

Benkőné Joó Szilvia

„Humuszanyagok és diclofenac kölcsönhatása, eltávolításuk vízből
aktív szenes adszorpcióval és mikroorganizmusokkal”

című Doktori (PhD) értekezés bírálata

Az értekezés témája az ivóvíz bázisokban sajnos világszerte növekvő mennyiségben jelenlévő természetes és mesterséges eredetű oldott szerves anyagok kölcsönhatásához és hatékony eltávolításuk problematikájához kapcsolódik. A tiszta, iható vízzel való ellátás napjaink egyik fő gondja már hazánkban is, ahol bőséges nyersvíz áll rendelkezésre. Az ivóvíztisztításban jól ismertek a humuszanyagok jelenlétében fellépő nehézségek, a koaguláció/flokkuláció hatékonyságának csökkenése, de főként a vízben maradt szerves molekula töredékekből a klórozás során képződő klórozott termékek, amelyek mutagén és számos esetben rákkeltő hatása is ismert. A helyzet súlyosságát fokozza a gyógyszerhatóanyag molekulák megjelenése vizeinkben, ami a vízgyűjtő területeken élő lakosság növekvő gyógyszer fogyasztásának következménye. Jelölt ezen a nagyon összetett – ma még beláthatatlan következményeket magában foglaló – kutatási területen homoktalajból humuszanyag kivonással, három széleskörűen elterjedt felületaktív anyag diszpergáló hatásának vizsgálatával, a humuszanyagok (fulvosav, Na-humát és a talaj kivonatok) és egy nagyon népszerű gyulladáscsökkentő, a diklofenák vízből adszorpció, mikrobiológiai és ezek kombinációjával történő eltávolíthatóságát vizsgálta. Tanulmányozta az összetett rendszerek kölcsönhatásait, az adszorpció mechanizmusát, az ivóvíztisztításban elengedhetetlen klórozás hatását a szerves anyagokra, a diklofenák bomlásának és klórozásának kinetikáját, a humuszanyagok jelenlétének hatását. A modell rendszerekkel végzett kísérletek mellett a Balatonfüredi DRV Zrt nyersvíz, koaguláció, valamint az aktívszenes oszlop utáni víz mintáit is vizsgálta. A tanulmányozott 12 rendszeren elvégzett számos kísérlet áttekintését könnyíti az 1. mellékletben megadott összefoglaló táblázat.

Az értekezés egy sokrétű, gondosan tervezett és kivitelezett kísérleti bázison alapuló munka, tartalmilag számos figyelemre méltó eredményt mutat be. Formailag megfelel a követelményeknek. 134 számozott oldal terjedelmű (az 57. és 60. oldalak 2x), arányos felépítésű, 6 fejezetre tagolt, tartalomjegyzéket, magyar, angol és német nyelvű kivonatot, 222 irodalmi hivatkozást (köztük a klasszikus könyveket és cikkeket, de a legutóbbi években, sőt még 2018-ban megjelent műveket is), 29 ábrát és 19 táblázatot, valamint 1 mellékletet tartalmazó igényes munka. A dolgozat további 10 oldal terjedelemben tartalmazza a Jelölt dolgozat témájában megjelent közleményeinek listáját, és a magyar és angol nyelvű téziseket. Külsőalakja tetszetős, felépítése arányos; a fogalmazás gördülékeny és szakmailag korrekt.

Az eredményeket tekintve kiemelem, hogy Jelölt igyekezett feltárni a nagyon bonyolult rendszerekben lejátszódó folyamatokat, többféle módszert (pl. adszorpció, zéta potenciál) és analitikát alkalmazva (pl. TOX, TOC és HPLC az 5.7. pontban a diclofenac mikroorganizmusokkal történő lebonthatóságának vizsgálata 95-101. o.), a statisztikai kiértékelésektől sem riadt vissza.

A nyersvízben oldott természetes és szintetikus szerves anyagok minél hatékonyabb eltávolítása a súlyos egészség kockázat miatt kritikus. Ennek érdekében sok mindent ki kell próbálni, Jelölt pl. a mikrobiológiai lebonthatóságot vizsgálata egy kereskedelmi forgalomban lévő mikroorganizmus (Effektív Mikroorganizmusok - EM) keverékkel. A bontási kísérletek sikeresek, de nem túl hatékonyak voltak. A legjobb eredményt az aktív szén (GAC) kombinált EM-mel érték el, az aktív szén és a bakteriológiai lebontás szinergikus hatását mutatták ki. Ez a kombináció a Balatonfüredi DRV Zrt. vízmintái esetén is meglepően jó eredményt hozott. Flemezte az EM és a GAC-EM módszerek illeszthetőségét a víztisztítási technológiába (5.10 pont). Ez, különösen egy ilyen gyakorlat orientált munkánál fontos, Jelölt kitekintése dicséretes.

