



1949

**NEHÉZFÉMEK FELHALMOZÓDÁSÁNAK MODELLEZÉSE VÍZI
ÖKOLÓGIAI RENDSZEREKBE, SZELEKTÍV SZORBENSEK
FEJLESZTÉSE FÉMIONOK MEGKÖTÉSÉRE**

Egyetemi doktori (Ph.D.) értekezés

Herman Petra

Témavezető: Dr. Fábrián István, egyetemi tanár

Debreceni Egyetem
Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács
Kémia Doktori Iskola
Debrecen, 2021.

*Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács **Kémia Doktori Iskola K/2 programja** keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.*

Nyilatkozom arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Debrecen, 2021.

.....
a jelölt aláírása

*Tanúsítom, hogy **Herman Petra** doktorjelölt **2017 - 2021** között a fent megnevezett Doktori Iskola **K/2** programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Nyilatkozom továbbá arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.*

Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 2021.

.....
a témavezető aláírása

**NEHÉZFÉMEK FELHALMOZÓDÁSÁNAK MODELLEZÉSE VÍZI
ÖKOLÓGIAI RENDSZEREKBE, SZELEKTÍV SZORBENSEK
FEJLESZTÉSE FÉMIONOK MEGKÖTÉSÉRE**

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében
a Kémia tudományágban

Írta: **Herman Petra** okleveles környezetkutató

Készült a Debreceni Egyetem Kémia Doktori Iskolája
(Koordinációs és analitikai kémia programja) keretében

Témavezető: **Prof. Dr. Fábrián István** egyetemi tanár

Az értekezés bírálói:

Dr.

Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.

tagok: Dr.

Dr.

Dr.

Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 2021.

Köszönetnyilvánítás

Mindenekelőtt szeretném köszönetemet kifejezni *Prof. Dr. Fábíán Istvánnak*, témavezetőmnek aki szakmai támogatásával, iránymutatásával és tanácsaival mindvégig segítette a munkámat.

Köszönöm *Prof. Dr. Gáspár Attila* tanszékvezető egyetemi tanárnak, hogy lehetővé tette az értekezésem elkészítését a Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéken.

Köszönettel tartozom *Dr. Baranyai Edinának*, aki által megismertem és megszerettem a műszeres és környezetanalitikai kutatás világát. Köszönöm a rengeteg segítséget az ezeken a területeken megszerzett ismereteim elsajátításában, a munkám irányításában, valamint a szakmai fejlődésem érdekében nyújtott értékes tanácsait és tapasztalatait.

Hálásan köszönöm *Dr. Kalmár Józsefnek*, hogy bevezetett az anyagtudományi kutatások területére és odaadó szakmai támogatást nyújtott doktori munkám során. Köszönöm, hogy türelemmel és bizalommal fordult felém és széleskörű szakmai tudásával, ötleteivel segítette munkámat. Személyisége kezdetektől fogva inspirál a kitartó és céltudatos kutatóvá válás útján.

Köszönetemet fejezem ki a *Környezetanalitikai Kutatócsoport* minden volt és jelenlegi tagjának, a munkám során nyújtott tanácsaikért, tapasztalataikért. Kiemelten köszönöm *Harangi Sándornak*, hogy a kutatómunkám kezdetén megtanította az elemanalitikai műszerek használatát, *Tóth Csillának* és *Sajtos Zsófiának* pedig a jó hangulatú közös hallgatói éveket.

Nagyon köszönöm *Moldován Krisztiánnak* az aerogélek szintézisében, karakterizálásában és a laboratóriumi munkámban, méréseimben nyújtott segítségét. Továbbá köszönöm az Anyagtudományi Kutatócsoport többi tagjának is, *Dr. Forgács Attilának* és *Balogh Zoltánnak* a szakmai munkám során nyújtott segítségüket és a baráti légkör megteremtését.

Köszönet illeti *Vári Judit* és *Horváth Ágnes* vegyésztechnikusokat a mindennapi laboratóriumi munkám támogatásáért.

Hálás vagyok hallgatóimnak, *Bazsó Lászlónak* és *Sós Martinnak* a kísérleti munkában nyújtott segítségükért.

Köszönetemet fejezem ki *Dr. Elek Jánosnak*, a Science Port Kft. ügyvezetőjének és vállalati szakértő témavezetőmnek az értékes szakmai tanácsaiért és támogatásáért.

Szeretném megköszönni a Debreceni Egyetem MÉK *Halbiológiai Laboratórium munkatársainak*, kiemelve *Dr. Fehér Milánt*, a többfajú tesztek kivitelezéséhez nyújtott szakértő segítségüket.

Köszönöm *Dr. Szemán-Nagy Gábornak* és *Kiss Alexandrának* az ökotoxikológiai vizsgálatok megvalósításához nyújtott segítségüket, szakmai ötleteiket.

Köszönetemet fejezem ki *Prof. Dr. Cserhádi Csabának* és *Dr. Juhász Laurának* a SEM felvételek elkészítéséért. Köszönöm az ELKH Energiatudományi

Kutatóközpont munkatársainak, *Dr. Dudás Zoltánnak* és *Dr. Len Adélnak* a SANS mérések elvégzését.

Szeretnék köszönetet mondani *Nagyné Dombi Gizella* tanszéki irodavezetőnek a mindennapi hivatalos ügyek intézésében nyújtott sok segítségéért.

Végül, de nem utolsó sorban mérhetetlen hálával tartozom családomnak, *szüleimnek* és *bátyámnak* a szüntelen, feltétel nélküli támogatásukért és szeretetükért. Köszönöm nekik, hogy minden feltételt biztosítottak a tanulmányaim elvégzéséhez, mindvégig bíztattak és minden nehézségen átsegítettek.

Az elemanalitikai mérésekhez szükséges MP-AES és ICP-OES készülékeket az Agilent Technologies Inc. (Novo-Lab Kft.) a mikrohullámú roncsoló készüléket pedig a Milestone Srl. bocsátotta rendelkezésünkre.

A kutatás a GINOP-2.3.2-15-2016-00008 projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával valósult meg. A kutatást támogatta a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal: OTKA FK-17-124571. A kutatáshoz az Emberi Erőforrások Minisztériuma ÚNKP-18-3; ÚNKP-19-3-I és ÚNKP-20-3 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programja is hozzájárult. Emellett a kutatás az Innovációs és Technológiai minisztérium Kooperatív Doktori Program Doktori Hallgatói Ösztöndíj Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs alaptól finanszírozott szakmai támogatásával készült.

