



# Kiváló tanítványaim voltak

Beszélgetés Hargittai Magdolna professzor asszonnyal, az MTA rendes tagjával

*Egy kerek évforduló kapcsán szeretnék bemutatni egy sikeres, nemzetközi hírű magyar kutatót, Hargittai Magdolnát, a BME Vegyészmérnöki Karának professzor asszonyát.*

– A beszélgetésre készülve megnéztem a Wikipédiát, és ott többek között azt olvastam, hogy négy területen is komoly publikációi/könyvei jelentek meg: molekulaszervezeti kutatások, szimmetria, tudósinterjúk és főzés. Bár ez utóbbi nyilván a hobbi szülötte, ismerve Magát ez is színvonalas munkát takar. Szokatlanul széles spektrum. Hogyan alakult ez a sokrétű tevékenységi kör?

– A szakácskönyvet kivéve a többi érdeklődési kör természetesen következett egymásból. Kutatási területem a molekulák szerkezete volt, már a diplomamunkámat is ilyen témából készítettem. A molekulák egyik fontos jellemzője a szimmetria, és egy szerkezetkutató számára ennek meghatározó jelentősége van. A diffrakciós módszerek alkalmazása szempontjából szerencsés a nagyobb szimmetria, mert minél szimmetrikusabb egy molekula, annál könnyebb meghatározni a szerkezetét, hiszen akkor kevesebb paraméterrel írható le. A mikrohullámú szerkezetmeghatározást viszont gátolja a nagy szimmetria.

A szimmetria ugyanakkor általános tulajdonság a hópolyhektől és a virágszirmok elrendeződésétől kezdve az emberi arcig, és ugyancsak jelentkezik a legtöbb emberi alkotásban is. Amikor gyerekeink kicsik voltak, nekik is megmutattuk ezeket a példákat, s látva érdeklődésüket és fogékonyságukat, férjemmel elhatároztuk, hogy írunk egy könyvet gyerekeknek a szimmetriáról. Sok képpel illusztrált kis könyvecske volt (*Fedezzük föl a szimmetriát* címmel jelent meg a Tankönyvkiadónál), több óvodában is használták, és hamar elfogyott. Ezt követte a többi szimmetriakönyvünk, eddig összesen tucatnyi. Voltak köztük, amelyek angolul, oroszul, németül és svédül is megjelentek. A legfontosabb valószínűleg a *Symmetry through the Eyes of a Chemist* (Szimmetria egy kémikus szemével) volt, amely angolul eddig három



A Hargittai család 2013-ban (Hargittai Magdolna szíveségéből)

kiadást ért meg. Ebben a könyvben azt mutattuk meg, hogy a kémia minden területén jelentkezik a szimmetria, a molekulák alakjától kezdve a kémiai reakciókig. Több egyetemen tankönyvként vagy segédkönyvként is használják.

A tudósokkal készített interjúkba fokozatosan kapcsolódtam be, miután férjem, István kezdett interjúkat készíteni híres tudósokkal. Ezek az interjúk vezettek a *Candid Science* (Őszinte tudomány) könyvsorozatunkhoz, amely hat vaskos kötetben jelent meg az Imperial College Pressnél. A híres természettudós nők élete iránti érdeklődésem eközben alakult ki. Már talán a harmadik kötetnél tartottunk, amikor tudatosult bennem, hogy az egyes kötetekben szereplő 36 tudós között legfeljebb három nő volt. Ezt nagyon furcsának találtam. Az interjúalanyok kiválasztásában bennünket csak a kiválóság vezetett, ezért nyilvánvaló volt, hogy sokkal kevesebb a

híres tudós nő, mint a férfi. Elhatároztam, hogy utánanézek, miért is van ez így. Több mint tíz évig gyűjtöttem ezeket az interjúkat, amelyekből tavaly könyvet jelentettem meg, először az Oxford University Pressnél angolul (*Women Scientists: Reflections, Challenges, and Breaking Boundaries*), majd az Akadémiai Kiadónál magyarul (*Nők a tudományban határok nélkül*).

– *Tudományos munkája, amellyel beírta nevét a tudomány lapjaira, a molekulaszervezeti, elektrondiffrakciós kutatások és a meghatározott szerkezetek elméleti számításokon alapuló jóslatokkal való összehangjának vizsgálata. Beszélne erről kicsit részletesebben olvasóinknak?*

– A molekulaszervezetek kísérleti meghatározása és számításokkal történő modellezése mellett megpróbáltam válaszolni a „miért” kérdésre, hogy megérthessük, miért alakulnak ki az adott szerkezetek,



és ennek révén hogyan jelezhetjük előre még nem tanulmányozott molekulák szerkezetét. Mind a kísérlet, mind az elmélet szempontjából nagy kihívást jelentő fémalogenid-molekulák szerkezetével foglalkoztam a legtöbbit.

– A kutató számára mindig nagy öröm, amikor eredményei alapján valamilyen általánosítható összefüggésre mutathat rá, netán megjósolhat eddig nem ismert jelenségeket, ez esetben szerkezeti sajátosságokat. Ez a kísérletre alapozott elméleti számítások alapján volt lehetséges.

– A legkorszerűbb módszerek és köztük saját módszertani újításaink alkalmazásával sikerült valóban új ismeretekre szert tennünk.

– Szorosan kötődnek ezek a munkák a szimmetria-kutatásokhoz. E területen ugyanakkor jelentős az ismeretterjesztő munkássága is. Mennyiben érzi fontosnak, hogy a tudomány embere tudását, ismereteit a közember számára is megismerhetővé tegye?

– Nagyon fontosnak tartjuk mindketten a tudomány népszerűsítését. A tudományos munka természeténél fogva egy kutató általában csak bizonyos, sokszor apró részletek felderítésével foglalkozik, ami még a más, bár rokon témán dolgozó kutatók számára sem könnyen érthető, nem-hogy a tudománnyal nem foglalkozó emberek számára. Ez nagy kár, mert a társadalom egésze így nehezebben rokonszenvezik a tudománnyal és ismeri el a fontosságát, pedig modern életünket sokban meghatározza a tudomány fejlődése. Gondoljunk csak arra, hogy a száz évvel ezelőttihez képest a ma születő gyerekek várható élettartama legalább a duplájára nőtt, az életminőség javulásáról nem is beszélve. Mindebben a tudomány eredményeinek meghatározó szerepük van. Ugyanakkor

kor a társadalom támogatása nélkül nem lenne lehetőség a tudományos kutatások folytatására. Ezért az ismeretterjesztés a kutatói társadalomnak is létérdeke. Az is fontos szempont, hogy a tudomány közel hozása a társadalomhoz megnehezíti a tudománytalan és áltudományos nézetek térnyerését. Hozzáteszem azt, hogy az ismeretterjesztés mindkettőnk számára örömteli tevékenység, kifejezetten élvezzük.

– Nem véletlenül kapta férjével, Hargittai Istvánnal együtt 2010-ben az Év Ismeretterjesztő Tudósa díjat.

Amint említette, férjével, majd újabban fiukkal, Balázssal most már hárman készítenek világhírű tudósokkal interjúkat életükről, felfedezésükről, gondolataikról. A Candid Science című sorozat több száz interjúból áll, 2014-ben magyar nyelven is megjelent egy válogatás Különleges elmék: Találkozás III híres tudóssal címmel. Említene egy kedves élményt ezen interjúk sorából?

– Nehéz választani, mert sok emlékezetes találkozásunk volt. Hadd említsem Reiko Kuroda japán kémikussal folytatott egyik beszélgetésünket. A történethez hozzátartozik, hogy Reiko a doktori fokozata megszerzése után (az 1970-es évek közepén) Japánban nem talált munkát, ezért Londonba ment, ahol a King's College-ban dolgozott. Hosszú, sikeres angliai kutatói évek után végül is visszatérhetett Japánba, ahol ő lett az első női professzor a tekintélyes Tokiói Egyetemen. Nagy projektekhez kapott támogatást, és a tudományos sikerek mellett első női professzorként vált ismertté egész Japánban, rengeteg közszerepléssel, bizottsági tagsággal, sok elismeréssel. Évekkel ezelőtt megkérdeztük tőle, hogy ha egy tündér teljesítené egyik kívánságát, mi lenne az. A kérdést komolyan

vette, és sokáig habozott. Megkérdezte, hogy kérhet-e valami teljesen irreálisat. Végül elárulta, mit szeretne legjobban: ha lenne családja és a munkáját is folytathatná.

– Múlt év decemberében, önálló interjúkötete hazai bemutatóján, a női kutatók egyenjogúságát szemlélítve elmondott egy nagyon jó sztorit, jelezve, hogy ezen a téren még az egész világon van mit tenni. Megosztaná ezt olvasóinkkal?

– Gondolom, arra a történetre utal, amelyet a könyv borítóján szereplő Banga Ilona bemutatása során mondtam el. Banga Ilona 1952-ben táviratot kapott a Parlamentből, hogy Kossuth-díjjal tüntették ki. Amikor azonban kiderült, hogy csak egyedül ő kapta a díjat, és férje, akivel közösen végezte a hivatkozott munkát, nem kapta meg, Ilona nem fogadta el a díjat. Elképzelhető, hogy csak tévedésből hagyták ki a férjét a díjazottak közül, de a hatóságok nem akarták elismerni a hibát. Figyelmeztették Banga Ilonát, hogy cselekedetét elenségesnek fogják minősíteni, ami megtorlást vonhat maga után. Ilona azt felelte, hogy együtt dolgoztak, és az eredményeik nem választhatók szét. Amikor enyhült a diktatúra, és korrigálták a tévedést, 1955-ben Banga Ilona férjével, Baló Józseffel együtt Kossuth-díjat kapott az elasztin és az elasztáz enzim felfedezéséért.

– Ez igazi happy end.

– Két hasonló esettel találkoztam az Egyesült Államokban. 1995-ben a neurobiológus Lily Jant beválasztották az Amerikai Tudományos Akadémia tagjai közé. Nem fogadta el az elismerést, mert férjének, akivel együtt dolgozott, nem ajánlották fel a tagságot. Az Akadémia szabályzata szerint a javasolt tudós egy évig gondolkodhat azon, hogy elfogadja-e a meg-

Előadás Japánban, 2006  
(Hargittai Magdolna szívességéből)



Teller Edével Stanfordban, 1996  
(Hargittai Magdolna szívességéből)





tiszteltetést. Egy éven belül Yuh Nung Jant, Lily férjét is felterjesztették az akadémiai tagságra: a házaspár most már boldogan elfogadta az akadémikusságot.

A másik eset alig tíz éve történt egy rák-kutató házaspárral. Nancy Jenkins rákgenetikusnak is felkínálták az Amerikai Tudományos Akadémia tagságát. Ő azonban kijelentette, hogy lehetetlen szétválasztani, kettőjük közül ki mivel járult hozzá az eredményeikhez, ezért a férje nélkül nem fogadhatja el a megtiszteltetést. Megint csak az történt, hogy egy éven belül Nancy férjét, Neal Copelandot is beválasztották, és így mindketten elfogadták a tagságot.

Néhány éve érdeklődtem az Amerikai Tudományos Akadémián, volt-e olyan eset, amikor egy férfi jelölt nem fogadta el a felajánlott tagságot, mert a vele közösen dolgozó feleségének nem ajánlották fel. Megígérték, hogy utánanéznék, de a mai napig nem érkezett válasz.

*– Három happy end után jöhet a valóság. A méltányosság terén van még mit tanulnia a férfitársadalomnak.*

*Evezüink hazai pályákra. Nagyon sok statisztikai adat ismert, hogy a nők egyenlősége a vezetői szinteken ma szinte seholy nincs meg. A tudományban végképp nincs. Csak egyetlen adat, a kémikusok között az MTA-nak két női tagja van: Hargittai Magdolna rendes tag 2010 óta (levelező tag volt 2004 és 2010 között), és Kövér Katalin levelező tag 2013 óta. Többször felvetődött már, hogy e helyzet javítására pozitív diszkriminációt kellene alkalmazni. A legutóbbi idők történései is bizonyítják, hogy a magyar társadalom nem érett arra, hogy ezen önként változtatni akarjon vagy tudjon. Mi a véleménye erről a kérdésről?*

– Ez nagyon nehéz kérdés. A „diszkrimináció” szó már eleve rosszul hangzik, negatív érzéseket vált ki, még akkor is, ha a „pozitív” jelzővel használjuk. Még napjainkban is nagy probléma a nők szerepének megítélése, a nők elfogadottsága a tudományban, a politikában és más „férfias” területeken. A kérdést nem lehet pusztán adminisztrációs eszközökkel megoldani, de ma még az sem látszik, hogy törekednének a helyzet javítására. Itt nem az akadémiai körökre gondolok, hanem mindenekelőtt a politikai életre, amely viszont modellül szolgál sok más terület számára is.

