

Pannon Egyetem
Vegyészmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskola

**SZERVES MIKROSZENNYEZŐK KÖRNYEZETANALITIKAI VIZSGÁLATÁNAK
TÁMOGATÁSA NAGYÉRZÉKENYSÉGŰ ANALITIKAI MÓDSZERREL ÉS VIZES
KÖZEGBŐL TÖRTÉNŐ ELTÁVOLÍTÁSUKRA ALKALMAS ADSZORBENS
FEJLESZTÉSE**

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

Készítette:

Kovács Nikoletta

Okleveles gyógyszerész

Témavezetők:

Gerencsérné Dr. Berta Renáta

Dr. Maász Gábor

Pannon Egyetem

Veszprém

2025

Bevezetés

Földünk egyes régióiban már napjainkban is problémát jelent a lakosság megfelelő mennyiségű és minőségű, tiszta ivóvízzel való ellátása. A természetes vizek romló állapota hosszú távon a fejlett országok vízbázisait is veszélyeztetheti. Az intenzív ipari és mezőgazdasági tevékenység, valamint a modern fogyasztói társadalom növekvő igényei következtében egyre több új, antropogén szennyezőanyag jelenik meg a felszíni vizekben. Ezek az anyagok – például növényvédőszer, gyógyszermaradványok és ipari vegyületek – gyakran csak néhány ng/l koncentrációban fordulnak elő a környezetben. Különböző fizikai-kémiai tulajdonságaik, valamint az összetett környezeti minta mátrix miatt kimutatásuk komoly analitikai kihívást jelent. Egyes komponensek már igen kis mennyiségben is potenciális veszélyt jelenthetnek az ökoszisztémákra, és felmerülhet a humán egészségre gyakorolt lehetséges káros hatásuk, például karcinogén vagy hormonrendszert befolyásoló hatás.

A doktori kutatásom során szerves mikroszennyezők széles spektrumának meghatározására fejlesztettem mintaelőkészítési és analitikai (UPLC-MS/MS) módszereket. Vizsgáltam a kromatográfiás körülmények hatását a célvegyületek tömegspektrometriás ionizációjára és az adduktképződésre, valamint különböző állófázisokat teszteltem az eltérő fizikai-kémiai tulajdonságú molekulák optimális csúcsalakjának és retenciójának eléréséhez. Külön figyelmet fordítottam az ösztrogén hormonok és biszfenolok nyomnyi mennyiségének kimutatására szolgáló kémiai származékképzés optimalizálására, valamint a mintakoncentráció mértékének beállítására a kívánt érzékenység elérése és a mátrixhatás minimalizálása érdekében.

A hagyományos szennyvíztisztítási technológiák gyakran nem képesek az új típusú mikroszennyezők hatékony eltávolítására, így a tisztított lakossági szennyvíz továbbra is az egyik fő forrása a környezetbe jutó szerves mikroszennyezőknek. A felszíni vizek és ivóvízbázisok védelme érdekében egyre nagyobb hangsúlyt kap a negyedik fokozatú tisztítási technológiák alkalmazása, amelyek célja a mikroszennyezők célzott, hatékony eltávolítása. A doktori munkám részeként szerves mikroszennyezők célzott eltávolítását vizsgáltam mágnesesen elválasztható adszorbensek segítségével, amelyek a meglévő technológiai rendszerekbe integrálhatók. Két modellvegyületre koncentráltam: a poláros, glifozátra, valamint az apoláros, biszfenol A-ra. Utóbbi esetében különböző felületmódosító ágensekkel hidrofóbizáltam a magnetit részecskéket az adszorpciós hatékonyság növelése érdekében. Vizsgáltam a kísérleti körülmények, például a pH és az elektrolitok hatását, valamint az adszorbensek teljesítményét természetes eredetű felszíni és ivóvíz mintákon is.

Célkitűzés

A kutatómunkám célja olyan analitikai módszerek fejlesztése, amelyek alkalmasak környezeti mintákban, elsősorban felszíni vizekben előforduló szerves mikroszennyezők egyidejű, szelektív és érzékeny meghatározására. Az analitikai módszerfejlesztések központjában az UPLC-MS/MS alapú, multikomponens-meghatározásra alkalmas protokollok kidolgozása, valamint a mintaelőkészítés kritikus lépéseinek optimalizálása áll. Ez magában foglalja a szilárd fázisú extrakció paramétereinek finomhangolását, a mátrixhatások csökkentését, valamint az érzékenység növelését célzó származékképzési lépések fejlesztését. Kiemelt célom az ösztrogén hormonok és a biszfenolok kimutatását elősegítő derivatizálási reakciók optimalizálása, valamint az ezekhez kapcsolódó extrakciós lépések hatékonyságának növelése. A PhD munkám során célul tűztem ki továbbá egy olyan új víztisztítási technológia kidolgozását, amely hatékonyan alkalmazható szerves mikroszennyezők, köztük az endokrin rendszert károsító vegyületek két eltérő fizikai-kémiai tulajdonságú képviselője, a glifozát és a biszfenol A hatékony eltávolítására különböző víztípusokból. Ennek érdekében a kutatás egyik központi eleme a mágnesesen elválasztható adszorbensek alkalmazási lehetőségeinek vizsgálata, valamint ezek felületmódosításának optimalizálása az eltávolítási hatásfok növelése érdekében. A kutatás fontos része a kísérleti körülmények (pH, elektrolitok) adszorpciós hatékonyságra gyakorolt hatásának vizsgálata, valamint az adszorbensek regenerálhatóságának, ismételt felhasználhatóságának vizsgálata. Célom volt továbbá a laboratóriumi vizsgálatok kiterjesztése környezeti eredetű vízmintákra, az adszorbensek hatékonyságának tanulmányozása felszíni vízben és ivóvízben.

