



Pannon Egyetem

Körforgásos Gazdaság Egyetemi Központ Nagykanizsa
Soós Ernő Kutató-Fejlesztő Központ

Válasz Dr. Zárny Gyula opponensi bírálatára

Ezúton szeretném megköszönni az előbírálat és az opponensi bírálat elkészítését, amelyek során megfogalmazott konstruktív észrevételek jelentősen hozzájárultak a disszertáció jelenlegi formájának kialakításához. A szakmai nyelvezet tekintetében igyekeztem figyelembe venni az elővadás során tett kritikai javaslatokat, és a disszertációban már javítottam a kiemelt „analit” kifejezést. Ugyanakkor elfogadom a bírálatban tett megjegyzést, hogy nem minden esetben sikerült teljes mértékben mellőzni az idegen eredetű szakzsargont. A bírálatban szereplő további felvetésekre és kérdésekre az alábbiakban részletes válaszokat adok.

-Hogyan alakultak a módszertani vakértékek a különböző célmolekulák esetében és a közöttük fennálló különbségek értelmezhetők-e az analitikai rendszeren belüli memória effektussal? Például a biszfenol A meghatározásánál, milyen mértékű volt a nettó analitikai jel és a vakérték aránya?

A vizsgált célmolekulák többségénél a módszertani vakértékek 0-tól eltérő értékei valószínűleg nem a memóriaeffektusból, hanem a mintaelőkészítéshez használt eszközökből, pl. az SPE automatán belüli keresztzennyezésből eredtek. Környezetanalitikai méréseknél néhány módszertani vakban diklofenák, szulfametoxazol és karbamazepin hatóanyagok voltak kimutathatók, legfeljebb 0,5-1 ng/L koncentrációban. Míg a mintákban ezek általában 100-500, vagy akár 3000 ng/L koncentrációban voltak jelen. Az injekálás során vizsgált oldószer vakokban (mintaelőkészítés nélkül) azonban a vizsgált célmolekulák nem voltak kimutathatók, sem a minták futása előtt, sem pedig utána, ami nem támasztja alá memóriaeffektus jelenlétét.

Ezzel szemben az oxibenzon esetén gyakran az oldószer vakmintákban is volt jel, ezért itt a memóriaeffektus lehetősége nem zárható ki. Emellett ubikviter szennyezőként (ipari UV-stabilizátor, polimer adalékanyag) előfordulhat laboratóriumi műanyag eszközökből (pipetták, csövek, kupakok, szűrők), amelyekből kioldódva hozzájárulhatnak a háttérjelhez.

A BPA vakértékei elsősorban laboratóriumi eszközökből származó szennyezéssel magyarázhatóak. A teljesen BPA mentes műanyagok vagy speciális üveg alkalmazása költséges, ezért rutin laboratóriumi körülmények között kis mértékű kioldódás előfordulhat, ami háttérjelet eredményez. A BPA meghatározásánál például egy tisztított szennyvízmintában a BPA jel intenzitása 10860717 cps (^{13}C -etinilösztadiol belső sztenderd intenzitása 2891752



Pannon Egyetem

Körforgásos Gazdaság Egyetemi Központ Nagykanizsa
Soós Ernő Kutató-Fejlesztő Központ

cps), a módszertani vak intenzitása 1515404 cps (^{13}C -etinilösztadiol belső sztenderd intenzitása 6024467 cps), míg az oldószer vakok átlagos ($n=5$) intenzitása 752 cps (^{13}C -etinilösztadiol belső sztenderd intenzitása 0 cps). Ez azt jelenti, hogy a módszertani vak a minta jel kb. 14%-át tette ki, így a nettó a minta jel kb. 86%-a volt. Az oldószer vak jele pedig elhanyagolható, $<0,01\%$. Ebben az esetben a módszertani vak értékét a minta mért koncentrációjából levontam, a módszertani vakkal korrigált koncentrációt belső sztenderd kalibráció segítségével állapítottam meg a mátrixhatás miatt. A módszertani vak a mintával azonos mintaelőkészítésen esett át (szűrés, szilárd fázisú extrakció, bepárlás, kémiai derivatizálás). A mintaelőkészítés kritikus lépései során elkerülhetetlen volt a műanyag eszközök használata. Az oldószer vakot ezzel szemben HPLC minőségű üveg mintatartóból injektáltuk. Az oldószer vakban detektált jel (leginkább zaj) nem támasztja alá a memóriaeffektus jelenlétét.