Ami a tudományos és egyetemi életet illeti, fontos, hogy a szakmai alkalmasság legyen az elsődleges szempont. Az olyan pozitív diszkriminációt kimondottan károsnak tartanám, amely egy kevésbé alkalmas nőt választana ki egy alkalmasabb

férfi helyett, csak azért, hogy javítson az arányokon. Ugyanakkor egyenlő felkészültség és alkalmasság esetén helyénvalónak találok a női jelölt megválasztását. Nagy szükség van arra, hogy a tisztiségekre történő jelöléseknél ne feledkezzenek meg a nőkről. Amikor hús férfi ül egy asztal körül, és az a feladatuk, hogy válasszanak egy huszonegyedik személyt, szinte automatikusan egy huszonegyedik férfira gondolnak. Ezen a hozzáálláson kellene változtatni, amihez szükség van arra, hogy beszéljünk erről, felismerjük és elismerjük a problémát. A fiatal nők kutatói pályájának kezdeti szakaszaiban, az első tíz-tizenöt évben, az előléptetéseknel, kinevezéseknél, kutatási támogatások odaítélésénél segítő módon figyelembe kell venni a nők számára és a csecsemőgondozásra fordított időket.

*– Remélem férfitársaim értően olvassák e sorokat.*

*Pályája, hazai viszonyok között, a külső szemlélő számára töretlennek mondható. Nemzetközileg elismert kutató. 2011-ben, alapításának évében elnyerte az IUPAC által alapított Distinguished Women in Chemistry and Chemistry Engineering díjat. Azóta ezt további három magyar kémikus nyerte el. Ez a nemzetközi elismerés igen magas formája. Jó érzéssel töltötte el, amikor megkapta?*

– Nagyon örültem az elismerésnek.

*– Tavaly decemberben tudományos ülésszakot rendeztek barátai, tisztelői, munkatársai az Ön tiszteletére egy neves, kerek évforduló alkalmából. Az ülésnek nagy sikere volt, bár csak női tudományos előadói voltak.*

– Igen, kizárólag neves női előadói voltak a tudományos ülésnek.

*– Többeknek fel is tűnt. Ez is egyfajta diszkrimináció. Megbocsátható, de nem biztos, hogy követendő.*

– Amikor azt mondta, hogy „csak női tudományos előadói voltak” az ülésnek, remélem, nem értékítéletet fogalmazott meg. Sok tudományos konferencián feltűnően dominálnak a férfi előadók, különösen a tekintélyes, felkért előadók között. A velem kapcsolatos konferencián megvalósított program azt hangsúlyozta, hogy bőven van érdemes női kutató is felkért előadás megtartására. Lehet ezt fricskának tekinteni vagy szellemes figyelemfelhívásnak, nekem tetszett, de semmiféle megszemenő következtetést ebből nem kell levonni. Az ötlet nem tőlem származott, a konferencia fő szervezője férfi volt. A lényeg az, hogy szerintem magas színvonalú és jó hangulatú rendezvény volt, amely

elismerést váltott ki a teljesen vegyes férfi–női hallgatóságból.

*– A rendezvény sikeres és méltó volt az ünnepektől hírnevéhez.*

*Két gyermekük, Eszter és Balázs az Egyesült Államokban professzor. Eszternek bizonyára nem kell annyira megbirkóznia a női egyenjogúság problémáival, mint hazai professzortársainak. Ilyenkor, alig túl az egyik legfontosabb családi ünnepen, nem könnyű oly távol tudni a gyerekeket. Hogy töltötték a karácsonyt?*

– Idén a lányunk itthon volt, vele együtt töltöttük az ünnepeket. Az elmúlt években mi voltunk az Egyesült Államokban, váltakozva a fiunknál vagy a lányunknál ebben az időben. Igyekszünk, amennyire lehetséges, hogy minél többet találkozzunk velük és családjukkal.

*– Vissza a hivatáshoz. Munkánk talán legfontosabb része tudásunk átadása a felnővekvő generációknak. Az egyetemi tanári feladatkörök közül mennyire élvezzi az oktatást?*

– Itthon is, vendégprofesszori munkámban is a posztgraduális képzésben vettem részt. Kiváló tanítványaim voltak, akikkel mind a mai napig nagyon jó a kapcsolatom. Megemlítek három példát három különböző pályára. Amikor a különlegesen tehetséges Molnár Judit befejezte doktori tanulmányait, az Egyesült Államokba javasoltuk tanulmányútra. Ennek egyik eredménye lett egy cseh kutatóval való házassága. Judit ma nemzetközileg elismert kiváló kutató a Cseh Köztársaságban, feleség és családanya. Réffy Balázs a PhD-fokozat megszerzése után pályát módosított, de megmaradt a tudományos publikálás területén, amennyiben kiadói tevékenységbe kezdett. Ma az Akadémiai Kiadó vezérigazgatója, tele nagyszerű tervekkel és modernizálási elképzelésekkel. Könnyörtelen világversenyben áll helyt, és nemrég hallottam arról beszélni, mennyire segíti a doktori munka során elsajátított szemlélet és hozzáállás jelenlegi tevékenységében. Varga Zoltán a PhD-fokozat megszerzése után a világ egyik vezető kvantumkémiai-számítási laboratóriumába került a Minnesotai Egyetemen. Nemrég jött haza négyéves nagyon eredményes munka után, de már ismét hívják Amerikába. Büszke vagyok mindhármukra és a többiekre is.

*– Örömmre szolgált, hogy bemutathattam egy sikeres magyar professzor asszonyt és megtudhattam gondolatát néhány, remélem, az olvasókat is foglalkoztató aktuális kérdésről. Köszönöm a beszélgetést.*

**Kiss Tamás**



Gombos Erzsébet<sup>1</sup> – Barkács Katalin<sup>2</sup> – Felföldi Tamás<sup>2</sup> –  
Vértes Csaba<sup>3</sup> – Záray Gyula<sup>2</sup>

■ <sup>1</sup> Magyar Tudományos Akadémia, Természettudományi Kutatóközpont ■ <sup>2</sup> Eötvös Loránd Tudományegyetem ■ <sup>3</sup> Ferrate Treatment Technologies Közép-Európai Kft.

# Ferrát-technológia alkalmazása biológiailag tisztított, kommunális szennyvizek utókezelésére

## Bevezetés

A szennyvíztisztítás célja a szennyezőanyagok olyan mértékű eltávolítása különböző eljárások alkalmazásával, hogy a tisztított szennyvíznek a befogadó felszíni vízbe történő bejuttatását követően a fennmaradó szennyezettség a befogadó öntisztító képessége által lebontható legyen (Barótfi 2000). A kommunális szennyvizek leggyakrabban a csatornahálózaton keresztül egy központi szennyvíztisztító telepre kerülnek, ahol a szennyvíztisztító telep típusától függően adott tisztítófokozatokon való áthaladás során mentesítik a szennyezőanyagoktól, és a befogadó felszíni vízbe bocsátják. A kommunális szennyvizek nagy mennyiségben tartalmaznak szerves anyagokat, köztük fertőzőképes mikroorganizmusokat is. Éppen ezért fontos feladat a vizek fertőtlenítése olyan esetekben, amikor a szennyvíztelepről kibocsátott szennyvíz állóvízbe vagy üdülési övezetbe eső természetes vízbe kerül. Ezen cél elérése érdekében oxidálószereket alkalmaznak. A szennyvízkezelésben oxidálásra és fertőtlenítésre gyakran használt vegyszerek, illetve technológiák a klórozás (klórgáz, klórmész, nátrium-hipoklorit, klóros víz), az ózonizálás, a hidrogén-peroxid, a klór-dioxid, illetve ezek kombinációja. Ezen kívül fertőtlenítésre alkalmaznak UV-sugárzást és úgynevezett nagy hatékonyságú oxidációs eljárásokat is (Tree és mtsai 1997; Takács és mtsai 2008). Ezen oxidáló és fertőtlenítőszer, illetve eljárások hasz-

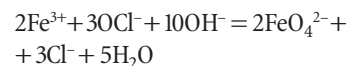
nálatánál azonban számolni kell toxikus melléktermékek képződésével és azok kezelt vízben való megjelenésével. A szennyvízkezelések harmadik fokozataként az egyik leggyakrabban használt kémiai eljárás, a klórozás ugyan hatékony a fertőtlenítésben és a szerves anyagok egy részét is képes oxidálni, de klórrezisztens baktériumokkal szemben hatástalan. Azonban a ferrát-technológia a szennyvizek utótisztítására még e tekintetben is ígéretes megoldásnak látszik.

## A ferrát előállítása

A ferrát előállítása kémiai és elektrokémiai úton lehetséges. A kémiai módszerek alapja valamilyen Fe(III)vegyület (pl. ferri-klorid vagy -nitrát) reagáltatása oxidálószerrel. Ez megvalósítható nedves eljárással lúgos körülmények közt, vagy száraz, termikus eljárással ellenőrzött hőmérséklet és megfelelő atmoszféra biztosítása mellett (az utóbbi módon gyártott ferrátsó stabil, de előállítása költségigényes). Az elektrokémiai módszer esetén vasanódot, lúgos közeget és elektrokémiai oxidációt alkalmaznak (Alsheyab és mtsai 2009). A nedves eljárással történő ferrát-előállításnak számos előnye van, így például a helyszínen, általánosan alkalmazott vegyszerekből történő készítés, ami miatt nem kell a frissen gyártott vegyszer tárolási költségeivel számolni, illetve az oldat formában történő előállítás, amely az adagolás és eloszla-

tás egyszerűbb módját biztosítja (Sharma 2006).

Nedves eljárással az alábbi reakció szerint állítható elő:



Az előállításához alkalmazott nyersanyagok:

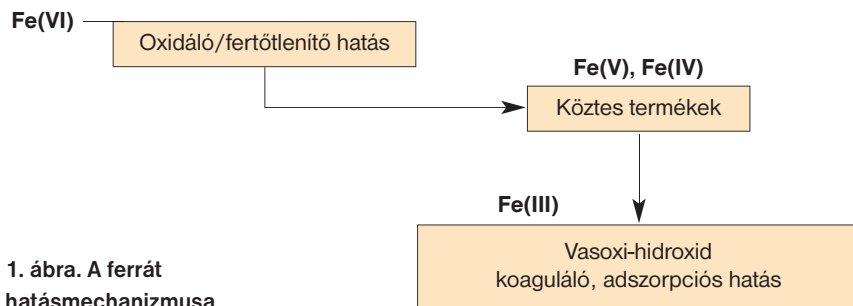
- >  $\text{OCl}^-$ : NaOCl, Ca(OCl)<sub>2</sub>
- >  $\text{Fe}^{3+}$ : FeCl<sub>3</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>
- >  $\text{OH}^-$ : NaOH, KOH.

Kísérleteinkhez nátrium-ferrátot (Na<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>) állítottunk elő nedves oxidációval a Ferrate Treatment Technologies Company (Orlando, FL, USA) receptje alapján ajánlott lúgos közegben, illetve hőmérsékleten. A cikkben a ferrát koncentrációja minden esetben Fe(VI)-ban van kifejezve.

## A ferrát jellemzői

A ferrátion (FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) igen erős, emellett azonban környezetbarát oxidálószer (deLuca és mtsai 1996; Tiwari és mtsai 2005). Redoxipotenciálja pH-tól függően változó, savas közegben +2,2 V, lúgos környezetben +0,7 V (Haag és Hoigne 1983; Sharma 2002; Alsheyab és mtsai 2009).

A ferrátion semleges és savas pH-n viszonylag gyorsan lebomlik, lúgos közegben viszont – a lúgosság mértékétől függően – hosszú ideig stabil marad. Előnyös sajátossága, hogy a ferráttal végzett oxidációs reakció termékként a vízközegből vasoxi-hidroxid csapadék válik le, amely nagy fajlagos felülete révén megköti az oxidá-



1. ábra. A ferrát hatásmechanizmusa

ciós melléktermékeket, növelve a víztisztítás hatékonyságát (1. ábra).

## A ferrát-technológia alkalmazásakor használt biológiailag tisztított, kommunális szennyvizek jellemzői

Kutatásainkhoz a biológiailag tisztított mintákat a Fővárosi Csatornázási Művek Zrt.-hez tartozó Dél-pesti és Észak-pesti Szennyvíztisztító Telepekről kaptuk.