Tartalomjegyzék

Az értekezésben előforduló rövidítések magyarázata	1
1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉSEK	3
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	5
2.1 Felszíni vizek szennyezése, hatása vízi ökoszisztémákra	5
2.1.1 Leggyakoribb szennyezők	5
2.1.1 Nehézfémvegyületek hatása élőlényekre.....	6
2.2 Nehézfémvegyületek hatásának ökotoxikológiai vizsgálata	9
2.2.1 Vízi indikátorszervezetek, modellrendszerek.....	9
2.2.2 Biológiai expozíciós utak	13
2.3 Nehézfémionok eltávolítása vizes közegből	14
2.4 Szorpciós technikák, szorbensek alkalmazása	16
2.5 Aerogélek tulajdonságai, szorbensként való alkalmazásuk.....	18
2.6 Elemanalitikai technikák, minta-előkészítési módszerek.....	19
3. KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK	22
3.1 Felhasznált anyagok és vegyszerek	22
3.2 Többfajú ökotoxikológiai vizsgálatok.....	23
3.2.1 Elemanalízis, analitikai módszer adaptálása	23
3.2.2 Toxikológiai modellrendszerek: általános megfontolások	26
3.2.3 Toxikológiai modellrendszerek: kísérletek élőlényekkel	27
3.2.4 Statisztikai elemzés	30
3.3 Szorbensek fejlesztése nehézfémionok eltávolítására	32
3.3.1 Szilika-zselatin aerogélek készítése.....	32
3.3.2 Aerogél karakterizálása	33
3.3.3 Szorpciós kísérletek.....	34
3.4 Remediációs vizsgálatok aerogélekkel.....	38
3.4.1 Szorpció valós környezeti körülmények között.....	38
3.4.2 <i>Paramecium caudatum</i> kultúra.....	39
3.4.3 Toxikológiai és remediációs kísérletek	39

3.4.4 Videómikroszkópia és képelemzés.....	40
3.5 Elemanalízis	41
4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK.....	42
4.1 Többfajú ökotoxikológiai vizsgálatok.....	42
4.1.1 Analitikai módszerek adaptálása	42
4.1.2 Nehézfémvegyületek dúsulása zooplankton szervezetekben	44
4.1.3 Kezelt zooplankton szervezetekkel táplált zebrahalak	45
4.1.4 A vas és a mangán bioakkumulációja és terjedése a táplálékláncban	50
4.1.5 Kezelt zooplankton szervezetekkel táplált pontyok	53
4.2 Szilika-zselatin aerogél szorbensek.....	58
4.2.1 Aerogélek jellemzése.....	58
4.2.2 Szorbens szelektivitása, meghatározó körülmények	62
4.2.3 Szorpció mechanizmusa	69
4.3 Remediációs vizsgálatok aerogélekkel.....	74
4.3.1 Aerogél szorbensek alkalmazása valós körülmények között.....	74
4.3.2 Aerogélen történő szorpció ökotoxikológiai modellrendszerben	75
5. ÖSSZEFOGLALÁS	83
6. SUMMARY.....	86
7. HIVATKOZÁSOK.....	89
8. FÜGGELÉK	103

Az értekezésben előforduló rövidítések magyarázata

AAS	atomabszorpciós spektrometria
AES	atomemissziós spektrometria
AFS	atomfluoreszcens spektrometria
ANOVA	variancia-analízis, <i>analysis of variance</i>
AVMA	<i>American Veterinary Medical Association</i>
BCF	biokoncentrációs faktor, <i>bioconcentration factor</i>
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
CMOS	<i>Complementary Metal-Oxide Semiconductor</i>
DO	oldott oxigén, <i>dissolved oxygen</i>
EDTA	etilén-diamin-tetraecetsav
ESA	<i>European Space Agency</i>
FAAS	lángatomabszorpciós spektrometria
GFAAS	grafitkemencés atomabszorpciós spektrometria
ICP-OES	induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria, <i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LDLS	lézerdiffrakciós fényszórás mérés, <i>laser diffraction light scattering</i>
MAC-EQS	<i>Maximum Acceptable Concentration-Environmental Quality Standard</i>
MCL	<i>Maximum Contaminant Level</i>
MeHg	metil higany
MeOH	metanol
MP-AES	mikrohullámú plazma atomemissziós spektrometria, <i>microwave plasma atomic emission spectrometry</i>
NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration</i>
NI	<i>National Instruments Corp.</i>
OECD	<i>Organisation for Economic Co-operation and Development</i>
PP	polipropilén
RDA	redundancia analízis, <i>redundancy analysis</i>
ROS	reaktív oxigén gyökök, <i>reactive oxygen species</i>
SANS	kisszögű neutronszerzés, <i>small angle neutron scattering</i>
SD	szórás, <i>standard deviation</i>

SE	hiba, <i>standard error</i>
SEM	pásztázó elektronmikroszkópia, <i>scanning electron microscopy</i>
SGR	fajlagos növekedési ütem, <i>specific growth rate</i>
TEOS	tetraetil-ortoszilikát
TMOS	tetrametil-ortoszilikát
TTF	trofikus átadási tényező, <i>trophic transfer factor</i>
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
WG	százalékos súlygyarapodás, <i>weight gain</i>
WHO	<i>World Health Organization</i>

1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉSEK

Az ipari termelés során környezetbe kerülő szennyezőanyagok közül a nehézfémvegyületek különösen nagy egészségügyi kockázatot jelentenek. A környezetben (talajban, vízben) kialakuló koncentrációjukhoz képest ezek bioakkumuláció révén feldúsulhatnak egyes élőlényekben. Az ipari kibocsátás a felszíni vizeket közvetlen módon veszélyezteti; azokon keresztül pedig az élővilág bármely tagjához eljuthatnak a szennyezőanyagok. A felszíni vizek minőségének vizsgálatára számos, különböző teljesítő-képességű módszer áll rendelkezésre. A vizek fizikai és kémiai jellemzői önmagukban csak korlátozott információt szolgáltatnak a közeg éppen aktuális állapotáról. A víz minőségének bioindikátorokkal való vizsgálata ezen felül lehetőséget ad a közegben uralkodó körülmények, illetve több, egyidejűleg jelenlévő szennyező komplex, élő szervezetekre gyakorolt hatásának megismerésére. Továbbá több, a tápláléklánc különböző szintjén álló szervezet bevonásával a szennyezőanyagok tápláléklánc menti terjedését, és az egyes szinteken történő akkumulálódását is nyomon követhetjük.

Kutatómunkánk során célunk volt azt vizsgálni, hogy a felszíni vizekben előforduló szennyező fémvegyületek milyen mechanizmus szerint terjednek, illetve halmozódnak fel a tápláléklánc egyes szintjein; a zooplankton szervezetektől a nyíltvízi békés halakig. Az ehhez szükséges laboratóriumi és analitikai módszerek kidolgozását követően vizsgáltuk az egyes expozíciós utak hozzájárulását a szervezetekben kialakult nehézfém koncentrációkhoz.