Alkalmazott módszerek

1. Analitikai módszerfejlesztések környezeti és adszorpciós minták méréséhez

UPLC-MS/MS mérések

A környezeti felmérő mérések és az adszorpciós kísérletek során meghatározandó mikroszennyezőket ACQUITY UPLC H-Class (Waters, MA, USA) ultrahatékonyságú folyadékkromatográfjal kapcsolts elektrospray ionizációs forrással működő Xevo TQS micro hármass kvadrupól tömegspektrométerrel (Waters, MA, USA) vizsgáltam. Száritógázként és függőnygázként nagy tisztaságú nitrogént (95+%, Genius XE 35 laboratóriumi nitrogén generátor, Peak Scientific, UK), ütközőgázként pedig nagy tisztaságú argont (99,997%, Messer Hungarogáz Kft.) alkalmaztam. Az adatok kiértékeléséhez a MassLynx szoftvert (4.2 SCN1017 verzió; Waters, MA, USA) használtam. A célvegyületek mennyiségi meghatározására célzott

MRM alapú tömegspektrometriás detektálást alkalmaztam. A folyadékkromatográfiás körülményeket mindig a célfeladatnak megfelelően optimáltam.

Szilárd fázisú extrakció (SPE)

A környezeti vízminták tisztításához és a célmolekulák dúsításához szilárd fázisú extrakciót (SPE, solid phase extraction) alkalmaztam. A minták tisztítását előszűrést követően (GF/A 1,6 μm , #1820-047, Whatman, majd GF/F 0,7 μm , #516-0345, VWR) automata SPE berendezéssel (Dionex AutoTrace 280; Thermo Scientific, USA) végeztem. A multikomponens mérések előkészítéséhez Strata X-CW (33 μm , 200 mg, 6 ml; Phenomenex) típusú SPE tölteteket használtam. A tölteteket előzetesen 3 ml metanollal (HPLC) kondicionáltam, majd 3 ml 0,1% v/v hangyasavat tartalmazó vízzel ekvibráltam. Ezt követően 10 ml/perc áramlási sebességgel töltöttem fel az 1000 ml vízmintát. A minták feltöltése után a tölteteket 6 ml 0,1% v/v hangyasavat tartalmazó vízzel, majd 6 ml acetonitril (HPLC) és 0,1% v/v hangyasavat tartalmazó víz 20:80% v/v arányú elegyével mostam. Ezt követően nitrogéngázzal szárítottam a vízmaradványok eltávolítása érdekében. Az eluálást 5 ml 20% v/v NH_4OH -t tartalmazó acetonitrillel végeztem. Az eluátumokat nitrogéngáz áram alatt szárazra pároltam, majd 300 μl LC-MS minőségű acetonitrilben oldottam vissza. A hormonok és biszfenolok méréséhez az acetonitriles oldatból kémiai származékképzést végeztem. A gyógyszerek, peszticidek, egyéb mikroszennyezők LC-MS/MS méréséhez a mintákhoz az adott módszerhez megfelelő mennyiségű ultratiszta vizet adtam az injektálás előtt.

Kémiai származékképzés

Az ösztrogének és biszfenolok méréséhez a szilárd fázisú extrakciót követően kémiai derivatizálást végeztem az érzékenység növelése érdekében. 100 μl visszaoldott mintához 20 μl 40 mmol/l danzil-klorid (5-(dimetilamino)naftalin-1-szulfonil-klorid acetonitriles oldat) és 80 μl 100 mmol/l nátrium-karbonát (ultratiszta vizes oldat, pH 11) oldatot adtam. Az elegyeket 65 °C-on 15 percig inkubáltam (HB1DG Dry Block Heater, OHAUS Europe GmbH, Németország). Az inkubálás után a mintákat 4 °C-on 5 percig hűtöttem, majd 40 μl toluollal folyadék-folyadék extrakciót végeztem, és 10000 fordulat/perc sebességgel centrifugáltam 5 percig (FRONTIER FC5816R; OHAUS Europe GmbH, Németország). Az így elkülönült felső, szerves fázisból 80 μl -t gyűjtöttem össze, nitrogéngáz áram alatt szárazra pároltam, majd LC-MS minőségű metanol: ultratiszta víz 50:50% v/v arányú elegyében oldottam vissza az LC-MS/MS analízishez.