A telepen a befolyó nyers szennyvíz először az elsődleges tisztítási fokozaton (mechanikai tisztítás) megy keresztül. Ezután a nagyobb méretű szilárd szennyezőktől már részben mentes szennyvíz a második tisztítási fokozatba kerül, ahol a diszperz részecskék közül a kolloidális mérettartományba (1–500 nm) eső szennyezőanyagok visszatartása és az oldott szerves anyagok eltávolítása történik eleveniszapos levegőztető medencékben mikroorganizmusok irányított tevékenysége révén. Ezt követően az utóülepítőben választják szét az eleveniszapot a tisztított víztől. A szenny-

víztisztítás harmadik fokozatában vagy tisztán kémiai, vagy biológiai és kémiai tisztítási eljárások kombinálásával a szennyvízben még jelen levő növényi tápanyagok (N, P) mentesítése, illetve fertőtlenítés történik (Salma 2012). A Dél-pesti Szennyvíztisztító Telepen a biológiai fokozat után áprilistól októberig fertőtlenítik a vizet, hogy megfeleljenek az előírásoknak, mivel jogszabály határozza meg a megengedhető határértéket azon szennyvíz esetében, mely a Duna olyan szakaszába (Ráckevei Dunaág) kerül, ami állóvíznek minősül, és ahol fürödni is lehet. A kísérleteink során a két különböző telepről származó, biológiailag kezelt szennyvizek fizikai kémiai és biológiai jellemzőit, a paraméterek minimum- és maximumértékeit az 1. táblázat tartalmazza.

## Kezelési módszerek

A szennyvizek kezelését derítési eljárással valósítottuk meg, mely során SW1 flokkulátort (Stuart Scientific, Redhill, UK) használtunk a minták különböző sebességű és idejű kevertetése, valamint a hozzájuk adott

vegyszerek jobb elosztása érdekében. A kísérletek többségében a vízkezelések kontaktideje 30 perc volt, mely során 500–700 ml térfogatú mintákhoz adagoltuk a ferrátot különböző koncentrációkban. A derítésknél általában először rövid idejű gyors, majd hosszabb ideig tartó lassú keverést alkalmaztunk a jobb derítőhatás eléréséhez. A ferrát hozzáadása után a szennyvizek pH-ja lúgos tartományba (dél-pesti szennyvizek esetén pH: 8,79–11,30, észak-pestieknél pH: 9,44–11,46) tolódott el. A kezeléseknél a megfelelő pH (7–8 közötti) beállítása érdekében savakat (HCl és H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) használtunk. A pH-csökkentést az oxidációs folyamat sebességének növelése céljából alkalmaztuk.

Annak érdekében, hogy összehasonlíthassuk a ferrátkezelés és a klórozás hatékonyságát a szervesanyag-eltávolítás, valamint a fertőtlenítés tekintetében, vizsgáltuk a Dél-pesti Szennyvíztisztító Telepen 15 mg L<sup>-1</sup> klórgázzal kezelt, biológiailag tisztított szennyvizeket és a laboratóriumunkban klórozott, a fenti telepről származó biológiailag kezelt vizeket is.

## A Dél- és Észak-pesti Szennyvíztisztító Telepről származó biológiailag tisztított, kommunális szennyvizek szerves anyagának eltávolítás ferráttal

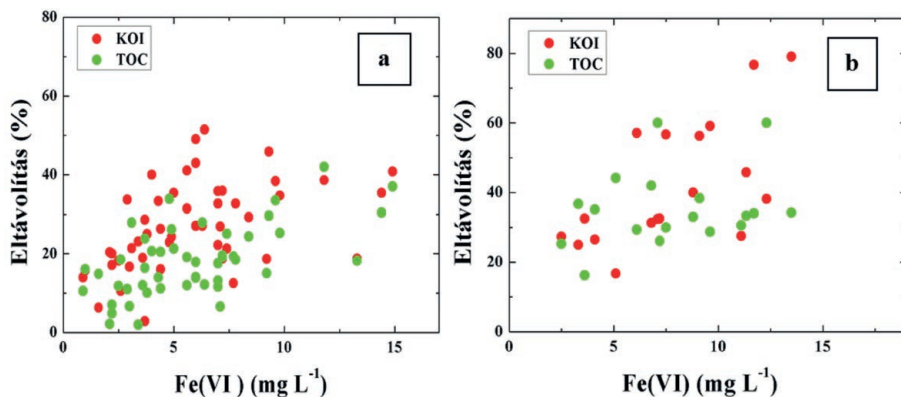
Mind a Dél-, mind az Észak-pesti Szennyvíztisztító Telepről származó vízminták esetén megvizsgáltuk a kémiai oxigénigény (KOI) és az összes szerves széntartalom (TOC) csökkenését ferrát-technológia alkalmazásakor. A kapott eredményeket a 2.a és 2.b ábrák szemléltetik.

Jól látható, hogy a Fe(VI) kis koncentrációban (1–3 mg L<sup>-1</sup>) való alkalmazásánál is el lehetett érni szervesanyag-csökkentést a különböző összetételű szennyvizekben – dél-pesti szennyvizek esetén 6–20% KOI- és 2–16% TOC-, észak-pestieknél 20–30% KOI-, valamint ugyanekkora TOC-csökkentést –, de a ferrátkoncentráció növelésével a szervesanyag-eltávolítás is tovább növelhető volt. 5–10 mg L<sup>-1</sup> Fe(VI)-koncentráció használatával a dél-pesti szennyvizek kezelésekor átlagosan több, mint 30% (néhány esetben 40% feletti) KOI-, valamint 19% TOC-csökkenést valósítottunk meg. Az észak-pesti szennyvizek tisztítása során ugyanezen Fe(VI)-koncentráció nagyobb mértékű, átlagosan 43% KOI- és 37% TOC-csökkentést eredményezett. Mindkét (eltérő összetételű) szennyvíz kezelése során megállapítást nyert, hogy a Fe(VI) adagjának további növelésével már nem lehe-

1. táblázat. A Dél-pesti és Észak-pesti Szennyvíztisztító Telepekről származó, biológiailag tisztított, kommunális szennyvizek jellemző adatai

Paraméterek	Dél-pesti szennyvíz N = 19	Észak-pesti szennyvíz N = 8
pH	7,14–8,14	7,31–7,81
fajlagos elektromos vezetőképesség ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	1110–1585	880–1130
teljes KOI (mg L <sup>-1</sup> )	26–204	12–48
oldott KOI (mg L <sup>-1</sup> )	21–172	6–37
TOC (mg L <sup>-1</sup> )	11,5–49,3	8,7–15,2
DOC (mg L <sup>-1</sup> )	11,1–38,4	8,2–11,1
AOX ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	28–242	30–80
reaktív PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	<0,01–3,19	3,15–10,0
TN <sub>b</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	4,4–59,2	3,6–13,8
Cl <sup>-</sup> -tartalom (mg L <sup>-1</sup> )	142,0–177,5	113,6–177,5
zavarosság (NTU)	0,702–4,197	2,113–6,488
lebegőanyag-tartalom (mg L <sup>-1</sup> )	5,0–15,3	2,0–9,0*
MPN (sejt mL <sup>-1</sup> )	$3,10 \times 10^4$ – $8,00 \times 10^6$	$2,58 \times 10^4$ – $1,67 \times 10^6$

\* Lebegőanyag-tartalom mérés a Fővárosi Csatornázási Művek Zrt. laboratóriumában történt.



2. ábra. Ferráttal való KOI- és TOC-csökkentés a Dél- (a) és az Észak-pesti (b) Szennyvíztisztítóból származó, biológiailag tisztított szennyvizek utókezelése során

tett nagyobb mértékű szervesanyag-eltávolítást elérni az adott összetételű tisztított szennyvízben.

### A ferrát és a klórozás szervesanyag-eltávolításának összehasonlítása

Megállapítottuk, hogy azoknál a szennyvízmintáknál, melyeknél a telepen történt

a klórozás, majd műanyag kannában szálították be a kezelt mintákat a laboratóriumba, gyakorlatilag nem mutatható ki a klórozás hatására TOC-eltávolítás (a mért csökkenés átlagosan 1,7%). A laboratóriumban klórozott szennyvízminták esetében  $3,7 \pm 6,4\%$  TOC-csökkenés volt elérhető a  $15 \text{ mg L}^{-1}$  körüli klórgáz adagolásával. Ezek alapján kijelenthető, hogy klórozással a dél-pesti szennyvízminták kezelése-

kor nem lehet számottevő és egyúttal reprodukálható szervesanyag-tartalom csökkentést elérni. Míg a megfelelő mértékű fertőtlenítéshez szükséges klórgáz használatával csak kb. átlagosan 2% TOC-csökkentés valósítható meg (aminek igen nagy a szórásértéke), addig Fe(VI)-tal sikerült 18% körüli TOC-eltávolítást elérni.

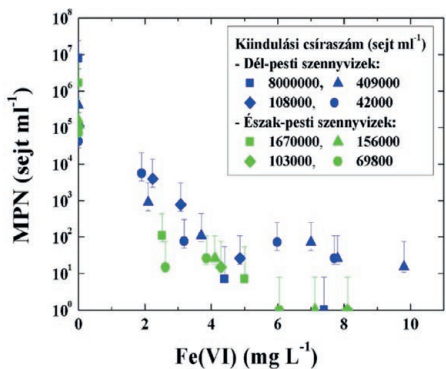
### Fertőtlenítési vizsgálatok

Mind a Dél-, mind az Észak-pesti Szennyvíztelepekről, különböző időpontokból származó, biológiailag tisztított kommunális szennyvizek ferráttal való fertőtlenítésékor megállapítható, hogy bár különböző kiindulási csíraszámmal rendelkeztek a szennyvízminták, mégis – függetlenül a kezdeti baktériumszámtól – sikerült megfelelő mértékű inaktiválást elérni általában 2–8, átlagosan már  $5 \text{ mg L}^{-1}$  Fe(VI)-koncentrációval is (3. ábra).

Az eredmények azt mutatják, hogy különböző összetételű, biológiailag tisztított kommunális szennyvizek ferráttal hatékonyan fertőtleníthetők.

2. táblázat. A Dél-pesti Szennyvíztisztító Telepről származó, biológiailag tisztított kommunális szennyvizek fertőtlenítési célú kezelésének eredményei (MPN – most probable number)

Eredeti, klórozott és a 99,9% inaktiválást biztosító Fe(VI)-adagot tartalmazó minták fertőtlenítési adatai			
Minta	MPN (sejt ml <sup>-1</sup> )	Eltávolítás nagyságrendje	eltávolítás (%)
2010. 05. 19.			
Eredeti minta	$8 \times 10^6$		
Telepen klórozott minta	$2,3 \times 10^1$	5	99,99
99,9%-os csíraszám-csökkentéshez tartozó ferrátadagot tartalmazó minta ( $4,3 \text{ mg L}^{-1}$ Fe(VI))	$2,3 \times 10^1$	5	99,99
2010. 06. 17.			
Eredeti minta	$1,03 \times 10^5$		
Telepen klórozott minta	$7 \times 10^1$	4	99,93
Laboratóriumban klórozott minta ( $0,12 \text{ mg L}^{-1}$ maradék Cl <sub>2</sub> -t tartalmazó) minta	$2,6 \times 10^2$	3	99,74
99,9%-os csíraszám-csökkentéshez tartozó ferrátadagot tartalmazó minta ( $6,4 \text{ mg L}^{-1}$ Fe(VI))	$1,51 \times 10^2$	3	99,85
2010. 07. 08.			
Eredeti minta	$8,47 \times 10^6$		
Telepen klórozott minta	$4,09 \times 10^5$	1	87,22
Laboratóriumban klórozott minta ( $3 \text{ mg L}^{-1}$ maradék Cl <sub>2</sub> -t tartalmazó) minta	< 10	5	99,99
99,9%-os csíraszám-csökkentéshez tartozó ferrátadagot tartalmazó minta ( $3,7 \text{ mg L}^{-1}$ Fe(VI))	$1,09 \times 10^2$	3	99,97
2011. 07. 13.			
Eredeti minta	$5,69 \times 10^4$		
Telepen klórozott minta	$7,18 \times 10^3$	1	87,38
99,9%-os csíraszám-csökkentéshez tartozó ferrátadagot tartalmazó minta ( $19,1 \text{ mg L}^{-1}$ Fe(VI))	7	4	99,99
2011. 10. 12.			
Eredeti minta	$1,56 \times 10^5$		
Telepen klórozott minta	$2,3 \times 10^1$	4	99,99
99,9%-os csíraszám-csökkentéshez tartozó ferrátadagot tartalmazó minta ( $11,7 \text{ mg L}^{-1}$ Fe(VI))	$1,5 \times 10^1$	4	99,99



3. ábra. Különböző ferrát koncentrációkkal végzett fertőtlenítés eredményének összehasonlítása a dél- és észak-pesti biológiailag tisztított kommunális szennyvizek kezelésekor

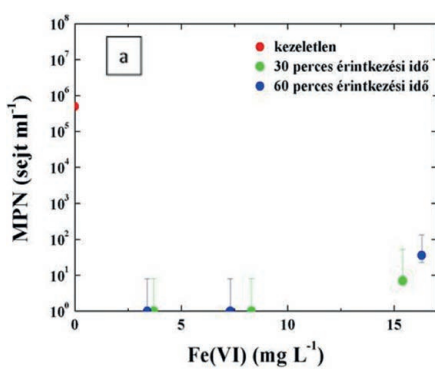
**A ferrát és a klórozás fertőtlenítési hatékonyságának összehasonlítása**

Összehasonlítottuk a ferrát és a klórgáz hatékonyságát fertőtlenítés szempontjából is. Ezen kísérletekhez a Dél-pesti Szennyvíztisztító Telepről származó, biológiailag tisztított, kommunális szennyvízmintákat használtuk fel. A 2. táblázat adatai alapján látható, hogy laboratóriumi klórozáskor 3–5 nagyságrendű csíraszámcsökkenést értünk el, a teleti klórozott minták esetében ez a csökkenés a mintavételi időponttól függően 1–5 nagyságrend közt változónak adódott. Ferrát alkalmazásával hasonló eredményeket kaptunk, mint a laboratóriumi klórozás esetében, vagyis 3–5 nagyságrendnyi csökkenést sikerült elérni baktériumszám tekintetében. A különböző minták kezelésekor a hatékony fertőtlenítés elérése nem feltétlenül ugyanazt a nagyságrendnyi eltávolítást jelentette az egyes fertőtlenítőszer alkalmazásánál.