-A különböző szerves mikroszennyezők szennyvíziszapból metanol -víz (25/75 %) vagy hexán-aceton (55-45 %) oldószerrel, 50 vagy 65 C hőmérsékleten, 30 perc vagy 22 óra időtartamú extrakciójánál tapasztalt eltérő extrakciós hatások nehezen összevethetők és értelmezhetők. A biofilmekkel borított szilárd részecskéken adszorbeálódott szerves molekulák folyadékfázisba való juttatását az ultrahangos berendezés frekvenciája és teljesítménye alapvetően befolyásolja, azaz itt a fókuszált ultrahang szerepe meghatározó lehet. Ugyanakkor a mikrohullámú sugárzás alkalmazásánál adott szerves célmolekulák degradációjával is számolnunk kell. Hogyan látja ezt a problémakört?

A Soxhlet-extrakció technikai sajátosságai indokolták az eltérő szerves oldószer és magasabb hőmérséklet alkalmazását, ezért az így kapott extrakciós hatások közvetlen összehasonlítása valóban korlátozott. Ugyanakkor a vizsgálat alkalmas volt annak értékelésére, hogy egyes hidrofób szerves mikroszennyezők esetén a hosszú idejű, oldószerigényes Soxhlet-extrakció kiváltható-e korszerű, alternatív technikákkal.

Az egyes módszerek összehasonlítása során minden esetben az adott technikára optimalizált, legmagasabb kihozatalú biztosító körülményeket vetettük össze. A célvegyületek esetleges degradációját külön nem vizsgáltuk, de szakirodalmi adatok szerint mikrohullámú extrakció során a $100\text{ }^\circ\text{C}$ feletti hőmérsékleten egyes gyógyszerhatóanyagok bontása már releváns lehet (<https://doi.org/10.1016/j.microc.2009.08.007>; <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2011.07.042>) az



Pannon Egyetem

Körforgásos Gazdaság Egyetemi Központ Nagykanizsa
Soós Ernő Kutató-Fejlesztő Központ

emelt hőmérséklet és a mikrohullámú energia hatására (<https://doi.org/10.1080/08327823.2018.1494470>). Ezért a MAE és UAE extrakciós vizsgálatok során is maximálisan 50 °C-ot alkalmaztunk, a degradáció esélyének minimalizálása érdekében. Ennek ellenére nem zárható ki, hogy a mikrohullámú extrakció esetében egyes komponensek alacsonyabb visszanyerése vagy hiánya részben bomlásra vezethető vissza. A bomlástermékek azonosítására azonban nem volt lehetőségünk.

-Mivel magyarázza, hogy a 3 eltérő vízmátrix esetében a linearitási tartomány a 12. táblázatban 0.5-500, 0.5-50 és 5-500 ug/L között változott?