Mikroszennyezők extrakciója szennyvíziszapból

A mikroszennyezők szennyvíziszapból történő méréséhez az ultrahang-segítette extrakció (UAE, ultrasound-assisted extraction), a fókuszált ultrahang-segítette extrakció (FUSE, focused ultrasound-assisted extraction), a mikrohullám-segítette extrakció (MAE, microwave-assisted extraction) és a Soxhlet extrakció hatékonyságát vizsgáltam. Egy gramm (nedves tömeg) szennyvíziszapot 50 ml-es PP Eppendorf csőbe analitikai pontossággal bemértem, majd 30 ml extraháló oldószert (metanol: ultratiszta víz 25:75% v:v) adtam hozzá. Az UAE-hez ultrahangos vízfürdőben (RS-57, Realsonic, Magyarország) 30 percig, 50 °C-on kezeltem a mintákat. A FUSE-t ultrahangos processzorral (UP400St, Hielscher, Németország) végeztem. Az ultrahang szonda végét 1 cm-re merítettem a folyadék felszíne alá és 5000 Ws (~167 J/ml) energiát közöltem a mintával. A hőmérsékleti limitet 50 °C-ra állítottam be. A MAE során az extrakciót egy mikrohullámú feltáró rendszerrel (MULTIWAVE GO Plus, Anton Paar, Ausztria) végeztem. A mintákat TFM-PTFE mikrohullámú edényekbe helyeztem és 600 W teljesítménnyel, 30 percig kezeltem. A hőmérsékleti limitet 50 °C-ra állítottam be. A Soxhlet-extrakció során egy gramm (nedves tömeg) analitikai pontossággal kimért iszapot Soxhlet-módszerrel extraháltuk 300 ml extraháló oldószert (hexán: aceton 55:45% v:v), 22 órán keresztül, 65 °C-on. A Soxhlet extraktumokat nitrogén gáz áram alatt szárazra pároltam, majd 30 ml metanol: ultratiszta víz (25:75% v:v) elegyében oldottam vissza. Minden extrakciós kísérletet három párhuzamos mintával végeztem, és kezelés/extrakció nélküli vakmintákat is készítettem. Az extrakciót követően az iszapmintákat 3780 fordulat/perc sebességgel 10 percig centrifugáltam (FRONTIER FC5816R; OHAUS Europe GmbH, Németország). Ezután 20 ml felülúszót gyűjtöttem össze, és a térfogatot 300 ml-re állítottam be. A mintákat 0,1% v/v hangyasavval savanyítottam, szűrtem, majd szilárd fázisú extrakciót végeztem.

2. Adszorpciók kísérletek

Adszorbens előállítása, jellemzése és módosítása

A glifozát eltávolítására használt magnetit nanorészecskék előállításához ko-precipitációs módszert használtam. A tisztított magnetit szuszpenzió koncentrációját 105 °C-on tömegállandóságig történő szárítást követő szárazanyag tartalom méréssel végeztem. Az előállított anyagot röntgendiffrakciós vizsgálattal (XRD) magnetitként azonosítottuk (Philips PW 1830/PW 1820 röntgendiffraktométer, reflexiós üzemmód, CuK α sugárzással, 20°-80° (2 θ) pásztázási tartomány). A részecskék átlagos átmérőjét és részecskeméret-eloszlását transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) határoztuk meg (JEM-1400 elektronmikroszkóp, JEOL Ltd., Japán). Az izoelektromos pont meghatározásához az elektrokinetika potenciál

méréseket $25 \pm 0,1$ °C-on NanoZS (Malvern, UK) készüléssel, eldobható zéta cellában (DTS 1070) végeztük.

A előállított magnetit nanorészecskék hidrofób borításához nátrium-oleát, nátrium-kolát vagy pirokatekol vizes oldatát adtam az anyaghoz 10 mmol/l nátrium-klorid jelenlétében, és a pH-t 6,5-re állítottam. A felületmódosító szerek fajlagos hozzáadott mennyiségét 0,2-2 mmol/g tartományban vizsgáltam. A magnetit szuszpenziót 5 ml-es PP Eppendorf csövekben kevertetem a hidrofóbizáló szerekkel 24 órán át 55 fordulat/perc sebességgel szobahőmérsékleten (MX-RL-Pro forgó-keverő, DLab, Kína). Ezt követően 20 percig 4500 fordulat/perc sebességgel centrifugáltam (FRONTIER FC5816R; OHAUS Europe GmbH, Németország), a hidrofóbizált magnetit részecskéket permanens NdFeB mágnes segítségével gyűjtöttem össze, ismert térfogatú felülúszót pedig elvettem. A felületi borítottság mértékét UV spektrofotometriás (oleát $\lambda_{\max} = 233$ nm, pirokatekol $\lambda_{\max} = 275$ nm), illetve cseppszűly (kolát) módszerekkel határoztam meg.

Adszorpciós/deszorpciós kísérletek

Az adszorpciós és deszorpciós kísérleteket batch elrendezésben végeztem. Az adszorpciós vizsgálatokat zárt 5 ml-es PP Eppendorf csövekben végeztem 0,5 % m/v adszorbenssel 10 mmol/l indifferens (NaCl) vagy specifikus (CaCl₂) elektrolit jelenlétében. A szilárd: folyadék arány 1:200 volt (0,01 g magnetit 2,0 ml folyadékban). A mintákat 24 órán át kevertetem 22 ± 1 °C-on 55 fordulat/perc sebességgel, 15 fok-os rotorszög állásnál (MX-RL-Pro forgó-keverő, DLab, Kína). Az adszorbenst centrifugálással (4500 rpm, 20 perc, FRONTIER FC5816R; OHAUS Europe GmbH, Németország), és permanens NdFeB mágnes segítségével választottam el a tisztított felülúszótól. A glifozát és a BPA egyensúlyi koncentrációit UPLC-MS/MS módszerrel mértem a felülúszókban.