3. táblázat. AOX-vegyületek koncentrációja a Dél-pesti Szennyvíztisztító Telepről származó klórgázzal, illetve ferráttal kezelt, biológiailag tisztított kommunális szennyvizekben

AOX-koncentráció (érték ± szórás) (µg L <sup>-1</sup> ) (Fertőtlenítési hatások, %)			
Biológiailag tisztított szennyvíz	Klórgázzal kezelt, biológiailag tisztított szennyvíz (15 mg L <sup>-1</sup> Cl <sub>2</sub> )	Ferráttal kezelt, biológiailag tisztított szennyvíz	
			mg L <sup>-1</sup> Fe(VI)
25 ± 1	145 ± 8 (87,4)	95 ± 7 (97,9)	2,6
30 ± 1	290 ± 20 (97,6)	125 ± 3 (96,3)	2,2
110 ± 14	365 ± 17 (99,9)	210 ± 17 (99,9)	6,4
235 ± 7	350 ± 20 (99,9)	285 ± 18 (99,9)	2,3
240 ± 18	355 ± 20 (98,1)	285 ± 33 (99,7)	3,6

n (mintánkénti meghatározások száma) = 3

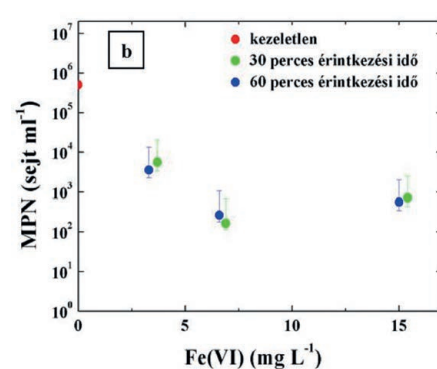


4. ábra. Mycobacterium setense M9-4 baktériumtörzs (a) és Bacillus licheniformis RB1-1B baktériumtörzs (b) inaktiválása ferráttal

A ferrát és a klór hatásának összehasonlításakor összességében az állapítható meg, hogy hatékony összcsíraszám-csökkentés érhető el mindkét oxidálószerrel.

**Klór-rezisztens baktériumfajok inaktiválása ferrát-technológiával**

Annak eldöntése céljából, hogy a ferrát alkalmas-e klór-rezisztens baktériumok elpusztítására, a Dél-pesti Szennyvíztisztító Telepen vett, biológiailag tisztított, kommunális szennyvizet használtuk modellvízként. Annak biztosítása érdekében, hogy csak klór-rezisztens baktériumokat tartalmazzon a vizsgált vízminta, a szennyvizet 15 percig 121 °C-on autoklávban sterilizáltunk, majd ezt oltottuk be tiszta baktériumkultúrákkal. Két, a szakirodalmi és egyéb kutatási adatok alapján klór-rezisztens baktériumnak tartott törzset választottunk a kísérletekhez, melyek a következők voltak: Mycobacterium setense M9-4 (Homonnay, Makk, Máriaaligeti és Tóth, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Mikrobiológiai Tanszék, nem publikált eredmé-



nyek), és Bacillus licheniformis RB1-1B (Felföldi és mtsai 2010).

Az előzőleg sterilizált szennyvízben a baktériumsejt-koncentráció az egyes törzseknel 5×10<sup>5</sup> sejt ml<sup>-1</sup> értékre lett beállítva. Két különböző érintkezési idő (30 és 60 perc) mellett vizsgáltuk meg a ferrát hatékonyságát ezen baktériumtörzsek inaktiválásában.

A Mycobacterium setense, valamint Bacillus licheniformis baktériumfaj tartalmazó szennyvíz ferráttal való kezelésének eredményeit a 4.a és 4.b ábrák szemléltetik, melyeken a Fe(VI)-koncentráció függvényében logaritmikusan ábrázoltuk a csíraszám változását. Három különböző ferrát koncentrációt használtunk ezen kísérletek során.

Az ábrákon a mért csíraszám-adatok átlagát az adatok szórásintervallumával együtt tüntettük fel. A kapott adatok alapján elmondható, hogy már a rövidebb kontaktidő is elegendőnek bizonyult a vízkezelések során. A Mycobacterium setense baktériumfaj kezelésekor (4.a ábra) a legkisebb ferrátadaggal is hatékony fertőtlenítést (> 99,9%, ami 5 nagyságrendnyi csökkenést jelent) értünk el. A nagyobb ferrátadagok alkalmazásakor tapasztalt csíraszám-növekedés minden bizonnyal a kezelés utáni elszennyeződésre vezethető vissza. A Bacillus licheniformis baktériumfaj tartalmazó víz ferráttal való kezelése során is megfelelő csíraszámcsökkentést kaptunk (4.b ábra). Mindkét kontaktidő esetén a 6–7 mg L<sup>-1</sup> ferrát koncentráció alkalmazása nagyobb, mint 99,9% hatékonyságú fertőtlenítést eredményezett. Ezen baktériumfaj kezelése során is bebizonyosodott, hogy elég 30 perces kontaktidőt alkalmazni a megfelelő mértékű fertőtlenítés elérése érdekében. A hatékony baktérium-inaktiváláshoz ebben az esetben nagyobb Fe(VI)-adagra volt szükség, mint például a Mycobacterium setense-ke-



zelésekor, aminek az lehet az oka, hogy a *Bacillus licheniformis* esetében spórák alakulhattak ki, amelyek ellenállóbbak a külféle oxidálószerrel szemben, mint a vegetatív sejtek.

Összességében megállapítható, hogy ferráttal az igen nagy számban jelen levő klór-rezisztens baktériumok is jó hatásfokkal (> 99,9%) eltávolíthatók. Azonban fajtonként eltérő oxidálószer-mennyiséggel érhető el ez a kedvező eredmény, a hatékony ferrátkoncentráció 4–8 mg L<sup>-1</sup> Fe(VI)-érték közt változott a vizsgálataink során.

### Toxikus melléktermékek (AOX-adszorbeálható szerves halogén vegyületek) képződésének vizsgálata ferráttal, illetve klórgázzal kezelt, biológiailag tisztított kommunális szennyvizek esetében

Meghatároztuk a Dél-pesti Szennyvíztisztító Telepről különböző időpontban vett tisztított szennyvízminták kezdeti AOX-koncentrációit, amelyek tág határok között (25–240 µg L<sup>-1</sup>) változtak. Ezen vízminták klórozását és ferrátkezelését követően mértük az AOX alakulását. Az eredményeket a 3. táblázatban tüntettük fel.

Az AOX-koncentrációk a biológiailag tisztított szennyvízre átlagosan 128 ± 105,

a klórozottra 301 ± 92, míg a ferráttal kezeltre 200 ± 88 µg L<sup>-1</sup>-nek adódtak. A vizsgált minták esetén klór használatakor 115 és 260 µg L<sup>-1</sup>, ferrát alkalmazásakor pedig 45 és 100 µg L<sup>-1</sup> közé tehető ez az AOX-növekedés. Átlag 173 ± 77 µg L<sup>-1</sup>, illetve 72 ± 25 µg L<sup>-1</sup> értékkel nőtt a tisztított szennyvízminták eredeti AOX-koncentrációja az adott, megfelelő baktériuminaktiválást eredményező mennyiségű fertőtlenítőszer hatására. A kapott értékek alapján elmondható, hogy mindkét vegyszer megnöveli a kezelt vízben az AOX-koncentrációt, de a megfelelő hatásfokú fertőtlenítéshez szükséges mennyiségű fertőtlenítőszer hatását e téren összevetve, a ferráttal kezelt vízben az AOX-koncentráció növekedésének mértéke kisebb, mint klórozás esetén.

Összességében a ferrát-technológia fertőtlenítést célzó alkalmazása előnyösebb a klórozásnál, mivel elpusztítja a klór-rezisztens baktériumokat is, nagyobb TOC-csökkentést biztosít, és kisebb mértékű AOX-növekedést eredményez. ●●●

#### IRODALOM

Alsheyab, M., Jiang, J. Q. and Stanford, C. (2009). On-line production of ferrate with an electrochemical method and its potential application for wastewater treatment – A review. *Journal of Environmental Management* 90:1350–1356.

- Barótfi, I. (2000). *Környezettudomány. Mezőgazda Kiadó, Budapest.*
- deLuca, S. J., Idle, C. N. and Chao, A. C. (1996). Quality improvement of biosolids by ferrate(VI) oxidation of offensive odour compounds. *Water Science and Technology* 33:119–130.
- Felföldi, T., Székely, A. J., Gorál, R., Barkács, K., Scheirich, G., András, J., Rácz, A. and Márialigeti, K. (2010). Polyphasic bacterial community analysis of an aerobic activated sludge removing phenols and thiocyanate from coke plant effluent. *Bioresource Technology* 101:3406–3414.
- Haag, W. R. and Hoigne, J. (1983). Ozonation of bromide-containing waters – kinetics of formation of hypobromous acid and bromate. *Environmental Science & Technology* 17:261–267.
- Salma, I. (szerk.) (2012). *Környezetkémia, Barkács K. 4. Vízkémia fejezet, Typotex Kiadó, Budapest.*
- Sharma, V. K. (2002). Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant. *Advances in Environmental Research* 6:143–156.
- Sharma, V. K. (2006). Ferrate (FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>): Environmentally-Friendly Oxidant, Coagulant and Disinfectant for Water and Wastewater Treatment, in Symposium – Ferrates: Synthesis, Properties, and Applications in Water and Wastewater, 332nd ACS National Fall Meeting, San Francisco.
- Takács, E., Wojnárovits, L., Pálfi, T. and Emmi S. S. (2008). Irradiation treatment of textile dye containing wastewater. *IAEA-TECDOC 1598, Vienna* 59–75.
- Tiwari, D., Yang, J.-K. and Lee, S.-M. (2005). Applications of ferrate(VI) in the treatment of wastewaters. *Environmental Engineering Research* 10:269–282.
- Tree, J. A., Adams, M. R., Lees D. N. (1997). Virus inactivation during disinfection of wastewater by chlorination and UV irradiation and the efficacy of F+ bacteriophage as a 'viral indicator'. *Water Science and Technology* 35:227–232.
- <http://www.ferrate.eu>

Heltai György<sup>1</sup> – Flórián Károly<sup>2</sup> – Győri Zoltán<sup>3</sup> – Fekete Ilona<sup>1</sup> – Halász Gábor<sup>1</sup> – Kovács Katalin<sup>1</sup> – Takács Anita<sup>1</sup> – Horváth Márk<sup>1,3</sup>

■<sup>1</sup> Szent István Egyetem, Környezettudományi Intézet, Kémia Tanszék ■<sup>2</sup> Technical University of Košice, Department of Chemistry ■<sup>3</sup> Szent István Egyetem, Regionális Tudásközpont

# Nehézfém-szennyezés környezeti mobilitásának becslése a talaj/légkör/víz/üledék rendszerben

## Bevezetés: A kémiai speciáció fogalma

A kémiai elemek szerepének felderítése a földi életet meghatározó biogeokémiai körfolyamatokban közel kétszáz éve fontos kutatási területe a természettudományoknak. Az élettani tudomá-

nyokban régóta jól ismert tény, hogy az egyes kémiai elemek biológiai hozzáférhetőségét és szerepét, nutritív vagy toxikus hatását elsősorban az adott elem azonosítható kémiai megjelenési formája határozza meg az adott természeti közegben, amelyet összhangban az IUPAC bizottságainak 2000-ben megjelent aján-

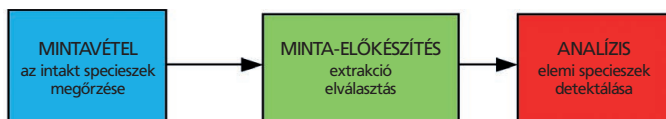


lásaival a továbbiakban elemi speciesznek nevezünk. Az elemi specieszek meghatározására irányuló tevékenységet ennek értelmében nevezzük speciációs analízisnek, a speciáció kifejezés alatt pedig az adott elem mennyiségi megoszlását értjük az adott rendszerben meghatározható összes speciesze között [1].