A BPA adszorpciós mintákból történő mérésére alkalmas LC-MS/MS módszer linearitási tartományai: Ultratiszta vízben a linearitási tartomány 0,5-500 µg/L volt, csapvízben pedig feltehetően hasonló érhető el, azonban itt csak a 0,5-50 µg/L tartományt vizsgáltam, amit nem analitikai, hanem az adszorpciós vizsgálatok szempontjai indokoltak. Az adszorpciós előkísérletek során ultratiszta vizet használtam közegként, így ebben az esetben még széles koncentrációtartományt vizsgáltam. Csapvízben a BPA-ra vonatkozó határérték 2,5 µg/L. Az adszorpciós vizsgálatok során ennek többszörösét (előzetes terveim szerint 2-10, végül 2-3-szorosát) vizsgáltam kiindulási koncentrációként, így elegendő volt a 0,1-50 µg/L tartomány vizsgálata. Ebből 0,5-50 µg/L-re teljesült a linearitás követelménye ($R^2 \geq 0,99$). A felszíni vizekben a határérték 130 µg/L, ennek 2-3-szorosa volt a vizsgált kiindulási koncentráció, ezért szükség volt a linearitás vizsgálatára a magasabb koncentrációtartományban is. A linearitási tartomány a felszíni víz esetében 5-500 µg/L volt. A mátrixalkotók miatt az ultratiszta és a csapvízhez képest magasabb volt a kimutatási ($3xS/N$) és a meghatározási határ ($10xS/N$).

- A víztisztítási technológia fejlesztése során két klasszikus vízszennyező vegyület a GLY és a BFA vízmátrixból történő eltávolítását célozta meg a jelölt „csupasz” magnetit és hidrofóbizált magnetit alkalmazásával. A kutatási eredmények biztatóak a vízmátrixból történő hatékony eltávolítás tekintetében, de az adszorbensek várhatóan jelentős előállítási költsége miatt, potenciális felhasználási területként ezen vegyszerek gyártásánál keletkező ipari szennyvíz tisztításánál lehetne ezt a technológiát gazdaságosan alkalmazni. Hogyan ítéli meg az egy köbméter GLY vagy BFA gyárból származó ipari szennyvíz tisztítási költségét?



Pannon Egyetem

Körforgásos Gazdaság Egyetemi Központ Nagykanizsa
Soós Ernő Kutató-Fejlesztő Központ

A glifozátot tartalmazó ipari szennyvíz tisztítási költsége nagyságrendileg a következő. A kezelendő ipari szennyvíz 1 mg/L glifozát koncentrációja és <math><0,5 \mu\text{g/L}</math> célkoncentráció mellett, 50 mg/g adszorpciós kapacitást feltételezve, a szükséges adszorbens mennyisége $\sim 20 \text{ g/m}^3$. A magnetit piaci ára ($\sim 340 \text{ €/kg}$, <https://doi.org/10.3390/ma13112477>) figyelembevételével az adszorbens költsége $\sim 6,8 \text{ €/m}^3$. Extrém magas, 10 mg/L kiindulási glifozát-koncentráció esetén $\sim 200 \text{ g/m}^3$ magnetit szükséges, ami 68 €/m^3 adszorbens költséget jelent. Fontos kiemelni, hogy az 50 mg/g kapacitás a laboratóriumi körülményeken alapul, és valós ipari környezetben az adszorpciós kapacitás csökkenhet, ami akár több adszorbens használatát és így magasabb anyagköltséget eredményezhet. Ezek az értékek csak az adszorbens anyagköltségét jelentik, nem tartalmazzák a magnetoforetikus szeparációs egység beruházási és üzemeltetési költségét, az energiafelhasználást, az iszap- és hulladékkezelést, a munkaerő- és karbantartási költségeket. Megjegyzendő, hogy a fajlagos költség elvileg az adszorbens regenerálásával jelentősen csökkenthető lenne, azonban ennek megbízható, iparilag alkalmazható megoldása jelen kutatási fázisban még nem áll rendelkezésre.