Glifozát/AMPA meghatározása adszorpciós kísérletek során

A glifozát és az AMPA kromatográfiás elválasztása HILIC típusú analitikai oszlopon (Anionic Polar Pesticide, 5 μm ; 100 x 2,1 mm, p/n: 186009287; Waters, MA, USA) történt. Az injektált térfogat 1 μl volt, az oszlop hőmérsékletét 50 °C-ra temperáltam. A mozgó fázis ultratiszta víz + 0,9% v/v LC-MS minőségű hangyasav (A) és LC-MS minőségű acetonitril + 0,9% v/v LC-MS minőségű hangyasav (B) volt, 500 μl /perc áramlási sebességet alkalmaztam. A gradiens program a következő volt: 0-4 percig, 90% B-ről 15% B-re (2-es görbe, konvex); 4-13 perc, 15% B; 13-18,5 perc, 90% B. A GLY és az AMPA célzott analíziséhez a 168 \rightarrow 63; 150 (fragmentációs feszültségek: 15; 10 eV) és a 110 \rightarrow 63; 79 (fragmentációs feszültség: 15 eV

mindkét átmenetre) MRM átmeneteket használtam, negatív ion módban. A kapilláris feszültség 2,4 kV, a kúp feszültség 15 V, a forráshőmérsékletet 150 °C, a szárítógáz hőmérséklete 600 °C, a szárítógáz áramlása 1000 L/h volt.

Biszfenol A meghatározása adszorpciós kísérletek során

A biszfenol A (BPA) meghatározása során az analitikai oszlop Acquity UPLC BEH C18 oszlop (1,7 µm, 50 × 2,1 mm i.d., p/n: 186002350; Waters, MA, USA) volt. Az injektált térfogat 2 µl, az oszlop hőmérséklete 60 °C volt. A mozgó fázis ultratiszta vízből (A) és LC-MS tisztaságú acetonitrilből (B) állt, 400 µL/perc áramlási sebességgel, a következő gradiens program szerint: 0–3 perc, 5% B, 3–6 perc, 45% B-ről 75% B-re; és 6–8 perc, 5% B. A BPA célzott analíziséhez a 227 → 212; 133 (fragmentációs feszültségek: 18 eV; 25 eV) MRM átmeneteket használtam, negatív ion módban. Az optimalizált MS paraméterek a következők voltak: kapilláris feszültség 2,0 kV, kúp feszültség 25 V, forráshőmérséklet 150 °C, szárítógáz hőmérséklete 500 °C, szárítógáz áramlás 1000 L/h.

Eredmények

1. Analitikai módszerfejlesztések környezeti minták mérésére

Tömegspektrometriás és kromatográfiai módszerek fejlesztése

Az analitikai módszerfejlesztések eredményeként 77 szerves mikroszennyező környezeti vízmintákból történő meghatározására alkalmas nagyérzékenységű UPLC-MS/MS és mintaelőkészítési módszereket fejlesztettem, átlagosan 5 ng/L meghatározási határral.

2. Mintaelőkészítési módszerek optimalálása környezeti minták méréséhez

Szilárd fázisú extrakció (SPE)

A Strata X-CW SPE töltet (33 µm, 200 mg/ 6 ml, Phenomenex) alkalmas volt mikroszennyezők széles körének hatékony extrakciójára különböző vízmintákból, a legtöbb komponens visszanyerése 70–130% között volt. Poláros molekulák ($\log P < 1$), például metformin, guanilurea, morfin, atenolol, clothianidin és tiametoxam esetében alacsonyabb visszanyerést mértem. A poláros glifozát és AMPA extrakciójához egyik tesztelt SPE-töltet (Strata-XL-A, 100 µm, 500 mg/ 6 ml; Strata XL-AW, 100 µm, 500 mg/ 6 ml és Strata FL-PR Florisil, 170 µm, 500 mg/ 6 ml, Phenomenex) sem volt megfelelő. Ösztrogén hormonok és biszfenolok esetén a Strata X-CW mellett az Oasis HLB (30 µm, 200 mg/ 6 ml, Waters) és a Dionex SolEx C18 (40 µm, 1000 mg/ 6 ml, Thermo Scientific) is megfelelő volt; a biszfenol S esetén az Oasis

HLB ~100%-os, a Dionex SolEx C18 és a Strata X-CW csak kb. 20%-os visszanyerést biztosított.

Minta töményítés és mátrixhatás

Dúsítás nélkül a legtöbb komponensnél nem jelentkezett számottevő mátrixhatás, azonban ng/l koncentrációban a kimutatás SPE nélküli koncentrálás nélkül nem volt lehetséges. 2000× töményítés után a 52 vizsgált vegyület közül 23 esetében volt megfigyelhető jelentős (<-30% vagy >30%) mátrixhatás, míg 1000× és 500× töményítésnél csak 12, illetve 10 komponensnél. Meghatároztam az optimális töményítési mértéket, amely biztosítja a célvegyületek megfelelő kimutatási határát, miközben a mátrixhatás elfogadható marad. A legtöbb komponensnél ez legfeljebb 500–1000-szeres töményítést jelentett.

Kémiai származékképzés ösztrogén hormonok méréséhez

A danzil-kloriddal való kémiai származékképzés alkalmazásával a vizsgált komponensek érzékenysége jelentősen javult a natív molekulák negatív ion módban történő méréséhez képest. A legmagasabb jel intenzitást acetonitril oldószer, pH 11, 15 perces reakcióidő és toluol extrakció mellett értem el. Az optimalizált módszerrel a meghatározási határok (LOQ) a következőképpen változtak: Biszfenol A 0,66 µg/L-ről 0,05 µg/L-re, Biszfenol F 0,13 µg/L-ről 0,05 µg/L-re, Biszfenol S 0,05 µg/L-ről 0,01 µg/L-re, Ösztron 0,58 µg/L-ről 0,03 µg/L-re, Ösztradiol 2,53 µg/L-ről 0,06 µg/L-re, míg Etinilösztradiol 7,45 µg/L-ről 0,03 µg/L-re csökkent.