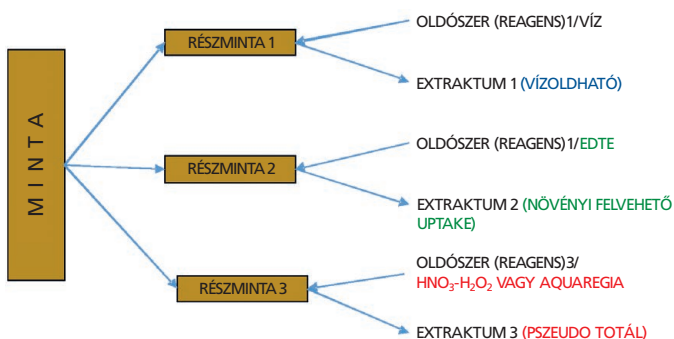
## Speciációs elemzés és frakcionálás, toxikológiai kockázat értékelése

A potenciálisan toxikus elemek – amelyeket a környezetvédelmi szakirodalomban kémiai szempontból helytelenül neveznek nehézfémeknek – a legfontosabb csoportját képezik a perzisztens szervesetlen környezetszennyező anyagoknak. A kémiai elemek beépülése a növény-állat-ember táplálékláncba már a 19. század közepe óta központi kérdése volt az agrokémiai kutatásnak, s a növényi tápanyagellátás megfelelő tervezéséhez számos módszert dolgoztak ki a tápelemek biológiailag hozzáférhető frakciójának meghatározására a talajban. Ezek a módszerek olyan kioldószerek alkalmazásán alapulnak, amelyek a gyökerén keresztül tápanyag-felvételt modellezik [2]. A 20. század hetvenes éveitől a fokozódó környezetszennyezés ehhez hasonló kérdéseket indukált a környezetvédelmi kutatások területén, azzal a különbséggel, hogy ez esetben a fő probléma a szennyezőanyagok humán és ökotoxikológiai hatásának az értékelése volt. Ez az igény új követelményeket jelentett az analitikai módszerek számára, s elvezetett a speciációs analitikai kémia kifejlődéséhez, amely előfeltétele annak, hogy a környezeti rendszerekben megjelenő elemi specieszek toxikológiai hatását értékelni tudjuk [1,3]. Ezekben az eljárásokban a mintavétel és minta-előkészítés folyamán meg kell őrizni az elemek eredeti kémiai megjelenési formáját, majd megfelelő módszereket kell alkalmaznunk az egyes elemi specieszek elválasztására az analitikai detektálás előtt (1. ábra).

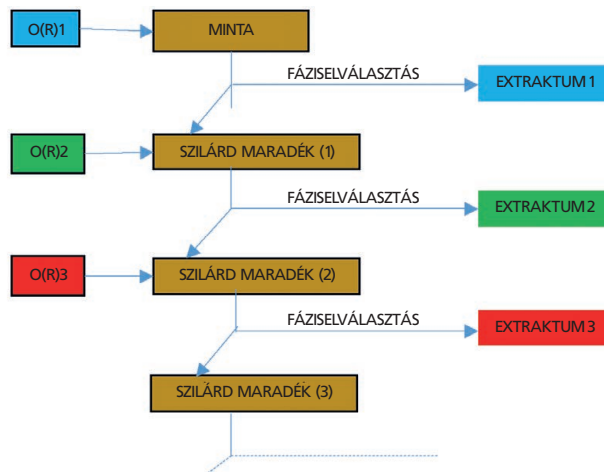
A kilencvenes években egyre gyorsuló ütemben fejlődő speciációs analitika a környezettudományi kutatások széles körében elfogadtatta azt felismerést, hogy a nehézfémek környezeti mobilitását és biológiai hatását a jelen lévő kémiai megjelenési formák (specieszek) határozzák meg, s így szennyezett területeken a biológiai kockázat teljes értékelése megkövetelné a rendszerben jelen lévő összes kémiai elem teljes speciációját. 2002-ben az EU-



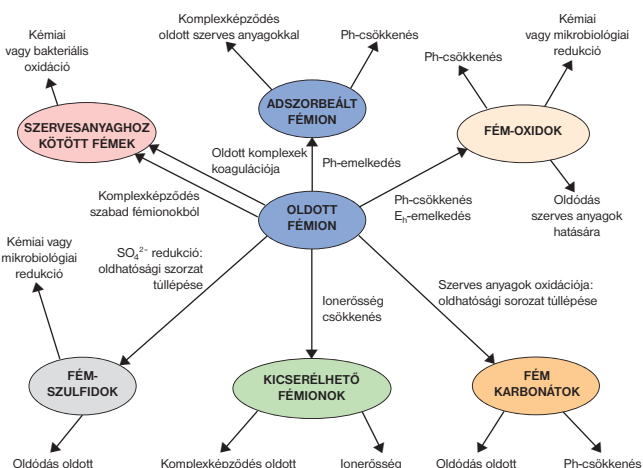
1. ábra. A speciációs analitikai eljárások sémája



2. ábra. Az agrokémiában alkalmazott sorozatos egylépéses kioldási stratégia



3. ábra. A szekvenciális extrakció stratégiája. Az ábrán az O(R) rövidítés az „oldószert (reagens)” kifejezést jelenti



4. ábra. Az oldott fémionok és a szilárd környezeti fázis közötti lehetséges kölcsönhatások [3]

ban megalapították az EVISA (European Virtual Institute for Speciation Analysis) intézményt a tagok közötti információcserére előmozdítására, tudásbázis létrehozására és az együttműködés szervezésére a speciációs kémiai elemzés területén [4]. A környezeti minták (kőzet, üledék, talaj, üledő por, bányászati hulladék, biológiai anyagok stb.) komplex szerkezete miatt azonban az is bebizonyosodott, hogy az összes kimutatható toxikus elem teljes speciációja gyakorlatilag megoldhatatlan feladat, s általában nem is célszerű. A környezeti kockázatelemzésben kompromisszum megoldásként emiatt a szennyező nehézfém-tartalom környezeti mobilitás szerinti frakcionálási módszereinek kidolgozása vált a kutatások fő irányává. Ezen a területen exponenciálisan növekedett a publikációk száma: 1975 és 2000 között 352, míg 2001 és 2015 között 1203 közlemény jelenik meg a Web of Science keresésben a „heavy metal fractionation in soils and sediments” témakörből. Az e célra alkalmazott analitikai eljárásokra az IUPAC 2000-ben javasolta a frakcionálás elnevezést, a korábban használt „műveletileg definiált speciáció” helyett [1]. Adott elem környezeti mobilitásának becslése a frakcionálási eljárások során a különböző kötésformáinak különböző oldhatóságán alapul, növekvő agresszivitású oldószerek szekvenciális alkalmazásával [5,6]. Míg az agrokémiai célú vizsgálatoknál az eredeti minta részleteihez adjuk hozzá a különböző oldószereket (2. ábra), addig a környezeti kémiában egymást követő lépésekben

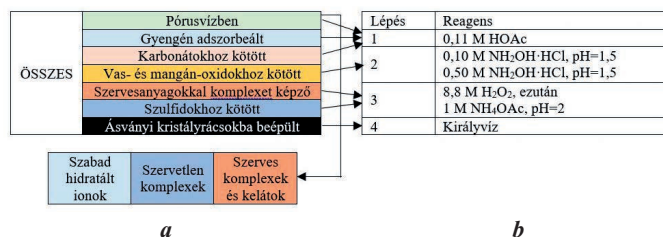


végezzük a kioldásokat ugyanazon mintával, az egyes lépések között fázisválasztásokat végezve (3. ábra).

### A szekvenciális extrakciós eljárások gyakorlata

Az első szekvenciális extrakciós eljárást Tessier dolgozta ki vízi üledékek nehézfém-tartalma mobilizálódásának jellemzésére [7], a vízben oldott fémionok és a szilárd környezeti fázis (kőzet, talaj, üledék) közötti lehetséges kölcsönhatásokra alapozva (4. ábra).

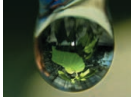
Ennek alapján Tessier a különböző kötési formákban található fém-specieszeket az 5. ábra sémája szerint csoportosította [7].



5. ábra. a) Vízi üledékek elemtartalmának frakcionálása Tessier szerint [5, 6, 7]. b) Az eredeti BCR-ajánlás szerinti szekvenciális extrakció sémája [8, 9, 10]

### 1. táblázat. A BCR-eljárás problémái és ez ezek megoldása

A BCR-eljárás hiányossága	Fejlesztési irányok, eredmények
Nem követi a természetes mobilizálódási folyamatok kémiáját.	<p>→ A környezeti mobilizáció kémiájának jobb követése: a karbonizációs mobilizáció modellezése szuperkritikus extraktorban szuperkritikus CO<sub>2</sub>, szubkritikus H<sub>2</sub>O és H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> oldószerek alkalmazásával [28].</p> <p>→ Nagyméretű (1–10 kg befogadó képességű) kőzet-, üledék-, talajoszlop felülről történő átmosása a természetes viszonyokat modellező oldószerekkel (víz, sóoldatok) és sebességgel (0,1–10 L/nap) elsősorban hidrogeológiai célokra [29].</p>
Már az első lépésben reagáló oldószert (ecetsav) alkalmazunk, így nem őrizhető meg a specieszek eredeti formája, s ezért nem köthető össze speciációs elemzéssel és ökotoxikológiai tesztekkel.	→ Vizes extrakció alkalmazása ökotoxikológiai tesztek kidolgozásához. Nehézfémekkel szennyezett vízi üledékekből centrifugálással kinyert pórusvíz, a hideg vizes extrakció és a szuperkritikus extraktorban szubkritikus vízzel végzett extrakció alkalmasnak bizonyult ökotoxikológiai tesztek alkalmazására [30, 31].
Az áztatásos-rázatásos kioldási technika időigényes, a többlépéses extrakciók időszükséglete minimálisan 4–5 nap.	→ Az áztatásos kioldási technika gyorsítása ultrahang, illetve mikrohullámú besugárzás segítségével [32, 33].
Az egyes extrakciós lépések szelektivitását és teljességét nagymértékben befolyásolják az alkalmazott reagens-oldószerek és az alkalmazott eljárás technikai körülményei.	→ Folytonos áramlású extrakciós technikák kidolgozása: 1) 0,25–5 g szilárd minta vizsgálatához kialakított, membránszűrővel határolt átfolyós keverőkamra, mágneses keveréssel ellátva. Az oldószereket perisztaltikus pumpával folyamatosan vezetik át a kamrán [34]. Ehhez hasonló a kvarcszűrővel kialakított hengeres mikrooszlop-technika, amelyben azonban mindössze 5–25 mg minta vizsgálható [35]. 2) Szuperkritikus extraktorban szuperkritikus CO <sub>2</sub> , szubkritikus H <sub>2</sub> O és H <sub>2</sub> O/CO <sub>2</sub> oldószerek egymást követő alkalmazásával vízoldható és hidrogén-karbonát formában oldódó frakciók különíthetők el az eredeti specieszek megőrzésével [36, 37]. 3) A 20 mL térfogatú, speciális planetáris centrifugán forgatott spirális oszloppal sikerült megvalósítani az extrahálószer folyamatos átáramlását az oszlopba töltött 0,5 g szilárd mintán keresztül anélkül, hogy az oszlop ki- és bemenetét membránszűrőkkel kellene lezárni. Ezzel a berendezéssel talajok, üledékek, hordalékok elemtartalmának frakcionálása különböző reagenst alkalmazó szekvenciális extrakciós eljárásokkal is megvalósítható volt [38, 39].
A nagyszámú művelet és reagens alkalmazása során bekövetkező kontamináció veszélye.	→ A reagenst és műveletek számának csökkentése, ez leginkább a folyamatos áramlású rendszerekkel valósítható meg [34–45].
Csak üledékek elemtartalmának BCR-eljárás szerinti frakcionálásához áll rendelkezésre tanúsított anyagminta (CRM-701), amely mindössze hat elem (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) frakcionálására van validálva.	→ Az alkalmazási terület bővítése különböző minta-mátrixokra: talaj, szállópor, vörösiszap, komposzt, biofilm [32, 46–50].
Emiatt korlátozott az alkalmazási és validálási lehetőség más minta-mátrixokra és más potenciálisan toxikus elemek vizsgálatára.	→ A foszfor, az arzén, a szelén és más elemek frakcionálására más, a BCR-től eltérő frakcionálási eljárásokat (reagenst) alkalmaznak [51–].
Az egyes extraktumokban az extraháló reagenst nagy koncentrációja miatt a spektrokémiai elemdetektálás erős mátrixhatásokkal terhelt, s különösen a multielemes technikák (ICP-OES, ICP-MS) alkalmazása esetén mátrixillesztéses kalibráció nélkül nem juthatunk megbízható elemzési eredményekhez.	→ Multielemes spektrokémiai elemanalízis kalibrálása és validálása különböző mintamátrixokban és extraháló oldatokban [46, 47, 55].



