

Válasz opponensi bírálatra

Opponens: Dr. Pernyeszi Tímea Judit, egyetemi adjunktus, Pécsi Tudományegyetem
Értekezés címe: Olajpala hasznosítása a környezeti szennyezők eltávolításában
Szerző: Molnár Miklós

Ismételten köszönetemet szeretném kifejezni Dr. Pernyeszi Tímeának a lelkiismeretes és rendkívül alapos munkájáért, a dolgozatom értékeléséért, már az előbírálat során is tett kifejezetten értékes építő jellegű kritikáiért, továbbá a bírálatra áldozott idejéért és energiájáért. Külön köszönöm a dolgozatra vonatkozó méltató szavait is. A bírálatban megfogalmazott kérdésekre és megjegyzésekre az alábbiakban válaszolok.

- 1. Az Összefoglalás fejezetben „A mért és számolt pontokra Langmuir- és Freundlich-izoterma-egyenleteket illesztettem, a legtöbb esetben a Freundlich adszorpciós izoterma illeszkedett jobban.” Ez a megfogalmazás pontatlan, kérem, szakmai szempontból javítsa a mondatot!*

Válasz:

Sajnálatos módon ebben a fejezetben valóban nem említettem meg, hogy a pontsorozatokra illesztett egyenletek illeszkedésének jóságát az 5.3.2. alfejezetben ismertetett determinációs együttható, átlagos négyzetes hiba négyzetgyöke és korrigált Akaike információs kritérium mérőszámai alapján döntöttem el. Mivel a leadott dolgozat módosítása sajnos már nem lehetséges, így nem tudom javítani a mondatot. A felületességért elnézését kérem.

- 2. Fenol biológiai bomlása esetén írja: „Megfigyelhető, hogy a legkisebb mértékben az olajpalához adott 15 $\mu\text{mol/l}$ CuCl_2 hatására nőtt meg a fenol bomlási ideje (10 napra), a 154 mmol/l MnCl_2 , FeSO_4 , CuCl_2 és ZnCl_2 esetében ez az idő rendre 12, 19, 19 és 22 napra növekedett.” Tehát a kis réz(II) koncentráció (15 $\mu\text{mol/l}$ CuCl_2) esetében kismértékű növekedést figyelhetünk meg a fenol bomlási idejére. Lehetséges-e, hogy ez kísérleti vagy mérési hiba a 9 naphoz viszonyítva? Hányszor lett megismételve a mérés? Tudna magyarázattal szolgálni ezekre az eredményekre? Mi lehet az oka annak, hogy a nagyobb fémsó-koncentrációk megnövelték a fenol bomlási idejét? Lehetségesnek tartja-e, hogy a nagyobb fém-koncentrációk esetén a mikroorganizmusok inkább a fém-ionokat használják fel élettani folyamataikhoz, mint a szubsztrát fenolt?*

Válasz:

Úgy dolgoztam, hogy a kísérleteket – amelyeknek az eredményeit ismertettem – általában egy előkísérlet előzte meg. Az eredmények egyezése esetén elfogadtam azokat, hiszen az adott kísérlet reprodukálható volt. Ez esetben is ez történt, így a mérést egyszer ismételttem meg. Véleményem szerint nem tekinthető mérési hibának a 9 naptól való eltérés. A kis réz(II) koncentráció (15 $\mu\text{mol/l}$ CuCl_2) esetében is elmondható varianciaanalízis alapján, hogy a bomlási görbe (5%-os szignifikanciaszint mellett ($\alpha = 0,05$)) szignifikáns módon megváltozott a vonatkoztatási alaphoz viszonyítva (bomlási görbe kezeletlen olajpala jelenlétében), $p = 0,0002 < \alpha$ (p megadja annak a valószínűségét, hogy találunk egy olyan csoportot, amely statisztikai szempontból legalább olyan szélsőséges értékeket vesz fel, mint a vizsgált csoport, feltételezve, hogy a nullhipotézis (a csoportok elemei ugyanabból a sokaságból származnak) igaz)¹.