Extraktív módszerek hatékonyságának összehasonlítása szennyvíziszap extrakció során

A célvegyületek többségénél az UAE és MAE között nem mutatkozott jelentős különbség az extrakció hatékonyságában. Kizárólag a FUSE segítségével sikerült kimutatni 12 olyan vegyületet, amelyeknél a másik három technikával a mért eredmények a LOD vagy LOQ alatt maradtak. A FUSE a 20 közepesen hidrofób, míg a Soxhlet-extrakció 11 erősen hidrofób molekula esetében bizonyult leghatékonyabbnak. A FUSE összesített jel-zaj ($\Sigma S/N$) értéke volt a legmagasabb, míg a legnagyobb összes zajt a Soxhlet-extrakció során mértem ($\Sigma S/N$ sorrend: SOX > MAE > UAE > FUSE). Megállapítottam, hogy ez a módszer Soxhlet-extrakcióval összevetve a hidrofób komponensek kivonásánál is megfelelő alternatíva.

3. Analitikai módszerfejlesztések adszorpciós minták mérésére

Az adszorpciós kísérletekhez olyan UPLC-MS/MS módszereket fejlesztettem, amelyek alkalmasak a célvegyületek pontos, megbízható meghatározására különböző mátrixokból, 100 mmol/l elektrolittartalmú mintákból is. A glifozát mérésére fejlesztett LC-MS/MS módszer

lineáris tartománya 50–1000 $\mu\text{g/l}$ volt, csapvíz és felszíni víz mintákban egyaránt. A módszer LOQ értékei: 38,71 $\mu\text{g/l}$ csapvízben és 43,23 $\mu\text{g/l}$ felszíni vízben. Az ismételhetőség a csúcs alatti területre vonatkozóan három koncentrációs szinten megfelelt az RSD% <10, míg a retenciós idő esetében az RSD% <1 követelménynek. A BPA mérésére fejlesztett LC-MS/MS módszer lineáris tartománya 0,5–50 $\mu\text{g/l}$, illetve 5–500 $\mu\text{g/l}$ volt csapvíz és felszíni víz mintákban. A módszer LOQ értékei: 0,58 $\mu\text{g/l}$ csapvízben és 1,27 $\mu\text{g/l}$ felszíni vízben. Az ismételhetőség a csúcs alatti területre vonatkozóan három koncentrációs szinten megfelelt az RSD% <10, míg a retenciós idő esetében az RSD% <1 követelménynek.

4. Adszorpciós mérések

Adszorbens jellemzés és felületmódosítás

A szárazanyag-tartalom mérés alapján az előállított magnetit szuszpenzió koncentrációja 6,0048 g/100 g (61,57 g/l) volt. Az XRD mintázat alapján (a spektrumom $2\theta = 30,08^\circ, 35,49^\circ, 43,46^\circ, 57,08^\circ$ és $62,83^\circ$ reflexiók láthatók) az előállított anyagot magnetitként azonosították. A szintetizált magnetit részecskék mérete az XRD minta legintenzívebb csúcsának alapján, a Scherrer-módszerrel meghatározva 7,92 nm. A TEM felvételek alapján az előállított részecskék szférikus alakúak voltak, átlagos átmérőjük $8,22 \pm 1,75$ nm volt. A natív magnetit izoelektromos pontja (IEP) indifferens elektrolit oldatban (10 mmol/l NaCl) $8,2 \pm 0,2$ volt. A specifikus elektrolitban (10 mmol/l CaCl_2) a részecskék az IEP értéknél magasabb pH értékeken is pozitív töltésűek maradtak, ζ -potenciál értékük >20 mV.

Az adszorbeált oleát mennyiség növekedésével a magnetit nanorészecskék zéta potenciálja csökkent. A zéta potenciál megfordulásához szükséges oleát mennyisége ($\sim 0,7$ mmol/g (~ 198 mg/g)) volt. Az oleát adszorpciós izoterma kezdeti szakasza nagy affinitású, az izoterma első platójához kapcsolódó specifikus adszorbeált mennyiség $\sim 0,6$ mmol/g, (~ 170 mg/g) volt. Ca^{2+} ionok jelenlétében az izoelektromos pont (IEP) magasabb specifikus oleát mennyiségek felé tolódott (~ 1 mmol/g (~ 283 mg/g), ~ 6 molekula/nm²). A kolát adszorpció jellegzetes S-típusú izotermája gyenge kölcsönhatásokra utal a kolát és a magnetit részecskék között. Az adszorbeált kolát molekulák egy kritikus egyensúlyi koncentráció (~ 1 mmol/l, ~ 410 mg/l) fölött elősegítik a további kolát molekulák adszorpcióját. Ezen kritikus koncentráció alatt a kolát jelenléte nem befolyásolta a magnetit nanorészecskék zéta potenciálját sem. A pirokatekol-magnetit adszorpció során a látszólagos adszorbeált mennyiség jelentős időbeli növekedést mutatott. A zéta-potenciál mérések pedig jelentős negatív töltés felhalmozódására utaltak a részecskék felületén hosszabb állás után.