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 [11]. 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 [8], azonban még ez is meglehetősen idő- és munkaigényes. Ebben a vízzeloldható, 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 történt oxidáció után a szerves anyagokhoz kötött és a szulfid formában jelenlévő fémfrakciókat oldjuk ki. A (+1) lépésben királyvízzel, vagy salétrosav/hidrogén-peroxid mikrohullámú feltárással kaphatjuk meg az ún. reziduális frakciót. Analitikai szempontból hibát okozhat a kioldott ionok readszorpciója az extraktumok és a szilárd maradék elválasztása során, továbbá az alkalmazott reagensek által okozott erős mátrixhatások az elemek spektrokémiai meghatározása során. A BCR-ajánlás validálásához 1997-ben kiadott CRM-601 jelű üledék referenciamintát mindössze öt elem (Cd, Cr, Ni, Pb, Zn) frakcionálására sikerült tanúsítani [9, 10]. A következő, 2001-ben kiadott CRM-701 jelű minta készítése során az eredeti BCR-ajánlást is módosították a második extrakciós lépés során fellépő pH-instabilitás miatti analitvesztések elkerülése céljából [12–16]. Ez a változtatás azonban nehézségeket okoz a korábbi, illetve az újabb ajánlással kapott adatsorok konzisztens értelmezésében.

Az eredeti és a módosított BCR-ajánlást sikeresen alkalmazták nehézfémekkel szennyezett vízi üledékek és talajok vizsgálatára, azonban talajok nehézfém-tartalmának frakcionálásához alkalmazható tanúsított anyagmintát mindeddig nem hoztak forgalomba [17–27]. A Tessier-féle csoportosításra alapozott frakcionálási adatok gyakorlati alkalmazása azonban egyre inkább megkövetelné a szekvenciális extrakciós módszerek szabványosítását, azonban ezt mindmáig hátráltatták az eljárással kapcsolatos metodikai problémák. A fontosabb ilyen problémák és ezek megoldására irányuló kutatások az **1. táblázatban** foglalhatók össze.

## Értelmezés

A felszíni vízi környezetben előforduló nehézfém-szennyezések által okozott kockázatok értékelésében ma elsősorban a Tessier-féle csoportosításon alapuló frakcionálási technikákat használják, s ebben kitüntetett szerepet játszik a BCR által javasolt szekvenciális extrakciós technika a fentiekben részletezett metodikai problémák ellenére is. Talajszennyezések, továbbá bányászati eredetű szennyezések és a hidro-geokémiai elemmozgások értékelésére azonban számos olyan eljárás és technika került kifejlesztésre, amelyekkel a BCR-eljárás is javítható, s így alkalmazása ezeken a területeken is várhatóan tovább terjed. A BCR-eljárás alkalmazásával a környezeti mobilitás a könnyen oldható I. frakció és az összes oldható frakciók arányával jellemezhető. Ez a hányados tehát a vizes közegben legkönnyebben terjedő, s biológiaiilag leginkább hozzáférhető vízzeloldható, a gyengén adszorbeált (kicserélhető) és az oldott CO<sub>2</sub> hatására hidrogén-karbonát-képződés közben oldódó frakciót viszonyítja az összes nehézfém-terheléshez [56]. Szennyezett területeken így a BCR-frakcionálás megfelelő időközönkénti megismétlésével a szennyezések immobilizá-

cója vagy esetleges vertikális elmozdulása is követhető. Jelenleg két ilyen területen, a Felső-Tisza vidékén és a Gödöllő-Isaszeg térszerben folytatunk ilyen jellegű kutatásokat [57–59]. ●●●

**Köszönetnyilvánítás.** A kutatás az OTKA 108558 pályázat, valamint a Kutató Kari Kiválósági Támogatás-9878/2015/FEKUT keretében valósult meg.

## IRODALOM

- [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.
- [2] Heltai Gy., Füleky Gy., Soil analysis and nutrition capacity. *Microchemical Journal* (1992) 46(1), 4–19.
- [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. E. (eds.), *Metal speciation: Theory, analysis and application*, Lewis Publications, Boca Raton, Florida. 1988.
- [4] www.speciation.net
- [5] Caroli, S.: *Elemental speciation in bioorganic chemistry*, Wiley, New York, 1996.
- [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, 237.
- [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.
- [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.
- [9] Quevauviller P., Rauret G., López-Sánchez J. E., 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.
- [10] López-Sánchez J.E., 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.
- [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.
- [12] Rauret G., López-Sánchez J.E., Sahuquillo A., Rubio R., Davidson C., Ure A., Quevauviller Ph., Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials, *J. Envir. Monit* (1999), 1, 57–61.
- [13] Sahuquillo A., López-Sánchez J. E., Rubio R., Rauret G., Thomas R. P., Davidson C. M., Ure A. M. Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta* (1999) 382, 317–327.
- [14] Certification of the extractable contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a freshwater sediment following a collaboratively tested and optimised three-step sequential extraction procedure, *J. Envir. Monit.* 3, 243–250.
- [15] Rauret G., López-Sánchez J.E., Lück D., Yli-Halla M., Muntau H., Quevauviller Ph., European Commission BCR information reference materials (BCR 701), 2001, ISBN 92-894-0755-7.
- [16] Commission BCR information reference materials (CRM 601), 1997. ISBN 92-828-0127-6.
- [17] Sahuquillo A., Rigol A., Rauret G., Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trends Anal. Chem.* (2003) 22, 152–159.
- [18] Žemberyová M., Barteková J., Hagarová I., 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* (2006) 70, 973–978.
- [19] Kubová J., Matuš P., Hagarová I., Bujdoš M., Medved' J., Utilization of optimized BCR three-step sequential and dilute HCl single extraction procedures for soil-plant metal transfer predictions in contaminated lands. *Talanta* (2008) 75, 1110–1122.
- [20] Kubová J., Streško V., Bujdoš M., Matuš P., Medved' J., Fractionation of various elements in CRMs and in polluted soils. *Anal. Bioanal. Chem.* (2004) 379, 108–114.
- [21] Konradi E. A., Frențiu T., Ponta M. and Cordos E. 2005, Use of Sequential Extraction to Assess Metal Fractionation in Soils from Bozanta Mare, Romania. *Acta Universitatis Cibiniensis Seria F Chemia* 8 (2005-2), 5–12.
- [22] Okoro H.K., Fatoki O.S., Adekola F.A., Ximba B.J., Snyman R.G., A Review of Sequential Extraction Procedures for Heavy Metals Speciation in Soil and Sediments. *OMICS Publishing Group* 1: 181. doi: 10.4172/scientificreports.181, 2012, ISSN 2249–9695.
- [23] Jena V., Gupta S., Dhundhel R. S., Matic N., Frančišković Bilinski S. and Devic N., Determination of total heavy metal by sequential extraction from soil. *Int. J. Res. Environ. Sci. Technol.* (2013) 3(1), 35–38.
- [24] Zimmerman A. J. and Weindorf D. C., HeavyMetal and TraceMetal Analysis in Soil by Sequential Extraction: A Review of Procedures. *International Journal of Analytical Chemistry* Volume 2010, Article ID 387803, 7 pages, 2010, doi:10.1155/2010/387803.



- [25] Sepahvand H. and Forghani A., Comparison of two sequential extraction procedures for the fractionation of zinc in agricultural calcareous soils, *Chemical Speciation and Bioavailability*, (2012) 24(1), 13–22.
- [26] Barajas-Aceves M., Camarillo-Ravelo D. and Rodriguez-Vazquez R., Mobility and Translocation of Heavy Metals from Mine Tailings in Three Plant Species after Amendment with Compost and Biosurfactant. *Soil and Sediment Contamination* (2015) 24(3), 223–249.
- [27] Qasim B. and Motelica-Heino M., Potentially toxic element fractionation in technosols using two sequential extraction schemes. *Environmental Science and Pollution Research* (2014) 21(7), 5054–5065.
- [28] 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.
- [29] Wisotzky F. and Cremer N., Sequential extraction procedure in columns – Part I: Development and description of a new method. *Environ. Geol.* (2003) 44, 799–804.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] Rusnák R., Halász G., Horváth M., Remeteiová D., Preliminary results on the intensification of the BCR sequential extraction with sonication for sediments, soils, and gravitation dust sediment samples. *Toxicological & Environmental Chemistry* (2010) 92(3), 443–452.
- [33] Nakazato T., Akasaka M., Tao H., A rapid fractionation method for heavy metals in soil by continuous-flow sequential extraction assisted by focused microwaves. *Anal Bioanal Chem.* (2006) 386, 1515–1523.
- [34] Shiwatana J., Tantidanai N., Noobkaew S., Nacapricha D., A novel continuous-flow sequential extraction procedure for metal speciation in solids, *J. Environ. Qual.* (2001) 30, 1195–1205.
- [35] Frenzel W., Jimoh M. and Miro M., Hyphenated microanalytical systems for on-line and in-situ Fractionation and leaching kinetics of heavy metals in solid environmental samples. *Chem Anal-Warsaw* (2005) 50, 279–299.
- [36] Heltai Gy., Percsich K., Fekete I., Barabás B., Józsa T., Speciation of waste water sediments. *Microchem. J.* (2000) 67, 43–51.
- [37] 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 S* (2011) 18, 55–65.
- [38] Spivakov B.Y., Maryutina T.A., Fedotov P.S., Ignatova S.N., Katasonova O.N., Dahmen J., Wennrich R., Separation of substances in rotating coiled columns: From trace elements to microparticles. *Journal of Analytical Chemistry* (2002) 57, 928–934.
- [39] Fedotov P.S., Rotating coiled columns in the speciation analysis of natural samples: Dynamic fractionation of element forms in soils, sludges, and bottom sediments. *Journal of Analytical Chemistry* (2012) 67, 399–413.
- [40] Dabek-Zlotorzynska E., Kelly M., Chen H., Chakrabarti C.L., Application of capillary electrophoresis combined with a modified BCR sequential extraction for estimating of distribution of selected trace metals in PM<sub>2.5</sub> fractions of urban airborne particulate matter. *Chemosphere* (2005) 58, 1365–1376.
- [41] Chomchoe R., Shiwatana J., Pongsaku P., Continuous-flow system for reduction of metal readsorption during sequential extraction of soil. *Anal Chim Acta* (2002) 472, 147–159.
- [42] Tongtavee N., Shiwatana J., McLaren R.G., Buanum J., Evaluation of distribution and chemical associations between cobalt and manganese in soils by continuous-flow sequential extraction. *Commun Soil Sci Plan* (2005) 36, 2839–2855.
- [43] Miro M., Jimoh M., Frenze W., A novel dynamic approach for automatic micro-sampling and continuous monitoring of metal ion release from soils exploiting a dedicated flow-through microdialyser. *Anal Bioanal Chem* (2005) 382, 396–404.
- [44] Silva M., Kyser K., Beauchemin D., Enhanced flow injection leaching of rocks by focused microwave heating with in-line monitoring of released elements by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal Chim Acta* (2007) 584, 447–454.
- [45] Sangsawong S., Waiyawat W., Shiwatana J., Siripinyanond A., Field-flow fractionation: An efficient approach for matrix removal of soil extract for inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Spectrochim Acta B* (2011) 66, 476–482.
- [46] Horváth M., Boková V., Heltai G., Flórián K., Fekete I., Study of application of BCR sequential extraction procedure for fractionation of heavy metal content of soils, sediments and gravitation dusts. *Toxicol. Environ. Chem.* (2010) 92(3), 429–441.
- [47] Horváth M., Halász G., Kucanová E., Kuciková B., Fekete I., Remeteiová D., Heltai Gy., Flórián K., Sequential extraction studies on aquatic sediment and biofilm samples for the assessment of heavy metal mobility. *Microchem. J.* (2013) 107, 121–125.
- [48] Flórián, K., Matherly, M., Nickel, H., Pliešovská, N., Uhrinová, K., Environmental characteristics of the atmosphere of residential agglomerations – I. Dustiness of the agglomerations, *Chem. Pap.* (2003) 57, 369–373.
- [49] Flórián, K., Matherly, M., Nickel, H., Pliešovská, N., Uhrinová, K., Environmental characteristics of the atmosphere of residential agglomerations – II. Main, minor, and trace elements in the gravitation dust sediments, *Chem. Pap.* (2003) 57, 374–381.
- [50] Remeteiová D., Smináková E., Flórián K., Study of the chemical properties of gravitation dust sediments. *Microchim. Acta* (2007) 156, 109–113.
- [51] Shiwatana J., McLaren R.G., Chanmekha N., Samphao A., Fractionation of arsenic in soil by a continuous-flow sequential extraction method. *J Environ Qual* (2001) 30, 1940–1949.
- [52] Fedotov P. S., Spivakov B. Y., Static and dynamic methods of fractionation of forms of the elements in soils, silts and bottom sediments. *Usp Khim* (2008) 77, 690–703.
- [53] Larios R., Fernandez-Martinez R., Rucandio I., Comparison of three sequential extraction procedures for fractionation of arsenic from highly polluted mining sediments. *Anal Bioanal Chem* (2012) 402, 2909–2921.
- [54] Savonina E.Z., Wennrich R., Fractionation of Sb and As in soil and sludge samples using different continuous-flow extraction techniques. *Anal Bioanal Chem* (2012) 403, 1441–1449.
- [55] Heltai Gy., Fekete I., Halász G., Kovács K., Horváth M., Takács A., Boros N., Győri Z., Multi-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(1), 7–12.
- [56] Ogundiran M.B., Osibanjo O., Mobility and speciation of heavy metals in soils impacted by hazardous waste. *Chemical Speciation and Bioavailability* (2009) 21(2), 59–69.
- [57] Győri Z., Alapi K., Sipos P., Zubor Á. Effects of heavy metal on floodplain soils and pastures of the River Tisza, Hungary II. In: *Natural Attenuation of Metals Along the Tisza River–Floodplain–Wetlands Continuum*, Debreceni Egyetem, Debrecen, 2003, 161–163.
- [58] Győri Z., Alapi K., Szilágyi Sz., Effects of heavy metal on floodplain soils and pastures of the River Tisza, Hungary I. In: *Natural Attenuation of Metals Along the Tisza River–Floodplain–Wetlands Continuum*, Debreceni Egyetem, Debrecen, 2003, 146–160.
- [59] 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.