Ezeknek a kutatásoknak a folytatásaként módszert dolgoztunk ki egyes oldott nehézfémvegyületek vízből történő eltávolítására, ami jól alkalmazható felszíni vizek remediálására. A felszíni vizekben jelenlévő fémvegyületek eltávolítása, illetve toxikológiai vizsgálata egyaránt összetett feladat, ugyanis az eltávolítandó komponens mellett számos más, nagy koncentrációjú, interferenciát okozó szervetlen és szerves vegyület van jelen. Többféle technológia létezik fémvegyületek vízből történő kinyerésére. Ezek közül a szorpciós eljárások egyszerűségüknek és sokoldalúságuknak köszönhetően költséghatékony megoldások. A legígéretesebb szorbensek nagy felületű, porózus, szilárd anyagok, melyek hatékonysága és szelektivitása különböző funkciós csoportok beépítésével rendkívül nagy mértékre növelhető. Az aerogélek a fent említett kritériumoknak eleget tesznek, továbbá biokompatibilisek, sokoldalúan funkcionálizálhatóak, így

környezeti remediációs célra nagyon ígéretesek. Munkánk során több, a Debreceni Egyetemen előállított aerogélt vizsgáltunk.

Célunk volt olyan új analitikai és ökotoxikológiai vizsgáló módszereket kidolgozni és optimalizálni, melyek alkalmazásával a természetes vizekből történő fémion-felvétel hatékonysága ellenőrzötten és reprodukálhatóan mérhető. Továbbá olyan alacsonyrendű vízi élőlényeket tartalmazó toxikológiai tesztrendszer kifejleszteni, amely képes gyorsan és egyszerűen kis mennyiségű mintából információt szolgáltatni remediációs célra fejlesztett szorbensek hatékonyságáról, akár kvantitatív dózis-hatás összefüggés formájában is.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1 Felszíni vizek szennyezése, hatása vízi ökoszisztémákra

A felszíni vizek szennyezése évtizedek óta az egyik legfontosabb és legszélesebb körben kutatott környezeti probléma [1, 2]. A természet és a vizek egy bizonyos határig képesek tompítani a bekerülő szennyezőanyagok hatását, azonban napjainkban a környezetbe kerülő káros anyagok mennyisége sok esetben meghaladja ezek kapacitását. Az ipar és az emberiség életszínvonalának fejlődése kéz a kézben jár a környezetszennyezés növekedésével. A geológiai háttér is eredményezheti bizonyos szennyezők nagyobb koncentrációját a felszíni víztestekben, azonban a szennyezőanyagok jelentős része ma már antropogén tevékenység révén jut a vizekbe [3]. Ennek közel 50%-a különféle ipari tevékenységekhez köthető (hűtővizek, technológiai vizek, üzemek területéről elvezetett csapadékvizek), a fennmaradó részért pedig fele-fele arányban a mezőgazdasági és kommunális kezeletlen szennyvizek a felelősek [4, 5].

2.1.1 Leggyakoribb szennyezők

Vízszennyező minden anyag, amely a víz minőségében olyan változást idéz elő, ami csökkenti annak emberi fogyasztásra, használatra való alkalmasságát, vagy a benne zajló természetes életfolyamatok működésére negatív hatást gyakorol [6]. A szennyezőanyagok többsége ipari vagy mezőgazdasági vegyszerek formájában kerül a vizekbe és az élőlények számára könnyen felvehető, oldott vagy szuszpendált formában van jelen. A biológiailag lebomló anyagok az élő szervezetbe kerülve akut tüneteket okoznak, majd idővel egyszerűbb, kevésbé ártalmas anyagokká metabolizálódnak. A nem biodegradábilis anyagok viszont felhalmozódnak az élőlények szerveiben, a kiürülésük nagyon lassú folyamat, így hosszú távon fejtik ki a káros hatásukat [7, 8].

A természetes vizekbe kerülő szennyezőanyagok három fő csoportba sorolhatók. A fizikai szennyezők közé tartozik a hőszennyezés. A biológiai szennyezők a főként háztartási, élelmiszer-, és gyógyszeripari szennyvizekben előforduló vírusok, baktériumok. A kémiai szennyezők között megkülönböztetünk szerves és szervetlen szennyezőket [9]. A szerves szennyezők leggyakoribb típusai a kőolajok és származékaik, tenzidek, felületképző anyagok, festékek, fenol-vegyületek, valamint a növényvédő szerek. Közülük a peszticidek különösen veszélyesek, ugyanis a természetben hosszú ideig nem bomlanak le, illetve bizonyos vegyületek mutagén,

karcinogén vagy teratogén hatásúak [10, 11]. A szerves szennyezők legnagyobb csoportját a nehézfémionok jelentik, melyek többsége már kis koncentrációban is toxikus hatású. Veszélyességüket tovább fokozza, hogy a nem biodegradábilis szennyezők, vagyis az élő és élettelen környezetben felhalmozódnak, illetve különböző mikroorganizmusok által még toxikusabb vegyületekké is átalakulhatnak [12]. Zhou és munkatársai 2020-ban megjelent összefoglaló közleményükben az elmúlt öt évtizedből öt kontinensről származó felszíni vízminták nehézfémion-tartalmának változását és a szennyezőforrások módosulását vetették össze tizenkét nehézfémre nézve [13]. Megállapították, hogy az 1970-es, 1980-as években mért értékekhez képest napjainkra a szennyező nehézfémvegyületek mennyisége jelentősen megnőtt, valamint a szennyezés összetétele is megváltozott. Míg a '70-es években átlagban maximum 1-2 nehézfémion koncentrációja haladta meg a WHO (*World Health Organization*) és USEPA (*United States Environmental Protection Agency*) által szabott határértékeket a felszíni vizekben, addig a 2010-es évtizedre ez a szám már 10-re nőtt. Ez azt jelenti, hogy mind a vízkezelés, mind az élő szervezetekre gyakorolt hatás szempontjából sokkal összetettebb vizes közegekkel kell számolni. Az idő előrehaladtával a felszíni vizek nehézfém szennyezésének fő forrását jelentő bányászatot és elsődleges gyártási folyamatokat a másodlagos fémhulladék kibocsátása váltotta fel. A cikk konklúziója szerint a kibocsátásokra vonatkozó szigorú határértékek (1. táblázat) tartása és a szennyvizekben jelen lévő fémionok visszanyerése hatékony módja a nehézfém szennyezések kezelésének és megfékezésének.

2.1.1 Nehézfémvegyületek hatása élőlényekre

A nehézfémek többféle szempont szerint csoportosíthatók. Az élő szervezetre gyakorolt hatásuk alapján megkülönböztetünk esszenciális és toxikus nehézfémeket. Általánosságban esszenciális elemek azok, melyekre szükség van a szervezet normál működéséhez, fejlődéséhez, növekedéséhez (pl. Fe, Mn, Zn, Cr, Co, Cu). Fontos tudni azonban, hogy ha koncentrációjuk egy bizonyos határértéket átlép, akkor ezek is egészségkárosodást okozhatnak. A toxikus nehézfémek (pl. Hg, Cd, Pb, As) biológiai hatásmechanizmusára jellemző, hogy a kritikus koncentráció alatt nem befolyásolják az életfolyamatokat, afelett azonban a toxicitásuk a koncentráció emelkedésével arányosan nő [14]. Az 1. táblázat összefoglalja a természetes felszíni vizekben leggyakrabban előforduló, és az élővilág

szempontjából kockázatot jelentő nehézfémek fő forrásait; a megengedett határérték feletti, hosszú távú kitettség okozta egészségügyi hatásait; valamint a Magyarországra vonatkozó felszíni- (10/2010. (VIII. 18.) VM) és ivóvízre (201/2001. (X. 25.)), továbbá az EPA által meghatározott ivóvízre vonatkozó határértékeit (EPA 822-S-12-001).