A rendelkezésre álló adatok alapján nem lehet egyértelmű magyarázatot adni a kapott eredményekre. Valószínűleg a fémek szerepe kettős, a biológiai bomlást katalizáló enzimek aktivitását a fémek megnövelhetik, azonban reaktívoxigén-képződési folyamatokban is részt vehetnek (Pinto et al. 2003; Shahid et al. 2014), így a biológiai bomlást hátráltathatják, hiszen a reaktív oxigénradikálok csökkentik a mikroorganizmusok életműködését. Emellett számos fém (pl. Cu, Zn, Mn, Se, Mo) mikroelem, antioxidáns enzimek alkotórészei is lehetnek. Azonban az antioxidánsok nagy mennyiségben úgynevezett prooxidánssá² válhatnak (Sotler et al. 2019), biológiai bomlásra szintén gátlóan hathat. Valószínűleg igen összetett folyamatoknak az eredményét láthatjuk.

Nem tartom valószínűnek, hogy a nagyobb fémkoncentrációk esetén a mikroorganizmusok inkább a fémionokat használják fel élettani folyamataikhoz, mint a fenolt, hiszen a fémionok nem lehetnek szénforrásként alternatívái a fenolnak.

3. *Érdekes eredménynek tartom, hogy „A mangán(II)ionok aktiválták, míg a vas(II)-, réz(II)- és cink(II)ionok deaktiválták ezeket az enzimeket” a 4-nitrofenol bontása során. A jelölt kettő irodalomra hivatkozik, és a megváltozott enzimaktivitást az enzimek konformációs állapotaival hozza összefüggésbe, mely szerepet játszhat a 4-nitrofenol bontásában. Az irodalomban található-e még ezzel kapcsolatos eredmény és magyarázat?*

¹ A p értéket a GraphPad Prism 9.4.1 szoftver segítségével határoztam meg.

² A prooxidánsok olyan molekulák, amelyek vagy hozzájárulnak a reaktív oxigénradikálok keletkezéséhez, vagy gátolják az antioxidánsok oxidatív stresszt semlegesítő hatását.

Válasz:

Lehet találkozni hasonló jellegű eredménnyel a szakirodalomban (Inoue et al. 2020). Biológiai bontás során a bontásért felelős enzimeket a különböző fémek eltérő módon gátolhatják vagy stimulálhatják, a fémeknek sejttotoxicitást növelő, oxidatív stresszt kiváltó hatása is lehet. Emellett az életfolyamataikhoz szükséges enzimek működését is befolyásolhatják, amely kihathat a szubsztrátbontási képességükre is (Inoue et al. 2020; Sandrin és Maier 2003).

Ahogy az előző pontban hivatkozott irodalmak alapján is feltételezhető, az általam ismertett eredményeknél a fémek nem csak a bontásban részt vevő enzimek aktivitását befolyásolhatták, hanem reaktívoxigéngyök-képződéshez is hozzájárulhattak, valamint elősegíthették az antioxidánsok keletkezését is, utóbbiak nagy mennyiségben prooxidáns tulajdonságúak lehetnek. A helyzetet tovább bonyolítja, hogy a biológiai bomlásért mikroorganizmusok közössége volt a felelős. A fémek a bontásban közreműködő enzimekre kifejtett hatását csak akkor lehetne egyértelműen megállapítani, ha egyenként izolálnánk ezeket az enzimeket, és alapos aktivitásvizsgálatnak vetnénk alá. Ez eddig nem történt meg, így csak szakirodalmi adatokra támaszkodó feltételezésekkel lehet élni.

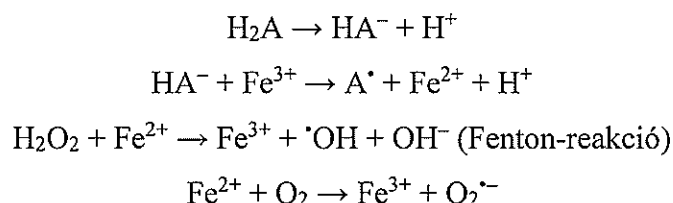
4. *A jelölt írja: „A fémek legtöbbje mikroelem, azaz kis mennyiségben szükséges, nagy mennyiségben azonban már toxikussá válhat. Például nagy mennyiségben a reaktív oxigéngyökök toxikus hatásának leküzdésében szerepet játszó fémek már hozzájárulhatnak a gyökök keletkezéséhez, ezzel gyengítve a mikroorganizmusokat.” Ezt a mondatot nehezen érthetőnek tartom. Kis mennyiségben a fémek hozzájárulnak a reaktív oxigéngyökök toxikus hatásának leküzdésében. Erre tudna irodalmi hivatkozást mondani? Ha jól értem, a fémek nagy mennyiségben pedig gyengítik a mikroorganizmusokat azáltal, hogy hozzájárulnak a reaktív gyökök keletkezéséhez? Ennek a mechanizmusát ismerjük?*