Kritikai megjegyzések:

Fogalmazási pontatlanságok: pl. „...a fizikai sajátságok viszont bizonyos mérethatárok alatt illetve fölött hirtelen változnak.” (12. o.) a hirtelen időbeni változást jelöl, itt szűk intervallumon belüli változásról van szó; „Random formációjuknak köszönhetően ...” (16.o.) véletlenszerű képződésük miatt; „A hiányzó anyagmennyiségről feltételezzük, hogy adszorbeálódott, mely ebből visszaszámolható [99, 101, 102].” (28. o.), elegánsabb lett volna az anyagmegmaradásra, az anyagmérlegre hivatkozni; „A talajoldat nagyobb stabilitása a szennyezők nagyobb mértékű elterjedését eredményezi.” (33. o.) érthetőbb lett volna a talajoldatban lévő diszpergált részecskék nagyobb kolloid stabilitásával együttjáró mobilizációt említeni; „Azt a pH értéket, ...izelektromos pontnak nevezzük [112, 114 - 116].” (33. o.), a megjelölt hivatkozások között vannak nem eléggé autentikus források (TDK és diploma dolgozatok); zavaró, hogy az „Effektív Mikroorganizmusok”-kat tartalmazó minták esetén kétféle (EM vagy B) rövidítést használ; a 11. táblázat címében „0,1 mol/L humuszanyag kiindulási koncentrációnál” a mol/L egység valószínű téves; „A nátrium-humát jelenlétében kisebb mértékben zajlott le klórozódás, mint önmagában a nátrium-humát oldatban.” (89.o.); „az adott körülmények között a két oldószer negatív töltésű és taszítják egymást,” (106.o.), nyilván oldott/diszpergált részecskékről van szó.

Néhány szakmai pontatlanság:

„A határfelületeken zajló folyamatok általában reverzibilisek, ... (25. o.)” kis molekulák fizikai adszorpciója esetén valóban így van, azonban sokkal árnyaltabbak a viszonyok a dolgozatban érintett, bonyolult rendszereknél, ahol makromolekulák kemisorpciója (pl. humuszanyagok) is létező határfelületi egyensúly.

A dolgozatban a „stabilitás” kifejezés (107x) csaknem kivétel nélkül a vizsgált rendszerek kolloid stabilitására vonatkozik, amit viszont a fejezetcímek kivételével csak ritkán olvashatunk. Az 5.9 fejezet címe „Diclofenac tartalmú oldatok stabilitása és a stabilitás hatása az adszorpcióra” különösen félrevezető, az oldatokkal kapcsolatban kémiai stabilitásra gondolhatunk, ami lényegesen befolyásolhatja az adszorpciót. Itt a diklofenákot tartalmazó rendszerekben mért koncentráció függő zéta potenciálok és adszorpciós adatok vannak összehasonlítva. A vizes oldatokban diszpergált kolloid részecskék zéta potenciálja és a rendszerek kolloid stabilitása valóban összefügg, de csak elektrosztatikus stabilizálás esetén és itt sem „a minél nagyobb, annál stabilabb” relációban. (Sztérikusan stabilizált rendszereknél egyáltalán nincs összefüggés.) A diklofenák adszorpciójának (27-28. ábrák)

magyarázata a diklofenák koncentráció függvényében mért zéta potenciálok (29. ábra) és az ebből levont kolloid stabilitás változások alapján, több helyen túlzó (106-108 o.), különösen az utolsó bekezdés (108 o.), elektron átmeneteket, felületi kötéseket valószínűsít. Ez utóbbiakat csak felületi spektroszkópiával lehet bizonyítani.

Értelmezési kérdések:

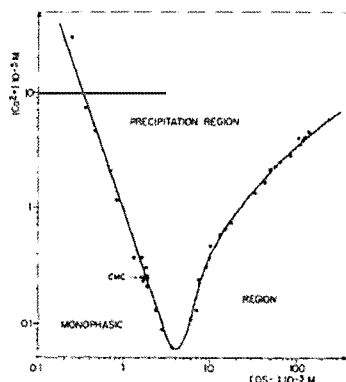


FIG. 1. Precipitation region of the calcium-dodecyl sulfate system at 25°C, with data corrected for activities of Ca^{2+} ions; $\square$ indicates the CMC.

Az NaDS homoktalajon, 0,01 M CaCl_2 tartalmú közegben mért adszorpciós izotermáját mutatja be a 9. ábrán (64. o.), valamint az NaDS kezdeti és egyensúlyi koncentráció adatait a 3. táblázatban, „amely az adszorpció mechanizmusának értelmezésében nyújt segítséget” (64. o.). Ez utóbbit nem értem miért. Az izoterma két jellegzetes lépcsőjének értelmezésénél figyelembe veszi a $\text{Ca}(\text{DS})_2$ csapadékképződést és az NaDS micellaképződést (CMC ~ 8 mM), de nem az adott oldat összetételre vonatkozó adatokkal. Érdemes kiszámolni a $\text{Ca}(\text{DS})_2$ oldhatósági egyensúlyát (solubility product at 25 °C: $K_{\text{SP}} = 3.72 \times 10^{-10} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$ [Lee, R. S.; Robb, I. D. J. Chem.