1. táblázat: A felszíni vizekben leggyakrabban előforduló nehézfémionok antropogén forrásai, az élő szervezetre kifejtett egészségügyi hatásai és határértékeik.

Nehézfém	Források	Egészségügyi hatások	Határértékek (µg/l)		
			a)	b)	c)
higany	elektrolizáló üzemek, szilárd tüzelőanyagok égetése, cementgyártás, ipari fémek előállítása	immunyengesség, idegrendszeri károsodás, vesekárosodás	1	2	0,07
kadmium	tüzelőanyagok égetése, műtrágyák, akkumulátorok, növényvédő szerek	vese-, csontképzési szervek károsítása, csontritkulás, vérszegénység, rák	5	5	0,45 [#]
ólom	akkumulátorgyártás, csővezetékek, kerámiák, festékek	vesekárosodás, izomgyengesség, mentális zavarok	10	15*	14
króm	korrózió-, saválló ötvözetek gyártása, üveg-, műanyaggyártás	rák, magzatkárosítás, fekélyesedés	50	100	20
mangán	ércfeldolgozás, fémkohászat, vegyipari szennyvizek, bányavizek, hegesztés	központi idegrendszer károsodása	50	50**	–
vas	ércfeldolgozás, fémkohászat, vegyipari szennyvizek, bányavizek	gyomor- és bélnyálkahártya sérülése, metabolikus zavarok	200	300**	–

a) A 201/2001. (X. 25.) Korm. rendelet alapján meghatározott ivóvízre vonatkozó határértékek. b) Az EPA 822-S-12-001 (2012) alapján meghatározott MCL (*maximum contaminant level*) értékek: a szennyezőanyagok maximálisan megengedett koncentrációja ivóvízben. *TT: a koncentráció csökkentését szolgáló eljárás szükséges. ** Irányelvek. c) A 10/2010. (VIII. 18.) VM rendelet által meghatározott, Magyarország határain belül található felszíni vizekre kiterjedő maximálisan megengedett környezetminőségi határértékek (MAC-EQS). [#]Az EQS értékek a víz keménységétől függően változnak, 1. osztályra vonatkozó érték (<40 mg CaCO₃/l).

A vízi élőlények számára elengedhetetlen az egyes elemek megfelelő mennyiségű jelenléte az őket körülvevő közegben. Fontos biológiai szerepük van az élő szervezetben, ezért a hiányuk és az optimális koncentráció feletti jelenlétük egyaránt egészségügyi problémákat okoz. Az élőlények egyensúlyt

tartanak fenn; a felvétel, a raktározás és a kiválasztás paramétereit szabályozva. A különböző elemek felvehetőségét, toxicitását számos tényező befolyásolja, többek között a közeg kémiai és fizikai jellemzői (összes sótartalom, pH), az elemek speciációja, oxidációs állapota és koncentrációja, más vegyületekkel kialakuló kölcsönhatásaik, valamint az élőlények táplálkozási módja, kora, asszimilációs képessége [15, 16].

A Hg(II) az egyik leggyakrabban előforduló szennyező a nehézfémionok közül a felszíni vizekben. Nem csak környezetvédelmi, de analitikai szempontból is fontos a vizsgálata. Sokrétű redoxi-, koordinációs-, és fémorganikus kémia, illékony vegyületek képződése jellemző rá. Számos nagy nyilvánosságot kapott mérgezési eset köthető hozzá [17, 18]. Kutatásunk egyik célja vízben oldott Hg(II)-vegyületek eltávolítására használható szorbensek fejlesztése.

Az 1. táblázatban bemutatott gyakori nehézfém-szennyezők közül a vasról és a mangánról kevesebb adat áll rendelkezésünkre, mint a tipikus toxikus nehézfémekről (Hg, Pb, As, Cd) [19-22]. Mindkét elem esszenciális mikrotápanyag a vízi élőlények számára, nagy koncentrációban viszont már egészségügyi problémákat okozhatnak. A mangán nagyobb koncentrációjának való kitettség még rövidtávon is a halak szerveinek oxidatív károsodását okozhatja [23]. Marins és munkatársai 2019-ben megjelent tanulmánya szerint a Fe(III)-nak és Mn(II)-nek való hosszú távú kitettség a kifejlett zebrahalak kromoszómaszámának csökkenését és mozgásszervi elváltozásokat okozhat még a felszíni alatti vizekben előforduló koncentrációban is [24]. Altenhofen és munkatársai a MnCl₂ hatását vizsgálták kifejlett zebrahalak és zebrahal lárvák kognitív képességeire és felderítő viselkedésére. A kezelésekre hatására a kifejlett halak és a lárvák esetében is csökkent a bejárt távolság, valamint megnövekedett az idegrendszerükben az apoptotikus markerek szintje. A publikáció következtetése az, hogy a 0,1–1,5 mM Mn(II) koncentrációknak való hosszútávú kitettség mozgásszervi elváltozásokat eredményez, ami károsíthatja a dopaminerg rendszert [25].

A vas közvetlen és közvetett módon egyaránt károsíthatja a vízi élőlényeket. Vuori ajánlása alapján a vas ökotoxikológiai hatásainak megértéséhez további kutatásokra van szükség különböző trofikus szinteket képviselő élőlények bevonásával [26].

A svéd és finn felszíni vizekben az oldott vasvegyületek koncentrációja folyamatos növekedést mutat az elmúlt 10 évben [27].

Hasonlóan a mangán-vegyületek koncentrációjának növekedése is megfigyelhető a természetes vizekben [28]. Egy Magyarországot is érintő szennyezés miatt néhány évvel ezelőtt Felső-Tisza-vidéki holtmedrekben is nagy vas- és mangánkoncentrációkat mértek [29]. Az ártéri üledék felső szintjében (0–10 cm) mindkét elem koncentrációja meghaladta az átlagos geokémiai koncentrációjukat, így a holtmedreket szennyezett kategóriába sorolták [30, 31]. A magyarországi érintettség, valamint a két fémionnal kapcsolatos kevés adat miatt a Fe(III) és a Mn(II) vízi szervezetekben történő felhalmozódásának vizsgálatát tűztük ki célul.