Glifozát adszorpciója natív magnetitre

A glifozát és az AMPA adszorpcióját natív magnetitre elsősorban a közeg pH-ja befolyásolja, mindkét vegyület esetében a savas környezet a kedvező. A Ca^{2+} ionok jelenlétében alacsony mikroszennyező koncentrációk mellett, lúgos pH értékeken magasabb kapacitásokat kaptam. A natív magnetit adszorpciós hatékonysága több mint 98% volt, legnagyobb adszorpciós kapacitása glifozátra 64 mg/g, AMPA-ra 36 mg/g pH~6-on és Ca^{2+} ionok jelenlétében. Az ATR-FTIR vizsgálatok alapján a nagy affinitású, monomolekulás adszorpció mechanizmusa felületi komplexképződés. A natív magnetit nanorészecskék glifozát eltávolítási hatékonysága ivóvízből és természetes felszíni vízből is kiváló (98–99%) volt. Az adszorbens regenerálása az alkalmazott lúgos (pH 10) kezeléssel nem volt elég hatékony, maximális deszorpciós hatékonysága az AMPA esetében mindössze ~25%, a glifozát esetében pedig ~30% volt.

Biszfenol A adszorpciója hidrofóbizált magnetitre

2,5 mg/l (0,011 mmol/l) koncentrációjú BPA oldatból az adszorpciós hatékonyság az olajsavborítottsággal nőtt egy optimális pontig, majd ezt követően az újra növekvő hidrofilitással csökkent. A legmagasabb adszorpciós hatékonyságot ($77,5 \pm 0,8 \%$) 0,6 mmol/g (169,5 mg/g) fajlagos hozzáadott oleát-mennyiségnél figyeltem meg. A legnagyobb adszorpciós kapacitás (3,59 mg/g) az oleáttal módosított felületen Ca^{2+} ionok jelenlétében volt mérhető. A kolát-módosított magnetit részecskék adszorpciós hatékonysága növekedett a natív magnetithez képest, azonban az oleát-módosított magnetittel ellentétben, egyértelmű maximum itt nem volt megfigyelhető. A kolát-módosított magnetittel 2,5 mg/l (0,011 mmol/l) koncentrációjú BPA oldatból a legnagyobb elérhető adszorpciós hatékonyság $56,4 \pm 1,7 \%$ volt 0,8 mmol/g (326,9 mg/g) fajlagos hozzáadott kolát mennyiségnél. A katekollal módosított MNP-k esetében az adszorpciós hatékonyság növekedése kevésbé volt kifejezett. A legmagasabb 17,9%-os hatékonyságot 0,5 mmol/g (55 mg/g) specifikus katekol mennyiségnél értem el. A Langmuir izoterma modell alapján számított egyensúlyi állandók (K_L) és a Freundlich izoterma modell affinitási paramétere ($1/n$) alacsony affinitásra utalnak, a módosított adszorbensek és a BPA közötti kölcsönhatások gyengék, fizikai jellegűek. Az adszorbens regenerálása hatékonyan megoldható, az oleát-módosított magnetitről a BPA 98%-os deszorpciós hatékonysággal eltávolítható. A módosított magnetit adszorbens hatékonysága ivóvízben megközelíti az ultratiszta vízben mért hatékonyságot (~73-76 %). A felszíni vízben mért hatékonyság pedig ~69-70 %-os volt. Mindkét víztípusban sikerült a határérték alá csökkenteni a BPA szennyezést még a határérték(2,5 $\mu\text{g/L}$, ill. 130 $\mu\text{g/L}$) kétszeresét tartalmazó mintákban is. Az adszorbens

újra használhatóságát tekintve ivóvízben a határérték kétszeresének megfelelő koncentrációjú BPA szennyezést három, míg a felszíni vízben két cikluson keresztül volt képes a megfelelő határérték alá csökkenteni.

Összefoglalás

Doktori kutatásom célja olyan analitikai és adszorpciós módszerek fejlesztése volt, amelyek alkalmasak szerves mikroszennyezők széles körének kimutatására valamint azok eltávolítására környezeti mintákból. Összesen 77 különböző mikroszennyező meghatározására alkalmas UPLC-MS/MS módszert fejlesztettem és validáltam, átlagosan 5 ng/L LOQ értékkel. A mikroszennyezők dúsítására szilárd fázisú extrakciós eljárásokat alkalmaztam. Meghatároztam a megfelelő érzékenységhez szükséges, de még elfogadható mátrixhatást eredményező töményítés mértékét. Az ösztrogén hormonok és biszfenolok esetében kémiai származékképzést alkalmaztam és optimalizáltam, amely nagyságrendekkel javította a kimutathatóságot. A mikroszennyezők szennyvíziszapból történő extrakciójának vizsgálatára négy különböző módszert hasonlítottam össze (UAE, MAE, FUSE, SOX). A FUSE bizonyult a leghatékonyabbnak. A FUSE eredményezte a legmagasabb jel/zaj arányt, és a hidrofób komponensek esetében is megfelelő alternatívát nyújtott a Soxhlet-extrakcióhoz képest.

Az analitikai módszerfejlesztéseket követően a kutatás másik fő iránya a mikroszennyezők eltávolítása volt mágnesesen elválasztható adszorbensekkel. A glifozát adszorpcióját natív magnetiten vizsgálva megállapítottam, hogy hatékonyságát elsősorban a pH befolyásolja: savas közegben a leghatékonyabb, lúgos környezetben a kalciumionok jelenléte fokozta a megkötődést. A natív magnetit adszorpciós hatékonysága >98%, maximális kapacitása glifozátra 64 mg/g, AMPA-ra 36 mg/g volt pH ~6-on, Ca²⁺ jelenlétében. Az adszorpció mechanizmusa felületi komplexképződés, amit ATR-FTIR vizsgálatok igazoltak. A natív magnetit glifozát-eltávolítása természetes vizekből is 98–99%-os, de regenerálhatósága nehézkes. A biszfenol A eltávolítására felületmódosított magnetiteket vizsgáltam, amelyek közül az oleáttal bevont (O-MNP) bizonyult a leghatékonyabbnak. A módosított MNP-k sorrendje: katekol < kolát < oleát. Az O-MNP legmagasabb kapacitása CaCl₂ jelenlétében 3,59 mg/g volt. A BPA adszorpció gyenge fiziszorpciós jellegű, melyet Ca²⁺ ionok okkluzív hatása segített. Természetes felszíni és ivóvízben az O-MNP hatékonyan csökkentette a BPA koncentrációját a határérték alá, regenerálhatósága pedig kedvező volt: szerves oldószeres kezeléssel >99%-ban eltávolítható volt. Az adszorbens hatékonyságát azonban csak 2–3 adszorpciós/deszorpciós ciklusig őrizte meg.