Soc., Faraday Trans. 1 1979, 75, 2116.] adat az irodalomból [U. Hornfeck et al., Langmuir 1998, 14, 2958.]) és az NaDS CaCl_2 oldatban mért CMC-jét (1,8 mM lásd a mellékelt 1. ábrán [Baviere, M.; Bazin, B.; Aude, R. J. Colloid Interface Sci., 1983, 92, 580.]) tekinteni. A 9. ábra oldat kondíciói a mellékelt ábrán lévő piros vonalnak felelnek meg, a $\text{Ca}(\text{DS})_2$ precipitáció becsült határa $< 0,3$ mM DS^- koncentráció, az oldhatósági szorzat alapján számolt ($K_{\text{SP}} = [\text{Ca}][\text{DS}]^2 \rightarrow [\text{DS}] = (K_{\text{SP}}/[\text{Ca}])^{1/2} = \sqrt{(3.72 \times 10^{-10}/0.01)} = 0.192$ mM) pedig 0,19 mM, ami 55.62 mg/L, közelíti az izoterma 1. lépcsőjének kezdetét. A 2. lépcső 350 mg/L egyensúlyi NaDS koncentrációnál indul és valószínűleg egy platóban végződne a micella képződés miatt, ami $< 1,8$ mM (~ 520 mg/L) koncentrációnál várható. A micellák képződését és adszorpcióját (hemi- vagy admicellák az adszorbensen) alátámasztja, hogy a negatív zéta potenciál sokkal nagyobb (-46.6 mV 5. táblázat 67.o.) 1000 mg/L kiindulási (363 mg/L egyensúlyi 3. táblázat 65. o.) koncentrációjú NaDS oldatban, mint a kisebb NaDS koncentrációknál (-21 mV körül 5. táblázat 67.o.).

Az izotermák kiértékelését a többlépcsős izotermák leírására korábban bevezetett egyenlet (3) alapján végezte el. A jellemző paramétereket a 4. és 8. táblázatokban (65.o. és 74.o.) foglalja össze. Míg a NaDS adszorpciós kapacitás (q_1, q_2, q_3) paraméter számértékek jól harmonizálnak az adszorpciós izoterma (9. ábra 64. o.) fajlagos adszorbeált mennyiségeivel, addig a fulvosav, de főleg a Na-humát q_1, q_2 és b_1, b_2 értékei közül sok lényegesen meghaladja a kísérleti intervallumot (13. és 14. ábrák 73.o. és 74.o.), ami a számolt adszorpciós kapacitások megbízhatóságát megkérdőjelezi. Megjegyzem, hogy az egyes rendszerek q_1, q_2 és b_1, b_2 értékei nagyon különböző számok, noha az izotermák 2 kivételtől eltekintve nem térnek el egymástól lényegesen. Hasonló probléma merülhet fel a diklofenák adszorpciós izotermák (27. és 28. ábrák) illesztése (19. táblázat) esetén is.

A humát 8-s pH-n eltérő adszorpciós izotermájának (14. ábra) magyarázata kapcsán a 75. oldalon olvashatjuk „... nem csak az apoláris szénfelülethez, hanem a helyenként pozitív

töltésfelületet kialakító hidrogénionokhoz is kapcsolódhatnak a humátmolekulák a disszociált karboxil-csoportokon keresztül.” Az utóbbi megállapítással egyetértek, azonban nem értem hogyan alakul ki pozitív töltéshely az aktív szén felületen pH=8-n.