2.2 Nehézfémvegyületek hatásának ökotoxikológiai vizsgálata

A nehézfémionok felszíni vizekben kialakult koncentrációjának mérésére különböző klasszikus és műszeres analitikai módszerek, illetve szenzorok állnak rendelkezésre [32, 33]. A koncentráció önmagában azonban még nem ad információt az olyan alapvető, élettani hatást meghatározó mutatókról, mint a biológiai hozzáférhetőség vagy a különböző komponensek szinergista és (vagy) antagonistá jellege. Zhou és munkatársai arra a következtetésre jutottak, hogy a szennyezőanyagok élő szervezetekben történő akkumulálódásának és terjedési mechanizmusának megértése érdekében az egyes szennyezők felvételének mélyebb vizsgálata szükséges [34]. Ökotoxikológiai vizsgálatok során a természetes közegek állapotát, minőségét meghatározó paramétereket élő szervezetek (bioindikátorok) bevonásával követik. Az ilyen módon meghatározott bioakkumulációs faktorok és toxikológiai hatások lehetőséget adnak a nehézfémvegyületek élő szervezetekre gyakorolt hatásának átfogó értékelésére.

2.2.1 Vízi indikátorszervezetek, modellrendszerek

Az ökotoxikológiai vizsgálatok különféle vegyületek élőlényekre gyakorolt hatásának elemzésére szolgálnak. A tesztek általában a különböző mértékben szennyezett médiumok az élőlények vitalitására, mozgékonyására és elhullására gyakorolt hatását vizsgálják, de a szennyezőanyagok dúsulásának mértéke, terjedésének útvonala is követhető így [35-37]. Azok a fajok hatékony bioindikátorok, amelyek életfunkciói adott környezeti tényezők változására fokozottan érzékenyek, így ezek kimutatására használhatók. Vízi toxikológiai vizsgálatokban leggyakrabban baktériumokat, algákat, vízibolhákat és halakat tanulmányoznak [34]. Ezek

az organizmusok különböző trofikus szinteket képviselnek a táplálékláncban és kiválóan indikálják az őket körülvevő víz minőségét.

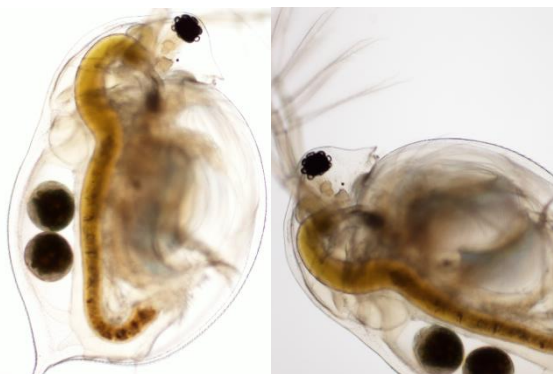
A csillós egysejtűek a vízi ökoszisztémák alapját képző élőlények. Kulcsfontosságú szerepük van a szerves anyagok lebontásában, ezáltal a tápanyagok magasabb trofikus szintekre történő átvitelében. A csillósok számos faja kifejezetten érzékenyen reagál különböző nehézfémvegyületek megjelenésére, így megfelelő indikátorai ilyen jellegű vízi szennyezéseknek [38]. Kis méretüknek, gyors szaporodásuknak és a környezeti hatások megváltozására adott gyors válaszuknak köszönhetően kiválóan alkalmazhatóak ökotoxikológiai vizsgálatokban. A csillós egysejtűek között a papucsállatkák (*Paramecium*) nemzetségébe tartozó *Paramecium caudatum* az egyik leggyakrabban alkalmazott faj nehézfémvegyületek toxicitását vizsgáló laboratóriumi kísérletekben (1. ábra) [39]. Sejtfelépítésük és sejtműködésük jól ismert [40]. A *Paramecium caudatum* szervezetek baktériumokkal táplálkoznak, jól alkalmazkodnak a laboratóriumi körülményekhez és könnyen tenyészthetők [41]. A toxikológiai tesztek tervezése során is kihasználható különös ismertetőjük a szüntelen, gyors, csillók által irányított mozgásuk. Mivel a mozgékonyaságuk arányos az életképességükkel, így ennek követése lehetőséget ad a különböző mértékű szennyezések hatásának számszerűsítésére. A *Paramecium caudatum* különböző nehézfémvegyületek iránti érzékenysége már jól dokumentált [42, 43].



1. ábra. *Paramecium caudatum* mikroszkópos felvételei 200x nagyítással

A zooplankton szervezetek közül a *Daphnia pulex* (2. ábra) az egyik legelterjedtebben alkalmazott édesvízi bioindikátor faj a toxicitás tesztelésre. Számos olyan tulajdonsága van, amelyek lehetővé teszik az egyszerű és olcsó

nevelésüket a laboratóriumokban: viszonylag kis testméret, a rövid élettartam, a rövid élettartam, a nagy termékenység és a szűznemzéssel való szaporodás [37, 44, 45].



2. ábra. *Daphnia pulex* egyedek mikroszkópos felvételei 100× nagyítással (saját felvétel)

A vízi rendszerek táplálékláncának meghatározó tagjai, mivel a fitoplanktonokat, növényeket, gombákat, baktériumokat és a különböző rothadó szerves anyagokat a nagyobb, fejlettebb élőlények által hasznosítható állati szöveté alakítják át. A halak mellett a kétéltűek lárváinak, a nagyobb halak ivadékainak is alapvető táplálékai. Az alga mellett minden vízben előforduló tápanyagot elfogyasztanak, egyfajta „vízszűrő” élőlénynek tekinthetők. Akkumulálni képesek szervezetükben a különböző szerves tápanyagokat és szennyezőket, viszont egyszerű testfelépítésüknek köszönhetően a szennyezők hatására nem szenvednek jelentős mértékű károsodást. Theegala és munkatársai sikeresen alkalmazták *Daphnia pulex* szervezeteket kísérletükben ólom(II) és az arzén(IV) toxicitásának és biológiai hozzáférhetőségének tesztelésére [46]. An és munkatársai polietilén mikroműanyag fragmensek és kereskedelmi forgalomban kapható polietilén mikroműanyag gyöngyök krónikus hatásának tesztelését végezték *Daphnia magna* szervezetekkel [47]. Ezeknek az anyagoknak a toxicitása fizikai és kémiai módszerekkel nem jellemezhető. Bebizonyították, hogy a mikroműanyag fragmenseknek kitett *Daphnia* egyedek túlélési ideje szignifikánsan kisebb volt a mikroműanyag gyöngyöknek kitett egyedeknél, továbbá a kisméretű fragmensek szignifikánsan csökkentették az algatáplálás mértékét, az egyedek testhosszát és az utódaik számát is. Kísérletük igazolta, hogy a bioindikátor szervezetek alkalmazása információt adhat azonos kémiai összetételű, de eltérő fizikai megjelenésű szennyezők élettani hatásáról.

