mobilitásának becslése szekvens extrakciós és ökotoxikológiai módszerekkel. 46. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, 2003. június 30-július 2., Szeged, 57-60. o.

Halász G., Fekete I., Heltai Gy. (2005): Környezetterhelési transzport számítások a Gödöllő-Isaszeg tórendszerben az üledék és víz elemanalitikai vizsgálata alapján, 48. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Hajdúszoboszló, 127-130.

Kruppiné Fekete I., Halász G., Szlepák E., Szilágyi E., Zagyva A., Csányi B., Heltai Gy. (2006): Előtanulmányok mérsékelt vidéki és erősen szennyezett városi vízgyűjtő területek felügyeleti monitoringjának tervezéséhez, XXIV. Országos Hidrológiai Vándorgyűlés, Pécs, 2006. július 5-6. (CD-ROM, előadás).

Konferenciakiadványokban megjelent idegen nyelvű összefoglalók (abstracts)

Halász G., Heltai Gy., Schüürmann G., Schirmer K. (2001): The use of fluorescent microplate assays and a carp cell line to study the toxicological effects of copper and benzo[a]pyrene individually and in combination, X Hungarian-Italian Symposium on Spectrochemistry, Eger, 1-5 October 2001, p. 95.

Halász G., Jung K., Szlepák E., Heltai Gy. (2001): Analytical and toxicological characterization of lake and river sediments by means of SFE sequential extraction and phytotoxicological tests, X Hungarian-Italian Symposium on Spectrochemistry, Eger, 1-5 October 2001, p. 96.

Hafner C., Halász G., Tümping W., Jung K., Schüürmann G. (2002): Ecotoxicological investigations with sediments of the rivers Tisza (Hungary) and Saale (Germany). GDCh Jahrestagung 2002 Umweltchemie und Ökotoxikologie, Braunschweig, 2002. október 6-8. (ÖKO-11).

Halász G., K. Jung, Heltai Gy., Percsich K. (2003): Plant bioassays and heavy metal analysis of river sediments and sediment extracts. SETAC Europe 13th Annual Meeting, 27.04-01.05.2003, Hamburg, p. 146.

Heltai Gy., Kristóf J., Horváth E., Fehér B., Halász G. (2003): Fractionation of heavy metals in sediments. Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIII, Granada, Spain, 7-12 September 2003, p. 690.

Heltai Gy., Percsich K., Halász G. (2003): Fractionation of environmentally mobile heavy metals in sediments by means of sequential extraction with supercritical CO₂ and subcritical H₂O. XI Italian-Hungarian Symposium on Spectrochemistry, Venice (Italy), October 19-24, 2003, p. 49.

Halász G., Fekete I., Heltai Gy., Percsich K., Jung K. (2004): Heavy metal mobility and ecotoxicity relationships in lake sediments. SETAC Europe 14th Annual Meeting, 19-22.04.2004, Prague, p. 283.

Halász G., Szlepák E., Fekete I., Heltai Gy. (2004): Fractionation of heavy metal content in sediments by combination of subcritical H₂O and supercritical CO₂ solvents, 2nd International FESTEM Symposium on Trace Elements and Minerals in Medicine and Biology, 13-15.05.2004, Neuherberg (München), p. 59.

Halász G., Fekete I., Heltai Gy. (2005): Berechnungen des Belastungstransports aufgrund elementaranalytischer Untersuchungen von Sediment und Wasser am Rákos Bach (Ungarn), SETAC-GLB, 10. Tagung, Basel, p. 208 (2005).

Halász G., Fekete I., Szilágyi E., Csányi B., Heltai Gy. (2005): Application of the EU Water Framework Directive for monitoring of small water catchment areas in Hungary III. Streams in heavily loaded urban areas. XII Hungarian-Italian Symposium on Spectrochemistry: Environmental Pollution and Human Health, Pécs, p. 81..

Heltai G., Flórián K., Halász G., Fekete I., Rusnák R., Remeteiová D., Boková V., Horváth M. (2008): Comparative studies of different sequential extraction schemes for characterization of environmental mobility of heavy metals in soils, sediments and gravitation dusts. European Geosciences Union General Assembly 2008, Vienna, Austria, 13–18 April 2008, EGU2008-A-04153, Geophysical Research Abstracts CD-ROM, Volume 10, ISSN 1029-7006.

Halász G., Rusnák R., Fekete I., Horváth M., Flórián K., Heltai G. (2008): Optimization of subcritical H₂O/CO₂ extraction for soils, sediments and gravitation dusts. XIII Italian-Hungarian Symposium on Spectrochemistry, Environmental Contamination and Food Safety, April 20-24 2008, Bologna, Italy, ISSN 0393-5620, p. 101.

Fekete I., Halász G., Rusnák R., Boková V., Remeteiová D., Flórián K., Heltai G. (2008): Comparison of information content of BCR fractionation with subcritical H₂O/supercritical CO₂ fractionation. XIII Italian-Hungarian Symposium on Spectrochemistry, Environmental Contamination and Food Safety, Bologna, Last Minute Abstracts.

Rusnák R., Boková V., Fekete I., Halász G., Remeteiová D., Heltai G., Flórián K. (2008): Acceleration of BCR sequential extraction procedure by ultrasonic treatment for soils, sediments and gravitation dust samples. XIII Italian-Hungarian Symposium on Spectrochemistry, Environmental Contamination and Food Safety, April 20-24 2008, Bologna, Italy, ISSN 0393-5620, p. 103.

Az értekezés témájához közvetlenül nem kapcsolódó egyéb közlemények

Albert L., Németh Zs.I., Halász G., Koloszar J., Varga Sz., Takács L. (1999): Radial variation of pH and buffer capacity in the red-heartwooded Beech (*Fagus sylvatica* L.) wood. *Holz Roh Werkst.*, **57**, 75-76.

Abulikemu A., Halász G., Csámpai A., Gömöry Á., Rábai J. (2004): Improved synthesis of perfluorooctylpropyl amine. *J. Fluorine Chem.*, **125**, 1143-1146.

Albert L., Németh Zs.I., Halász G., Bidló A., Koloszar J., Varga Sz., Takács L. (1998): Elterések a vörös gesztű bükk (*Fagus sylvatica* L.) faanyagának kémiai paramétereiben. *Faipar*, **46** (1), 36-37.

Albert L., Németh Zs.I., Halász G., Koloszar J., Varga Sz., Takács L. (1998): A szabad és kötött savtartalom sugárirányú változása a vörös gesztű bükk (*Fagus sylvatica* L.) faanyagában. *Faipar*, **46** (2), 23-24.