A zéta potenciál és a kolloidstabilitás összefüggéséről már volt szó. Az 1. mellékletben (134. o.) látható, hogy Jelölt kettő kivételével minden rendszer esetén mért zéta potenciált. A vizsgált rendszerek talajkivonatok, fulvosav és humát oldatok, vízminták a balatonfüredi tisztítóból és különféle diklofenák tartalmú oldatok. A táblázatokban (5., 6., 9.) és ábrákon (17., 29.) a mért adatok értelmezésénél elengedhetetlen oldat kondíciók (pH, elektrolit tartalom) adottak. Ezek mellett érdemes lenne elemezni azt is, hogy milyen kolloid összetevőhöz rendelhető a mért elektroforetikus mobilitás, ha ilyen összetett rendszerekben történik a zéta-potenciál mérése. Néhány vizsgált rendszer esetén valóban kérdéses, hogy mire vonatkozik a mérés, milyen kolloid részecske mozdult el külső elektrosztatikai térben. Pl. a diklofenák pH=7-n, 0,01 M foszfát-pufferben valódi oldat, nincs ami mozogjon (kivéve az elkerülhetetlen porszemcséket); valószínű igen kicsi volt a szórt fény intenzitása, a mérés minősége pedig nem megfelelő (29. ábra). Ugyanezen az ábrán a diklofenák oldatok aktív szenes adszorpcióját követően mért adatokat is bemutatnak, ami feltételezhetően a felülúszóban az oldott diklofenák mellett maradt (aktív szén, fulvosav, huminsav) részecskékre vonatkozik. Hasonlóan diszpergált aktív szén részecske lehet a 17. ábra EM+GAC mintájában is, és a 9. táblázat aktív szénen bekövetkező adszorpció utáni mintáiban is. Problémásak a talajkivonatok is, kérdés a kioldódó humuszanyagok mellett (6. táblázat) milyen részecskék diszpergálódtak, különösen az oxidált minták (Kivonat 2) esetén.

Tézisek

A Tézisekben felsorolt Új tudományos eredmények tartalma az értekezésben foglaltaknak megfelel, Jelölt részben már publikált (4 nemzetközi folyóirat cikk) és konferenciákon bemutatott eredményein (4 nemzetközi és 7 hazai konferencia absztrakt, ill. kiadvány, valamint 5 hazai kiadvány nélküli konferencia részvétel) alapul.

A 7 főpontban összefoglalt tézisek szövegezése néhány apróság kivételével elfogadható. Az 1. tézispont b) mondatának 2. részében a „flokkuláció” kifejezés helyett a koaguláció helyesebb lett volna a „só jelenlétében” képződő aggregátumok miatt. A 2. pontban a „több paramétere is lényegesen megváltozik” állítás nem konkrét. (Csak zárójelben jegyzem meg, hogy a 2. pontot a bírálóiban feltárt újabb tények felhasználásával érdemes lenne átfogalmazni.) Az előbíráló során javasoltam figyelembe venni a 4. pont megfogalmazásakor, hogy a humátok rezisztens molekulák, a természetben ellenállnak a kémiai, biokémiai és biológiai bomlással szemben is, ez nem került a tézispontba.

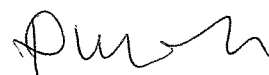
Kérdések:

- A 6. táblázat eredményeinek értékelése során olvashatjuk „A Kivonat 1 és Kivonat 2 minták között előjelpróba és Wilcoxon-féle előjeles rangpróba alapján is szignifikáns a különbség.” mondatot. Dicséretes, hogy statisztikai módszereket alkalmaz, de rövid magyarázatot, hivatkozást meg kellett volna adni. Röviden mutassa be ezeket a módszereket!

- Miért foszfát puffert használt a fulvosav és nátrium-humát granulált aktív szénen való adszorpciójának, a humuszanyagok EM-mel történő lebonthatóságának, valamint eltávolíthatóságuk érdekében kombinált alkalmazásuk, továbbá a diklofenák adszorpciójának, lebonthatóságának és a szerves anyagok klórozhatóságának vizsgálatakor?
- Minek alapján állítja, hogy „A fulvosav ... az aktív szénen nagy hatékonysággal adszorbeálódik. (13. ábra)” (73. o.)?
- A zéta potenciál meghatározásnál milyen volt az egyes mérések minősége (NanoZS opció)?
- Szép kinetikai eredményeket mutat be a diklofenák klórozás hatására bekövetkező bomlásáról (14., 15., 16. táblázatok és 21., 22. ábrák). Az ábrákkal kapcsolatban felmerült, hogy elegendő volt-e jelenlévő klór mennyisége a 10-szeres diklofenák koncentrációnál (22. ábra 250 mg/L, 21. ábra 25mg/L)?
- A kolloid stabilitás megváltozását általában szabad szemmel (pl. aggregálódó rendszerek ülepedése, éles határfelület az ülepedő frontnál, töményebb diszperzióknál az edény falán tapadó film idővel „töredezetté” válik) is észre lehet venni. Tapasztalt-e ilyen változásokat a vizsgált rendszerekben, pl. az adszorpciós sorozatoknál, különösen a felületaktív anyagok esetén?
- A 29. ábrán látható lokális minimumok nem meggyőzőek. Milyen volt az egyes sorozatok reprodukálhatósága?

Véleményem szerint az értekezésben bizonyított és tézispontokba foglalt eredmények, valamint Jelölt publicitása megfelel a doktori (PhD) fokozat követelményeinek, **elfogadásra javaslom**. Sikeres védelem esetén maximálisan támogatom a doktori (PhD) fokozat odaítélését.

Szeged, 2018. október 14.



Prof. Dr. Tombácz Etelka