A zebraadánió (*Danio rerio*) a vízi tápláléklánc következő szintjén található és szintén nagyon gyakran alkalmazott bioindikátor faj (3. ábra) [48, 49]. A Magyar Szabvány szerint is előírt tesztszervezet a vízminőség ellenőrzésére (MSZ: 22902-3:1990; MSZ: 21978-3:1986). Trópusi halfaj, egész évben tartható. Kis méretének, gyors szaporodásának és könnyű elérhetőségének köszönhetően nem csak toxicitási tesztekben alkalmazzák őket, hanem orvosbiológiai vizsgálatokban is gyakran előfordulnak. A címben „zebrafish” és „toxic” kifejezéseket tartalmazó publikációk száma 2003 óta folyamatos növekedést mutat, és 2018-ra elérte az egerekkel kapcsolatban megjelent cikkek számát [50].



3. ábra. Zebrahal (*Danio rerio*)

A halak szintjén a pontyokat (4. ábra) is gyakran alkalmazzák toxikológiai vizsgálatokban. OECD (*Organisation for Economic Co-operation and Development*) szabvány szerint ajánlott, jól alkalmazható ökológiai tesztszervezetek [51-53]. Előnyük, hogy mindenevő, bioturbáló halak, az aljatról is összeszedik a táplálékot, tehát gyakorlatilag a teljes víztérből táplálkoznak. A hazai édesvizekben szinte mindenhol megtalálhatók. Hátrányuk, hogy a lárvák és ivadékok csak tavasszal elérhetőek.



4. ábra. Pontyivadék (*Cyprinus carpio*)

Az egy fajt alkalmazó toxikológiai tesztek könnyen és egyszerűen kivitelezhetők laboratóriumi körülmények között, azonban nem adnak reális képet a természetes viszonyok között megvalósuló szennyezések hatásáról. Az életközösségen belüli kapcsolatokat több, a táplálékláncban egymásra épülő faj bevonásával, ún. többfajú tesztekkel modellezhetjük [54, 55]. Zhu és munkatársai egy édesvízi tápláléklánc egyszerűsített laboratóriumi modelljének (*Daphnia magna*, *Danio rerio*) alkalmazásával igazolták, hogy a TiO_2 nanorészecskék táplálék útján történő felvétele szignifikánsan nagyobb titánkoncentráció kialakulását eredményezi a zebrahalakban, mint a vízből történő felvétel [56].

2.2.2 Biológiai expozíciós utak

A toxicitási vizsgálatok során fontos figyelembe venni a lehetséges expozíciós útvonalak számát és jellegét. Vízi szervezetek esetén a teljes testfelületen át, közvetlenül az élettérből is megvalósul az oldott szennyezőanyagok felvétele. Ezek közvetlenül felszívódhatnak a külső hámrétegen keresztül, az emésztőszervrendszerben és a légzőszerven keresztül [57]. A másik jelentős expozíciós út a táplálék útján történő felvétel. A nem biodegradálódó szennyezőanyagok az élőlények szöveteiben kiindulási koncentrációjuk sokszorosára dúsulhatnak. Ez különösen fontossá teszi a többfajú toxikológiai tesztek alkalmazását. A szennyezőanyagok táplálékláncon keresztüli transzportjával határérték alatti koncentrációból kiindulva is már mérgezési tüneteket okozó több, egymást követő lépésben megvalósuló dúsulás lehetséges. Økelsrud és munkatársai norvég tavak élővilágának (*Bosmina spp.*, *Perca fluviatilis*) higany(II) és szelén(IV) tartalmát vizsgálva kimutatták mindkét elem esetén a táplálékláncon keresztüli biomagnifikációt. A higanyra vonatkozóan 4,64-es míg a szelén estében 1,29-es dúsulási faktort mértek trofikus szintenként [58].

A terepi vizsgálatok, mintavételezések önmagukban nem elegendők a különböző expozíciós utak hozzájárulásának megítéléséhez. Ennek vizsgálatához a természetes vízi környezetet modellező, laboratóriumi tesztrendszerek fejlesztése is szükséges. Számos tanulmányt közöltek tápláléklánc mentén megvalósuló nehézfém akkumulációról, azonban a többségük édesvízi ökoszisztémák terepi vizsgálatát, vagy tengeri ökoszisztémákat vett alapul [59-64]. Liu és munkatársai a nehézfém szennyezések élő szervezetekre kifejtett hatásának alaposabb megértése

érdekében javasolják azok vízből és táplálék útján történő felvételének részletes vizsgálatát [65].

Kutatócsoportunk korábban már vizsgálta Fe(III)- és a Mn(II)-vegyületek vízből történő felvételét ponty ivadékok által. A kísérlet során a halakat különböző koncentrációkban Fe(III)-mal és Mn(II)-vel kezelt vizes közegekben tartottuk. A dúsítási periódust követően a pontyokat preparáltunk és a máj, a szemek, az agy, a kopoltyúk és az izomszövet elemkoncentrációját mértük. Az alkalmazott Fe(III)- és Mn(II)-koncentrációknak nem volt hatása a halak túlélésére és növekedésére. A nagyobb Fe(III)- és Mn(II)-koncentrációt alkalmazó kezelés hatására mindkét elem koncentrációja szignifikánsan nagyobb volt a halak egyes szerveiben [57].

Mindezek alapján jelen kutatásunk során célunk volt olyan többfajú ökotoxikológiai modellrendszert létrehozni, amely alkalmas vízben oldott Fe(III)- és Mn(II)-vegyületek a tápláléklánc különböző szintjét képviselő élőlényekben történő akkumulációjának és a táplálékláncon keresztüli terjedésének vizsgálatára.

2.3 Nehézfémionok eltávolítása vizes közegből

Az ivóvízkészletek a világ népességnövekedésének, a fokozódó ipari igényeknek és a hosszú távú aszályoknak köszönhetően csökkennek [66, 67]. A túlhasználat mellett a különböző ipari forrásokból természetes vizekbe kerülő szennyezések még tovább növelik az ivóvízhiány problémáját. Így kiemelkedően fontos a szennyezett vizek kezelése, tisztítása és az azt követő újbóli használata [67].

A környezetvédelemi kutatások évtizedek óta foglalkoznak nehézfémionok vizes közegből történő eltávolítását célzó módszerek kidolgozásával. A különböző működési elveken alapuló, különböző teljesítőképességgel rendelkező módszereknek eltérő előnyei és hátrányai vannak. A legkedvezőbb eljárások azok, melyek költséghatékonyak, környezetbarátak, és nem termelnek másodlagos szennyezést. A víztisztítási módszerek legfontosabb csoportjai az elektrokémiai (elektrodialízis), a fizikokémiai (kicsapás, ioncsere, koaguláció és flokkuláció, flotálás), a fizikai (membránszűrés) és szorpciós eljárások. Az elmúlt évtizedek legújabb módszerei a víztisztítás területén a nanotechnológia alapú eljárások. Ezek mellett különböző biológiai eljárásokat (pl. eleveniszapos módszer) is széles körben alkalmaznak az ipari és városi szennyvizek kezelésére. A biológiai eljárások általában olcsóbbak, mint a fizikai és kémiai módszerek. Ezeket a

biológiailag lebomló anyagok ártalmatlanítására használják, de nehézfémionok eltávolítására általában nem alkalmasak [68].