A BPA-t tartalmazó ipari szennyvíz tisztítási költsége a következő. A határérték kétszerese, $260 \mu\text{g/L}$ kiindulási BPA-koncentráció és $<130 \mu\text{g/L}$ célkoncentráció esetén, 3 mg/g adszorpciós kapacitást feltételezve, a szükséges hidrofóbizált magnetit mennyisége kb. 43 g/m^3 , amelyhez $\sim 7,4 \text{ g}$ nátrium-oleát szükséges a hidrofóbizáláshoz ($\sim 170 \text{ mg/g}$). Az adszorbens és a hidrofóbizáló anyag piaci ára (magnetit $\sim 340 \text{ €/kg}$, nátrium-oleát $\sim 50 \text{ €/kg}$) alapján az anyagköltség $\sim 15 \text{ €/m}^3$. A határérték tízszerese, $1300 \mu\text{g/L}$ kiindulási BPA-koncentráció esetén a szükséges hidrofóbizált magnetit mennyisége $\sim 390 \text{ g/m}^3$, a nátrium-oleát mennyisége hozzávetőleg 66 g/m^3 , ami az anyagköltséget körülbelül 136 €/m^3 -re növeli. A hidrofóbizált magnetit regenerálható, ami az anyagigényt némileg csökkenti, de az egymást követő adszorpciós-deszorpciós ciklusokat követően a hatékonyság csökken.

Összehasonlítva a hagyományos ipari szennyvíztisztítás költségeivel ($0,5\text{-}4 \text{ €/m}^3$; <https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28583>; <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104663>), az adszorpciós magnetit alapú GLY és BPA eltávolítás költsége nagyságrendileg magasabb. Ennek megfelelően a technológia gazdaságos alkalmazása csak speciális esetekben képzelhető el, például kis térfogatú, koncentrált ipari szennyvíz kezelésére, vagy ahol a kibocsátót magas környezetvédelmi díjak terhelik. A glifozát például a hagyományos eleveniszapos



Pannon Egyetem

Körforgásos Gazdaság Egyetemi Központ Nagykanizsa
Soós Ernő Kutató-Fejlesztő Központ

rendszerekben nagy mértékben adszorbeálódik az iszap részecskéihez, különösen vas-oxid felületekhez. Emiatt biológiai lebontása lelassul. A folyamatos beérkezés miatt azonban a glifozát feldúsul az iszapban, ami korlátozza az eltávolítás hatékonyságát, és felveti a glifozáttal terhelt iszap további kezelésének és ártalmatlanításának kérdését (<https://doi.org/10.2533/chimia.2020.156>).

Fontos kérdés, hogy milyen hatással lehetnek az alkalmazott nanorészecskék a kezelt ipari szennyvizeket befogadó felszíni vizek élővilágára? Számolnunk kell-e ökotox hatásokkal?

Ha az adszorpciót követő magnetoforetikus szeparáció nem elég hatékony, a nanorészecskék kikerülhetnek a befogadó vizekbe. Bár ezek mennyisége valószínűleg nem számottevő, az ökológiai kockázat mértéke jelenleg nem ismert, ezért ezt a lehetőséget nem szabad figyelmen kívül hagyni. A szakirodalomban a nanorészecskék ökotoxikológiai kockázatai közül leggyakrabban oxidatív stresszt, reprodukciós és növekedési károsodást, genotoxicitást, valamint morfológiai elváltozásokat említenek (<https://doi.org/10.1016/j.dwt.2025.100988>; <https://doi.org/10.3390/nano11010066>). Vas-oxid nanorészecskék akut toxikus hatást fejtenek ki algákra, és felhalmozódhatnak gerinctelen szervezetekben, és a táplálékláncon keresztül a magasabb rendű fogyasztókra is hatással lehetnek (<https://doi.org/10.1039/C5EN00222B>). A vas-oxid nanorészecskék toxicitása függ a részecskék méretétől, kristályszerkezetétől, oxidációs állapotától, valamint a környezeti viszonyoktól (<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.07.030>). Maghemit (Fe_2O_3) nanorészecskékkel és glifozáttal történő együttes expozíció pedig DNS károsodást és genotoxikus hatást okozott halakban (*Poecilia reticulata*) (<https://doi.org/10.1016/j.etap.2020.103521>). Ezek alapján ipari alkalmazásuk esetén a nanorészecskék potenciális ökotoxikológiai hatásai miatt indokolt lehet környezeti kockázatuk értékelése.

Nagykanizsa, 2026.01.07.


Kovács Nikoletta