Válasz:

Számos antioxidáns enzim megfelelő működéséhez szükség van valamilyen fémion kofaktorra (pl. szuperoxid dizmutáz enzimnél réz-, cink- és mangánionokra) (Valko et al. 2006). Ennek megfelelően bizonyos mennyiségben jelen lévő fémionok hozzájárulhatnak a reaktív oxigéngyökök toxikus hatásának leküzdéséhez.

Az előző két pontnál már megemlítettem, hogy a redukálószerként viselkedő antioxidánsok nagy koncentrációban prooxidánsként viselkedhetnek (Sotler et al. 2019), ugyanis gyökképződési reakciókat inicializálhatnak. Emiatt a fémionok nagyobb mennyisége elősegítheti ezen antioxidánsok koncentrációjának növekedését, így a prooxidáns-hatás

kialakulását. Például a C-vitamin (H₂A) túl nagy dózisban vas(III)ionok jelenlétében Fenton-reakción keresztül hidroxilgyök vagy peroxidion képződéséhez vezet (Każmierczak-Barańska et al. 2020):



A fémek jelenlétében különböző (további) mechanizmusok következményeként (pl. Haber–Weiss reakció) is reaktív oxigéngyökök képződnek (Pinto et al. 2003; Shahid et al. 2014).

Irodalomjegyzék

- Inoue, D.; Tsunoda, T.; Sawada, K.; Yamamoto, N.; Sei, K.; Ike, M. Stimulatory and inhibitory effects of metals on 1,4-dioxane degradation by four different 1,4-dioxane-degrading bacteria. *Chemosphere* **2020**, *238*, 124606.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124606>
- Każmierczak-Barańska, J.; Boguszevska, K.; Adamus-Grabicka, A.; Karwowski, B.T. Two faces of Vitamin C – Antioxidative and pro-oxidative agent. *Nutrients* **2020**, *12*(5), 1501. <https://doi.org/10.3390/nu12051501>
- Pinto, E.; Sigaud-kutner, T.C.S.; Leitão, M.A.S.; Okamoto, O.K.; Morse, D.; Colepicolo, P. Heavy metal-induced oxidative stress in algae. *J. Phycol.* **2003**, *39*(6), 1008–1018.
<https://doi.org/10.1111/j.0022-3646.2003.02-193.x>
- Sandrin, T.R.; Maier, R.M. Impact of metals on the biodegradation of organic pollutants. *Environ. Health Perspect.* **2003**, *111*(8), 1093–1101. <https://doi.org/10.1289/ehp.5840>
- Shahid, M.; Pourrut, B.; Dumat, C.; Nadeem, M.; Aslam, M.; Pinelli, E. Heavy-metal-induced reactive oxygen species: Phytotoxicity and physicochemical changes in plants. In *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology – Volume 232*, Whitacre, D.M. Ed., Springer Cham, Dánia, **2014**, p 23.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-06746-9_1
- Sotler, R.; Poljšak, B.; Dahmane, R.; Jukić, T.; Jukić, D.P.; Rotim, C.; Trebše, P.; Starc, A. Prooxidant activities of antioxidants and their impact on health. *Acta clinica Croatica* **2019**, *58*(4), 726–736. <https://doi.org/10.20471/acc.2019.58.04.20>

Valko, M.; Rhodes, C.J.; Moncol, J.; Izakovic, M.; Mazur, M. Free radicals, metals and antioxidants in oxidative stress-induced cancer. *Chem. Biol. Interact.* **2006**, *160*(1), 1–40. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2005.12.009>

Végezetül ismét nagyon köszönöm az alapos bírálatot, a számtalan értékes és hasznos szakmai tanácsot, aminek segítségével javíthattam a dolgozat minőségén, valamint nyilvános védésre bocsátására és sikeres védelem esetén a fokozat odaítélésre tett javaslatot.

Veszprém, 2022. szeptember 19.



Molnár Miklós