Az elektrokémiai módszerek hatékonyak és bizonyos esetekben nélkülözhetetlen a használatuk, ennek ellenére kevésbé terjedtek el a nagy tőkebefektetés igénye és a drága villamosenergia miatt [69].

A fizikai-kémiai módszerek közé tartozó kémiai kicsapás messze a leggyakrabban alkalmazott víztisztítási eljárás, mivel egyszerű, költségkímélő és könnyen automatizálható. Az eljárás során a nehézfémionokból oldhatatlan szilárd csapadékot képeznek, ami ülepítéssel vagy szűréssel eltávolítható a vizes közegből [70]. A módszer hátránya, hogy nagy a vegyszerigénye, az eljárás során nagy mennyiségű, további kezelést igénylő iszap keletkezik, valamint nem alkalmas tetszőleges speciesz eltávolítására.

Szintén a fizikai-kémiai eljárások közé tartozik az ioncsere, melynek során a különböző fázisban (szilárd és folyadék) lévő, azonos töltésű ionok kicserélődnek. A folyamat eredményeként a nehézfémionok egy szorbens felületéhez kötődnek. Különböző tényezők, mint a pH, a jelenlévő anionok vagy a hőmérséklet befolyásolják az ionok kicserélődésének folyamatát. A módszer értékes fémionok ipari szennyvizekből történő kinyerésére és koncentrálására is alkalmas. Előnyei a szelektivitás, a költséghatékonyság, és a kevés másodlagos szennyező létrejötte [71, 72].

A környezetvédelmi szempontokat szem előtt tartva az elmúlt években egyre nagyobb figyelmet kaptak a különböző bioszorbensek. Alkalmazásuk több szempontból kedvező, ugyanis a legtöbb fizikai-kémiai eljárással szemben nem eredményeznek másodlagos környezetszennyezést, illetve természetes anyagok lévén sokkal gazdaságosabb is a használatuk. Sikeresen alkalmaztak már különböző mikroorganizmusokat, növényi részeket (rizshéj, búzakorpa, stb.), gombákat illetve nagy mennyiségben rendelkezésre álló ásványokat nehézfémionok vizes közegből történő eltávolítására [73-78].

A koagulálást és a flokkulálást szintén alkalmazzák nehézfémionok eltávolítására vizes közegből. A koaguláció során nagy töltéssel rendelkező ionok (Fe^{3+} , Al^{3+} -sók) hozzáadásával a részecskék töltéssemlegesítését, a részecskék közötti taszítóerő megszűnését érjük el. Ez a kolloid részecskék destabilizálódását okozza, melynek következtében azok nagyobb részecskékké aggregálódnak és kicsapódnak az oldatból. A flokkuláció során további vegyszerek (vízoldható, szálas, fonalas polimerek) adagolásával a

részecskék könnyen ülepíthető halmazokká való összekapcsolódását, egyfajta pelyhesítést érünk el. Ezekkel a módszerekkel a szennyvizekben lévő kolloid méretű részecskék és egyéb lebegő anyagok koncentrációját nagymértékben csökkenthetjük, azonban a nehézfém szennyezés maradéktalan eltávolítására nem alkalmas [72].

A flotálásnak több fajtája is ismert (elektroflotálás, ion-flotálás, oldott levegős flotálás), melyek közül az ion-flotálás bíztató eredményekkel szolgál a nehézfémionok eltávolítása területén [79, 80]. Az eljárás azon alapszik, hogy a szennyvízben lévő fémionokat felületaktív anyagok alkalmazásával hidrofób részecskékké alakítjuk, majd levegőbuborékok segítségével juttatjuk a folyadék felszínére, ahonnan már azok könnyen lefölközhetnek.

A modern technológiák közé sorolhatók a membránszeparációs eljárások. Számos előnyüknek köszönhetően (nagy hatékonyság, kicsi energiaigény) a víztisztításon túl az élelmiszeripar és a biotechnológiai ipar is alkalmazza. A membrán általánosan egy olyan pórusos vagy nem pórusos szelektív áteresztő réteg, amely egyébként homogén fázisok között határt képezve különböző tulajdonságok (pl.: méret) alapján szeparál kémiai részecskékhez alkalmas. A membrán teljesítőképességét különböző paraméterek befolyásolják, mint a pórusmérete vagy az összetétele [81]. Ezeknek a jellemzőknek a hangolásával nagy hatékonyságú és gazdaságos elválasztás érhető el [82]. Sokféle anyagot alkalmaznak membránként, többek között fém, kerámia és kompozit anyagokat. A legmodernebbek között találunk nanostruktúrált, reaktív, katalitikusan vagy biológiaiag módosított anyagokat is.

A víztisztítás területén több irányban is történnek fejlesztések nanorészecskék alkalmazására. Nagy kapacitású, szelektív szorbensek készíthetők nanorészecskékből [83]. Reaktív nanorészecskék alkalmazásával a szennyezők ártalmatlan termékekké alakíthatók át [84]. A mágneses nanorészecskék azért előnyösek a víztisztítás szempontjából, mert egy állandó mágnes alkalmazásával kigyűjthetők az oldatból [85].

2.4 Szorpciós technikák, szorbensek alkalmazása

A szorpciós eljárások a nehézfémvegyületekkel szennyezett vizek kezelésének egyik leghatékonyabb és leggazdaságosabb módszerei. Alapjuk egyes oldott anyagok dúsulása a szorbensnek nevezett szilárd részecskék felületén [86]. A legígéretesebb, nagy kapacitással rendelkező szorbensek nagy fajlagos felülettel, nyitott pórusos szerkezettel rendelkeznek és

funkcionalizálhatók [87]. Az iparban már több szorbenst alkalmaznak különböző fémionok eltávolítására, melyeket technológiai szorbenseknek nevezünk. Ezek közé sorolhatók a zeolitok, a kerámiák vagy az aktív szén [83, 88]. Emellett számos anyag tesztelése és fejlesztése folyik jelenleg is, a már meglévőknél költségkímélőbb, nagyobb hatékonyságú, környezetbarátabb megoldások kidolgozása érdekében. A témában megjelent legfrissebb publikációkban szereplő, ígéretes eredményeket mutató kísérleti szorbensek például a nanostruktúrált szén alapú anyagok, a különböző bioszorbensek (módosított faforgács, rákpáncél, moszatok, stb.) és az aerogélek [89-92].