Tézisek

1. Nagyérzékenységű analitikai (tömegspektrométerrel kapcsolt ultrahatékonyaságú folyadékkromatográfiás) és mintaelőkészítési módszereket dolgoztam ki és optimaltam szerves mikroszennyezők környezetanalitikai vizsgálatához, valamint két célvegyület (glifozát és BPA) eltávolítását célzó adszorpciós kísérletek értékelésére.

1.1. Megállapítottam, hogy a 0,1% v/v hangyasav mint eluens módosító eredményezi legmagasabb jel intenzitást, elhanyagolható addukt képződéssel 77 szerves mikroszennyező egyidejű, átlagosan 5 ng/L meghatározási határral történő környezeti analízisére.

1.2. Bizonyítottam, hogy a Strata X-CW polimeralapú kevert szilárd fázisú extrakciós (SPE) töltet alkalmas különböző fizikai-kémiai tulajdonságú (pK_a és $\log P$) mikroszennyezők széles spektrumú extrakciójára különböző vízminta mátrixokból. A környezeti minták esetén a mátrixhatás növekedése miatt az 500-1000 töményítési faktor alkalmazható megbízhatóan.

1.3. Az ösztrogén hormonok és biszfenolok danzil-kloriddal történő származékképzése során a legjobb eredményt acetonitril oldószer, pH 11, 15 perces reakcióidő és toluol extrakció mellett értem el, így az EU megfigyelési lista határértékeinek megfelelő analitikai módszert fejlesztettem.

1.4. A szerves mikroszennyezők szilárd mintákból történő extrakciójára fókuszált ultrahangos extrakciós (FUSE) módszerrel értem el a legnagyobb hatékonyságot és jel/zaj viszonyt. Ez a módszer Soxhlet-extrakcióval összevetve a hidrofób komponensek kivonásánál is megfelelő alternatíva.

1.5. Az adszorpciós kísérletekhez olyan UPLC-MS/MS módszert fejlesztettem, amely az optimalizált folyadékkromatográfiás gradiens eluens program révén biztosítja a BPA megfelelő elválasztását az ionszupresszív hatású Na^+ ionoktól, így 100 mmol/l elektrolittartalom mellett is megbízható eredményt szolgáltat.

2. Poláros, vízben jól oldódó szerves mikroszennyezők (glifozát, AMPA) vizes közegből (modell elektrolit oldatokból és természetes vizekből) történő eltávolítására natív magnetit nanorészecskék alkalmazásán alapuló adszorpciós eljárást dolgoztam ki.

2.1. Bizonyítottam, hogy a glifozát és az AMPA adszorpcióját natív magnetitre elsősorban a közeg pH-ja befolyásolja, mindkét vegyület esetében a savas környezet a kedvező. A Ca^{2+}

ionok alacsony mikroszennyező koncentrációk mellett, a domináns felületi komplexképződésen túl Ca-hidak révén lúgos pH-n is fokozzák az adszorpciót.

2.2. Megállapítottam, hogy a natív magnetit adszorpciós hatékonysága több mint 98%, legnagyobb adszorpciós kapacitása glifozátra 64 mg/g, AMPA-ra 36 mg/g pH~6-on és Ca^{2+} ionok jelenlétében. A nagy affinitású, monomolekulás adszorpció mechanizmusa felületi komplexképződés, amelyet ATR-FTIR vizsgálatokkal igazoltam.

2.3. Igazoltam a natív magnetit nanorészecskék glifozát eltávolítási hatékonyságát csap- és felszíni vízből (98–99%), azonban a gyenge regenerálhatóság miatt víztechnológiai újrahasznosításuk jelen formában nem megvalósítható.

3. Hidrofób/vízben rosszul oldódó szerves mikroszennyező (biszfenol A) vizes közegből (modell elektrolit oldatokból és természetes vizekből) történő eltávolítására felületmódosított/hidrofóbizált magnetit nanorészecskék alkalmazásán alapuló adszorpciós eljárást dolgoztam ki. Ehhez kapcsolódóan az alábbi főbb megállapításokat tettem:

3.1. Az adszorpciós izotermák alapján az adszorbens felületét ellenőrzötten hidrofóbizálni lehet különböző szerkezetű szerves molekulákkal így oleáttal, koláttal és katekollal.

3.2. A BPA adszorpció mértéke a magnetit felületének hidrofóbizálását követően – 0,6 mmol/g fajlagos mennyiségű oleáttal, 0,8 mmol/g koláttal, illetve 0,5 mmol/g katekollal – a következő sorrendben nőtt: katekol (18%), kolát (56%), oleát (77%).

3.3. A módosított felületű adszorbensek és a BPA közötti kölcsönhatások gyengék, fizikai jellegűek és a legnagyobb adszorpciós kapacitás (3,59 mg/g) az oleáttal módosított felületen Ca^{2+} ionok jelenlétében volt mérhető. Az oleát-módosított magnetitről a BPA 98%-os deszorpciós hatékonysággal eltávolítható.