## Átadták a 2015. évi Varga József-díjakat



**Mátrovölgyi Béla**



**Egedy Attila**

Az Akadémia Képes termében tartotta meg ünnepi ülését az MTA Műszaki Kémiai Tudományos Bizottsága, ahol sor került a Varga József-díjak átadására. Bélafiné Dr. Bakó Katalin elnök asszony nyitotta meg a rendezvényt, majd a 2015. évre kiírt két egyetemi díjat vették át a nyertesek Dr. Hancsók Jenőtől, a Varga József-kuratórium elnökétől. Először Dr. Mátravölgyi Béla (BME), aki „A poláris fémorganikus kémia és az optikai izomerek elválasztástechnológiájának kombinált alkalmazása az alapkutatótól az ipari célú hasznosításig” címmel tartott előadást. Ezt követően Dr. Egedy Attila (PE, Veszprém) vette át az oklevelet, aki „Numerikus áramlástan szimulátorok vegyész-mérnöki feladatok megoldásában” címmel mutatta be kutatási eredményeit. Az ülés végén a bizottság a 2016. évre tervezett programjait tekintette át.

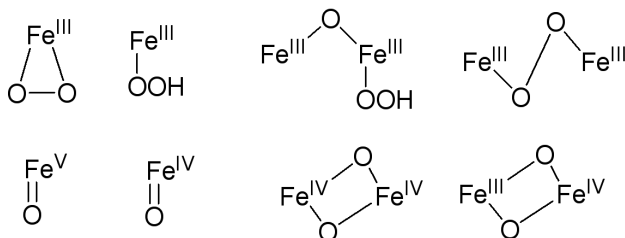
# Bruckner-termi előadás

Lakk-Bogáth Dóra–Szávuly Miklós István–Speier Gábor–Kaizer József

PE Kémia Intézet, Bioszerves és Biokordinációs Kémiai Kutatócsoport | kaizer@almos.vein.hu

## Nem-hem-típusú oxidáz és oxigenáz enzimek szintetikus modelljei: szerkezet, reaktivitás, katalízis

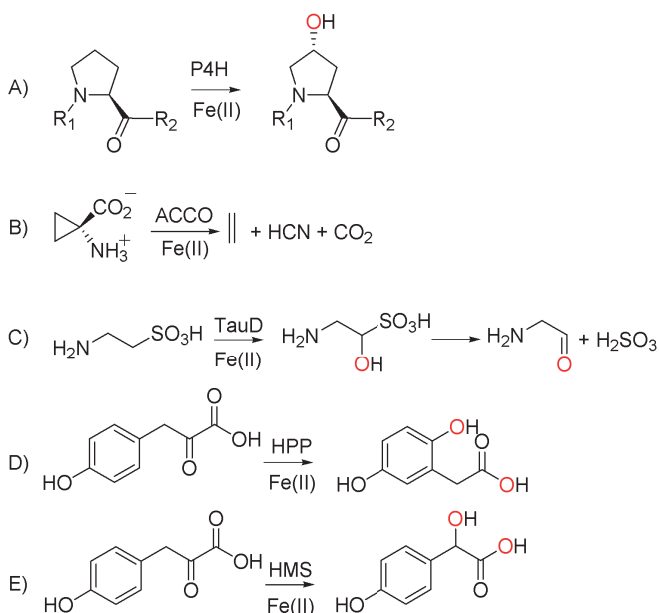
**A** dioxigént felhasználó metalloenzimek (oxidoreduktázok) és szintetikus modelljeik kapcsán az elsődleges kérdés, hogy a dioxigén aktiválása milyen módon, milyen lépéseken keresztül valósul meg. Ennek megértésében sokat segíthet az intermedier-kutatás, amelynek feladata, hogy az enzimmolekulákban és az azokat modellező biotartószerrendszerekben a reaktív intermedierek elkülönítésén és spektroszkópiai jellemzésén keresztül információt nyújtson a dioxigén- és rajta keresztül a szubsztrátaktiválás mechanizmusáról. A vastartalmú oxidoreduktázok csoportosítása az aktív centrumban lévő fémionok száma (egy-, illetve kétmagvú) és a fémetet körülvevő ligandumok (porfirin, aminosavak...) alapján történik. Utóbbiak szerint beszélhetünk hem-, illetve nem-hem-típusú enzimekről. A termodinamikailag inert dioxigén-molekula aktiválását reaktív vas-peroxo- és oxo-intermedierek képződésén keresztül képzelik el, amelyek reakciója a megfelelő szubsztrátum molekulával már könnyen értelmezhető (1. ábra).



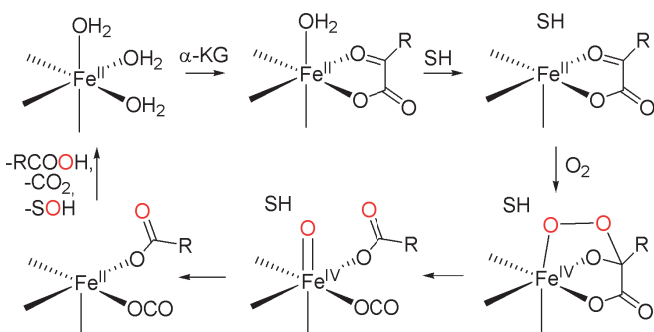
1. ábra. Vastartalmú enzimek reaktív intermedierjei

A nem-hem-típusú enzimek kitüntetett csoportját képezik az ún.  $\alpha$ -ketosav-függő oxidázok és oxigenázok (2. ábra). Ide sorolható például a prolil 4-hidroxiláz (P4H) (A), az 1-aminociklopropán-1-karboxilsav-oxidáz (ACCO) (B), a taurin-dioxigenáz (TauD) (C), a 4-hidroksifenilpiruvát-dioxigenáz (HPP) (D) és a 4-hidroksimandelát-szintáz (HMS) (E). Az  $\alpha$ -ketoglutarát szerepe a magas vegyértékű vas-oxo-intermedierek kialakításában van, ami a 3. ábrán feltüntetett lépéseken keresztül valósul meg. [1]

Az első szintetikus  $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}$  komplexek  $\{[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TMC})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$  (TMC: 1,4,8,11-tetrametil-ciklám) [2],  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{TPA})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$  (TPA: trisz(2-piridil-metil)-amin) [3, 4],  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{BPMCN})]^{2+}$  ( $\beta$ -BPMCN: *N,N'*-dimetil-*N,N'*-bis(2-piridil-metil)-*transz*-1,2-diamino-ciklohexán) [5],  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{N4Py})]^{2+}$  (N4Py: *N,N*-bis(2-piridil-

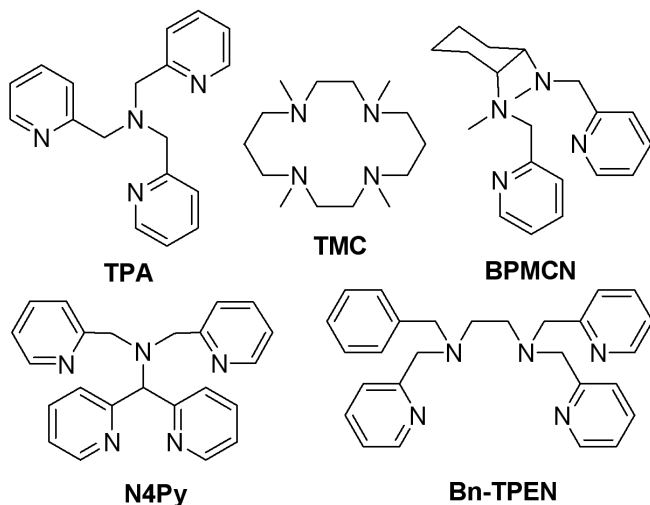


2. ábra.  $\alpha$ -Ketosav-függő oxidoreduktázok



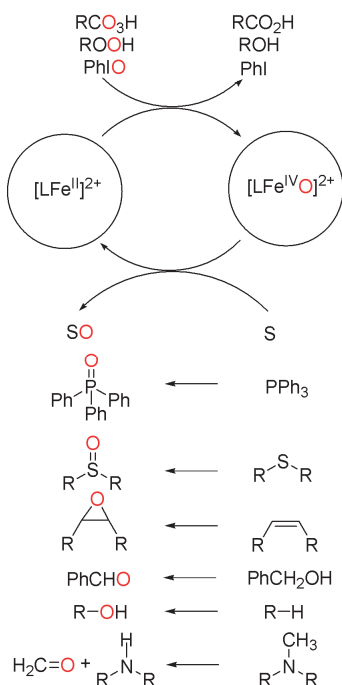
3. ábra.  $\alpha$ -Ketosav-függő oxidoreduktázok feltételezett mechanizmusa

metil)-bis(2-piridil)-metil-amin) és  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{Bn-TPEN})]^{2+}$  (Bn-TPEN: *N*-benzil-*N,N',N'*-tris(2-piridil-metil)-1,2-diamino-etán)) előállításához többnyire *N*-donoratómot tartalmazó, polipiridil-típusú ligandumokat használtak fel (4. ábra) [6, 7].



4. ábra. Néhány példa a  $[LFe^{IV}O]^{2+}$  intermedierek előállításához használt ligandumokra

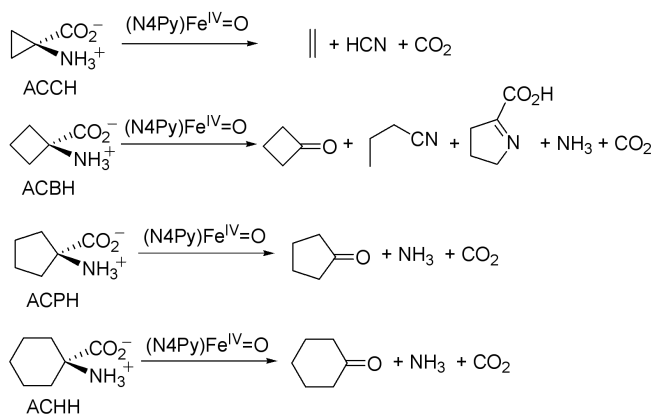
A fenti intermedierek a megfelelő  $[LFe^{II}]^{2+}$  prekursor komplex és oxidálószer (PhIO, RC(O)OOH, RCOOH) sztöchiometrikus mennyiségű reakciójával írható le (5. ábra). A komplexek szerkezetét UV-VIS, EXAFS és  $^{57}Fe$ -Mössbauer-spektroszkópiával írták le [8, 9]. A képződő intermedierek spinállapotát, termikus stabilitását és reaktivitását nagymértékben meghatározza az alkalmazott ligandum szerkezete. Az ötfogú ligandumok (Bn-TPEN, N4Py) esetében szobahőmérsékleten is stabilis  $Fe^{IV}O$  szerkezetekhez jutottak ( $t_{1/2} = 6$  és  $60$  h), ami lehetővé tette a  $[Fe^{IV}(O)(N4Py)]^{2+}$  komplex röntgendiffrakciós szerkezetének a meghatározását is [7]. A  $[Fe^{IV}(O)(N4Py)]^{2+}$  komplex nagyfokú stabilitása mellett kiemelendő, hogy alkalmazásával igen változatos reakciók dolgozhatók ki (pl. oxigéntranszfer, CH-aktiválás...), amelyek a modellezni kívánt enzimfolyamatok elemi lépéseinek tekinthetők (5. ábra) [1, 6].