3.4. Az oleáttal módosított felületű magnetit alkalmazásával sikerült a BPA koncentrációját a csapvízre és a felszíni vízre vonatkozó határérték (2,5 $\mu\text{g/L}$, illetve 130 $\mu\text{g/L}$) alá csökkenteni, de víztechnológiai újrahasznosítás nem realizálható.

A doktori értekezés témájához kapcsolódó publikációk

Folyóiratcikkek

Nikoletta Kovács, Gábor Maász, Ildikó Galambos, Renáta Gerencsér-Berta, Judith Mihály, Etelka Tombác, "Hydrophobic interactions of bisphenol A with organically modified magnetite nanoparticles", *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 709 Paper: 136146 , 11 p. (2025)

IF (2025): 5.4 (Q2)

Zita Zrínyi, **Nikoletta Kovács**, Renáta Gerencsér-Berta, Ildikó Galambos, Barbara Kovács, Tamás Kucserka, István Gábor Hatvani, Anna Viktória Vancsik, László Bauer, Lili Szabó, Zoltán Szalai, Gábor Maász, Attila Csaba Kondor, "Wastewater-impacted streams within an agricultural catchment: occurrence, attenuation, and risks of organic micropollutants", *Journal of Hazardous Materials Advances* 17 Paper: 100572 , 11 p. (2025)

IF (2025): 7.7 (Q1)

Nikoletta Kovács, Gábor Maász, Ildikó Galambos, Renáta Gerencsér-Berta, Judith Mihály, Etelka Tombác, "Glyphosate/AMPA adsorption on magnetite under different conditions: The effect of pH and electrolytes", *Journal of Molecular Liquids* 393 Paper: 123674 , 9 p. (2024)

IF (2024): 5.2 (Q1)

Előadások, poszterek

Zita Zrínyi, **Nikoletta Kovács**, Renáta Gerencsér-Berta, Gábor Maász, Gábor Németh, Henrietta Hampel, Raul Vazquez, Ildikó Galambos, "Global clean water problem: deteriorating surface water quality in the light of growing human needs- monitoring of emerging contaminants in the River Tomebamba, Ecuador." : X. Soós Ernő International Scientific Conference, 2024. poszter, Konferencia helye, ideje: Zalakaros, 2024.10.17-18.

Z. Zrínyi, **N. Kovács**, R. Gerencsér-Berta, I. Galambos, B. Kovács, T. Kucserka, I. Hatvani, A. Vancsik, L. Bauer, L. Szabó, Z. Szalai, G. Maász, and Ac. Kondor, "Organic micropollutants in the lower section of River Mur and its tributaries," 40th Informal Meeting on Mass Spectrometry, 2024. poszter, Konferencia helye, ideje: Budapest, 2024.05.12-15.

K. Nikoletta, M. Gábor, G.-B. Renáta, G. Ildikó, and T. Etelka, “Hydrophobized magnetite nanoparticles for water remediation: removal of endocrine disrupting bisphenol A,” Water and wastewater treatment in the industry 2023 : IX. Soós Ernő International Scientific Conference, 2023. előadás, Konferencia helye, ideje: Zalakaros, 2023.10.19-20.

K. Nikoletta, M. Gábor, G. Ildikó, G.-B. Renáta, and E. Tombácz, “Removal of endocrine disrupting pesticide glyphosate from water by magnetic nanoparticles,” Water and wastewater treatment in the industry 2022: 8th Soós Ernő International Scientific Conference, 2022. előadás, Konferencia helye, ideje: Zalakaros, 2022.10.13.

K. Nikoletta, M. Gábor, G. Ildikó, G.-B. Renáta, and T. Etelka, “Glyphosate/AMPA adsorption on magnetite: measure the trace amounts and separate simply,” in Chemistry, Physics and Biology of Colloids and Interfaces 2022. előadás, Konferencia helye, ideje: Eger, 2022.06.06-10.

K. Nikoletta, M. Gábor, G. Ildikó, and G.-B. Renáta, “High-sensitivity analytical methods supporting the evaluation of adsorption studies,” Chemistry, Physics and Biology of Colloids and Interfaces 2022. poszter, Konferencia helye, ideje: Eger, 2022.06.06-10.

N. Kovács, G. Maász, I. Galambos, And B. R. Gerencsérné, “Signal enhancement and factors affecting sensitivity during UPLC-MS/MS analysis of micropollutant-removal efficiency,” XXV. Tavaszi Szél Konferencia 2022. előadás, Konferencia helye, ideje: Pécs, 2022.05.07.

K. Nikoletta, M. Gábor, G. Ildikó, and G.-B. Renáta, “Analysis of trace amounts of estrogenic compounds in high volume water samples by SPE-UPLC-MS/MS,” 27th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, 2021. poszter, Konferencia helye, ideje: online, 2021.11.22-23.

K. Nikoletta, M. Gábor, G. Ildikó, and G.-B. Renáta, “Determination of endocrine disrupting compounds by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry,” 10. Jubileumi Interdiszciplináris Doktorandusz Konferencia, 2021. előadás, Konferencia helye, ideje: Pécs, 2021.11.12.

K. Nikoletta, M. Gábor, G. Ildikó, and G.-B. Renáta, “Trace analysis of endocrine disrupting compounds in surface waters,” 7th Soós Ernő International Scientific Conference Water and wastewater treatment in the industry 2021, előadás, Konferencia helye, ideje: online, 2021.10.12.