5. ábra.  $Fe^{IV}O$  intermedierek előállítása és reaktivitása

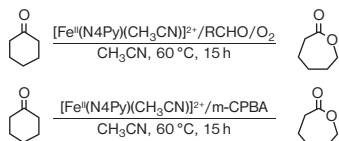
Az etilén az egyik legegyszerűbb növényi hormon, amely többek közt a növények növekedési, érési, csírázási és öregedési folyamataiért felelős. Bioszintézisének az utolsó lépése az 1-amino-ciklopropán-1-karbonsav átalakítása, melyet a vas(II)tartalmú

ACCO enzim katalizál. Az enzimfolyamat mechanizmusának tisztázása céljából hem-, illetve nem-hem-típusú katalitikus rendszereket dolgoztunk ki az 1-amino-ciklopropán-1-karbonsav oxidációjára [10]. Katalizátorként a  $[Fe^{III}(TPP)]^+$  és  $[Fe^{II}(N4Py)(CH_3CN)]^{2+}$  komplexeket, oxidálószerként pedig a hidrogén-peroxidot választottuk. A reakciókat DMF/víz 3:1 arányú elegyében,  $35^\circ C$ -on végeztük. Megállapítottuk, hogy mindkét esetben az enzimátikus útnak megfelelő terméket (etilén) eredményező, nagy hatékonyságú és nagy szelektivitású biotranszformációs rendszerekhez jutottunk, amelyek *Michaelis-Menten*-típusú kinetikával írhatóak le. Eredményként a  $[Fe^{III}(TPP)]^+$  és  $[Fe^{II}(N4Py)(CH_3CN)]^{2+}$  -tartalmú rendszerekre, sorrendben, a következő értékekhez jutottunk:  $V_{max} = 27,9 \times 10^{-3} Ms^{-1}$ ,  $K_M = 2,41 \times 10^{-3}$ ,  $k_{cat} = 0,28 s^{-1}$ ,  $k_{cat}/K_M = 116 M^{-1}s^{-1}$  és  $V_{max} = 0,58 \times 10^{-3} Ms^{-1}$ ,  $K_M = 13,7 \times 10^{-3}$ ,  $k_{cat} = 0,58 s^{-1}$ ,  $k_{cat}/K_M = 42 M^{-1}s^{-1}$ . Mivel a  $[Fe^{II}(N4Py)(CH_3CN)]^{2+}$ -tartalmú rendszerben a  $Fe^{IV}O$  intermedier képződése is kimutatható volt, ezért reakciókinetikai vizsgálatainkat kiterjesztettük az indirekt módon előállított  $[Fe^{IV}(O)(N4Py)]^{2+}$  és az 1-amino-ciklopropán-1-karbonsav, illetve további ciklikus aminosavak között lejátszódó reakciókra is, amelyek az enzimfolyamat elemi lépéseként is értelmezhetők (6. ábra). A kapott kísérleti eredmények alapján, amelyeket DFT számításokkal is kiegészítettünk, javaslatot tettünk a reakciók mechanizmusára, amely kulcslépése a képződő  $Fe^{IV}O$  által lejátszódó N-H aktiválás. [11]

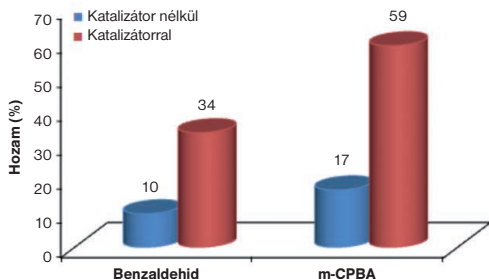
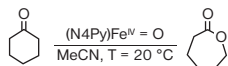


6. ábra. Ciklikus aminosavak sztöchiometrikus oxidációja

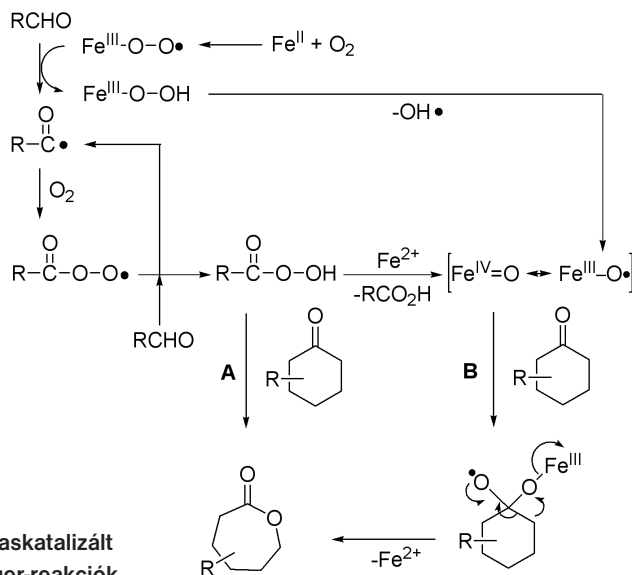
Mivel az irodalomban számos példa található vaskatalizált oxigéntranszferrel járó szulfoxidálásra, illetve epoxidálásra, ezért a  $[Fe^{II}(N4Py)(CH_3CN)]^{2+}$  komplex katalitikus aktivitásának vizsgálatát további vegyületcsaládra is kiterjesztettük, nevezetesen a ciklikus ketonok *Baeyer-Villiger*-oxidációjára. A klasszikus eljárás szerint a laktonok ipari (polimer, gyógyszer...) előállítására oxidálószerként peroxisavakat vagy peroxidokat használnak. Munkánk célja az volt, hogy a sztöchiometrikus, vegyszeres oxidáción alapuló eljárást nagy hatékonyságú és nagy szelektivitású homogén katalitikus rendszerre alakítsuk át. Katalizátorként a  $[Fe^{II}(N4Py)(CH_3CN)]^{2+}$  komplexet, oxidálószerként pedig az *m*-klór-perbenzoesavat (*m*-CPBA) és RCHO/O<sub>2</sub>-ot használtuk. Megállapítottuk, hogy a komplex katalitikus mennyiségű használata mindkét oxidálószer esetében jelentős hozamnövekedést eredményezett (7. ábra). Mivel a reakcióelegyben a  $Fe^{IV}O$  intermedier képződése is kimutatható volt, ezért reakciókinetikai vizsgálatainkat kiterjesztettük az indirekt módon előállított  $[Fe^{IV}(O)(N4Py)]^{2+}$  és a ciklohexanon között lejátszódó reakcióra is, amely a katalitikus reakció elemi lépéseként is értelmezhető (7. ábra). A kapott kísérleti eredmények alapján javaslatot tettünk a reakció mechanizmusára (8. ábra). [12]



$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N4Py})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}_0 = 1,00 \times 10^{-5}$  M,  $[\text{ciklohexanon}]_0 = 1,00 \times 10^{-2}$  M,  $[\text{benzaldehyd}]_0 = 1,50 \times 10^{-1}$  M vagy  $[\text{m-CPBA}]_0 = 1,50 \times 10^{-1}$  M.



**7–8. ábra. Vaskatalizált Baeyer–Villiger-reakciók**



**Köszönetnyilvánítás.** A kutatás az Országos Tudományos Kutatási Alapprogram (OTKA K108489) finanszírozásával valósult meg.

**IRODALOM**

[1] M. Costas, M. P. Mehn, L. Que, Jr., *Chem. Rev.* (2004) 104, 939.  
 [2] J.-U. Rohde, J. H. In, M. H. Lim, W. W. Brennessel, M. R. Bukowski, A. Stubna, E. Münck, W. Nam, L. Que, Jr., *Science* (2003) 299, 1037.  
 [3] M. H. Lim, J.-U. Rohde, A. Stubna, M. R. Bukowski, M. Costas, R. Y. N. Ho, E. Münck, W. Nam, L. Que, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* (2003) 100, 3665.  
 [4] J. Kaizer, M. Costas, L. Que, Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* (2003) 42, 3671.  
 [5] M. P. Jensen, M. Costas, R. Y. N. Ho, J. Kaizer, A. Mairata y Payeras, E. Münck, L. Que, Jr., J.-U. Rohde, A. Stubna, *J. Am. Chem. Soc.* (2005) 127, 10512.

[6] J. Kaizer, E. J. Klinker, N. J. Oh, J. U. Rohde, W. J. Song, A. Stubna, E. Münck, W. Nam, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc., Chem. Commun.* (2004) 126, 472.  
 [7] E. J. Klinker, J. Kaizer, W. W. Brennessel, N. L. Woodrum, C. J. Cramer, L. Que, Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* (2005) 44, 3690.  
 [8] A. R. McDonald, L. Que, Jr., *Coord. Chem. Rev.* (2013) 257, 414–428.  
 [9] J.-U. Rohde, S. Torelli, X. P. Shan, M. H. Lim, E. J. Klinker, J. Kaizer, K. Chen, W. Nam, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* (2004) 126, 16750.  
 [10] G. Baráth, J. Kaizer, J. S. Pap, G. Speier, N. E. Bakkali-Taheri, A. J. Simaan, *Chem. Commun.* (2010) 46, 7391.  
 [11] D. Lakk Bogáth, G. Speier, M. Surducun, R. Silaghi-Dumitrescu, A. J. Simaan, B. Fature, J. Kaizer, R. S. C. *Advances* (2015) 5, 2075.  
 [12] D. Lakk-Bogáth, G. Speier, J. Kaizer, *New J. Chem.* (2015) 39, 8245.

**Frank Éva–Wölfling János–Schneider Gyula**

■ SZTE TTIK Szerves Kémiai Tanszék, Sztteroidkémiai Kutatócsoport

Új vegyületek, új hatások

# Sztteroidkémiai kutatások Szegeden

**A**z SZTE Szerves Kémiai Tanszékén a természetes eredetű szerves vegyületek kutatása több évtizedes múltra tekint vissza. A korábban folyó peptidkémiai, alkaloidkémiai és heterociklusos molekulákkal folytatott intenzív kutatások a múlt század hatvanas éveitől kezdve a szteránvázis vegyületekkel végzett kísérletes munkákkal egészültek ki. Ez utóbbi tématerület a mai napig is a Tanszék egyik fő kutatási profilját képezi. A Sztteroidkémiai Kutatócsoport különböző alapvázú szteroidszármazékok (elsősorban természetes nemi hormonok és analogonjaik) szintetikus szerkezetmódosításával foglalkozik. A nemi

hormon receptorok szerkezetére és az endogén ligandumok kötődésére vonatkozó információink mára jelentősen kibővültek és az is ismertté vált, hogy a természetes szteroidok alapvázán végzett kémiai módosításokkal a hormonhatás háttérbe szorítása mellett egy merőben új főhatás léphet előtérbe. Közismert, hogy napjainkban a rákos megbetegedések gyakorisága igen magas, továbbá, hogy a nemi hormonok bizonyos ráktípusok (elsősorban emlő-, petefészek- és prosztaták) kialakulásában, illetve progressziójában alapvető szerepet játszanak. Fő célként ezért olyan módosított nemi hormon származékok kutá-

tására helyezük a hangsúlyt, melyek valamilyen módon beavatkozhatnak ebbe a folyamatba. Az átalakítások az egyszerű funkciós csoportok beépítésén túlmenően gyűrűfelnyitási és gyűrűbővítési reakciókra, heterociklusos származékok szintézisére, valamint a szteroidok egyéb bioaktív molekulákkal képzett hibridjeinek előállítására terjednek ki. A természetes vegyületek és származékaik 3-as, 17-es és 20-as helyzetű funkciós csoportjai kézenfekvő lehetőséget biztosítanak a szintetikus átalakításra, valamint a szomszédos (C–2, C–4, C–16, C–21) helyzetű szubsztitúciók is viszonylag könnyen megvalósíthatók a