Nagy hatékonyságú szelektív szorbensek létrehozásához fontos már a szintézis során figyelembe venni a célvegyület tulajdonságait és ennek megfelelően kialakítani a szorbens szerkezetét. Az egyik célravezető stratégia specifikus funkciós csoportok beépítése porózus, inert vázba (pl. szilika) [93-97]. Egy másik eredményes módszer lehet nagy teljesítményű hibrid anyagok fejlesztése természetes, a fémionok iránt nagy affinitást mutató anyagok felhasználásával (pl. zselatin, kitozán, cellulóz, alginát) [98-101]. Az elmúlt években a biodegradábilis anyagok alkalmazása a környezetvédelmi szempontok figyelembe vételével a szorbensek fejlesztése területén is előtérbe került.

Az utóbbi évtizedekben számos kutatás irányult nagy hatékonyságú és szelektív Hg(II) szorbensek fejlesztésére. Gyakran alkalmazott aktív komponensek a kitozán, a grafén és a grafén-oxid [102-109]. Több publikációban is olvashatunk olyan szorbensekről, melyeknek az alapvázát pórusos szintetikus polimerek alkotják, nagymértékben megnövelve fizikai ellenálló képességüket [110-114]. A mágneses nano- és mikrorészecskék szintén gyakran alkalmazott platformok, mivel ezek könnyen és szelektíven elválaszthatók a vizes fázistól [115-117]. Gyakran készítenek kompozit anyagokat zselatin beépítésével, ugyanis a zselatin egy olyan biokomponens, melynek köztudottan nagy az affinitása a Hg(II)-ionokhoz [98-100]. A legfrissebb tanulmányok alapján a legnagyobb szorpciós kapacitást funkcionális és hibrid pórusos grafén szorbensekkel (pl. cisztein és α -FeOOH csoportokkal funkcionális grafén és grafén-oxid) és kvantumpöttyökkel vagy grafénnel funkcionális pórusos szilika szorbensekkel érték el. Jellemzően 100–800 mg Hg(II) megkötésére képes 1 g száraz szorbens. Ezt a szorpciós kapacitást tipikusan $c_{\text{Hg(II)}} = 1,0\text{--}500 \text{ mg/l}$,

és 10–500 mg/l szorbens koncentráció alkalmazása mellett érték el. A szorpciós egyensúly beállításához általában 60 perc szükséges [108, 118-120].

Kutatócsoportunk évek óta foglalkozik különböző típusú funkcionizált és hibrid aerogélek kifejlesztésével [121-124]. Ezek az anyagok rendkívül nagy porozitású, fajlagos felületű, kis sűrűségű és kémiai ellenálló szilárd anyagok, ezért szorbensként nagyon ígéretesek. Mindezek alapján célszerű volt, hogy kutatómunkánk során aerogéleket alkalmazzunk nagyhatékonyságú szorbensként, toxikus fémionok eltávolításra.

2.5 Aerogélek tulajdonságai, szorbensként való alkalmazásuk

Az aerogélek a világ legkisebb sűrűségű szilárd anyagai, melyeknek számos, különleges fizikai tulajdonsága van. Ilyen a nagy fajlagos felület ($500-1200 \text{ m}^2/\text{g}$), a nyitott mezopórusos szerkezet, a nagy porozitás (90,0-99,8%), a rendkívül kicsi sűrűség (kb. $0,003-0,500 \text{ g/cm}^3$) és a nagyon kicsi hő- és elektromos vezetőképesség. Különböző szerkezeti anyagok alkalmazásával számtalan típusuk előállítható, így a felületi tulajdonságaik és az összetételük könnyen hangolható [125]. Az összetételüktől függetlenül három fő lépése van az aerogélek előállításának. Mindhárom lépésnek jelentős hatása van a végső termék tulajdonságaira. Az első lépés az ún. gélesítés, mely során alkogélt vagy hidrogélt állítunk elő. A következő lépés a többlépéses oldószercsere, melynek célja a szilárd szerkezet erősítése, valamint a melléktermékek és szennyeződések eltávolítása. Az utolsó lépés a szárítás, melynek eredményeként egy, az eredeti gélvázra jellemző térháló, szilárd szerkezetet kapunk a folyadék pórusokból történő eltávolításával [126, 127]. Ez különböző technikákkal valósítható meg, melyek közül a szuperkritikus szárítás őrzi meg legjobban az eredeti gél szerkezetet. A szuperkritikus szárítás során a pórusokban lévő folyadékot szuperkritikus fluidumra cseréljük, így megszűnik a folyadék-gáz határfelület, és a kapillaris erők hiánya miatt nem zsugorodik a szerkezet [127].

Az egyedülálló, előnyös tulajdonságaiknak köszönhetően változatos és széleskörű az aerogélek felhasználása. Azonban a speciális berendezések és a megfelelő szaktudás igénye, valamint a nagy előállítási költségek miatt egyelőre csak specifikus feladatokra alkalmazzák az iparban [128]. Napjainkban egyre több innovatív ötlet jelenik meg olyan technológiák fejlesztésre, mellyel az aerogélek költségkímélő és reprodukálható ipari léptékű gyártása megvalósítható. A szilika aerogélek a legjobb hőszigetelő

anyagok közé tartoznak rendkívül kicsi hővezető képességüknek köszönhetően (kb. 0,015 W/Km). Épületek hőszigetelésére is használják őket, azonban az aerogélek szigetelőként való alkalmazásának legismertebb területe a repüléstechnika. A NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) és az ESA (*European Space Agency*) több küldetése során alkalmazott aerogél hőpajzsot [129]. Alacsony dielektromos állandójuknak köszönhetően ideálisak integrált áramkörök létrehozására is [130].

Az aerogélek rendkívül nagy fajlagos felülete, nyitott pórusos szerkezete jól hangolható felületi tulajdonságaikkal kombinálva sokoldalú szorpciós lehetőségeket biztosítanak. Kiváló szorbensek lehetnek gázok, folyadékok, nehézfémionok és illékony vegyületek megkötésére. Nagyon ígéretesek a környezeti alkalmazások területén, mint például az olajszennyezés, különböző toxikus szerves vegyületek, nehézfémionok szennyvizekből való eltávolítása, vagy akár a természetes forrásokban véges mennyiségben jelenlévő, értékes fémionok visszanyerése [131-135]. A szilika, rezorcinol-formaldehid és szén aerogélek S, N, O és P tartalmú kelátképző csoportokkal funkcionálva a nehézfémionok nagy hatékonyságú szorbensei lehetnek [92, 94, 100, 133, 136, 137]. A szuperkritikus szárítással készített aerogélek nyitott mezopórusos szerkezetüknek köszönhetően általában kiváló szorpciós tulajdonságokat mutatnak [92, 133, 138].

Kutatócsoportunk az elmúlt években több, különböző biopolimer tartalmú hibrid aerogélt (pl. szilika-zselatin, szilika-kazein, szilika-hialuronsav) fejlesztett ki. Mivel bizonyos biopolimerek nagy affinitást mutatnak különböző nehézfémionok iránt, így kézenfekvő volt, hogy ezeket a hibrid aerogéleket teszteljük vízben oldott toxikus fémionok megkötésére, többek között a célkitűzésünkben megfogalmazott Hg(II)-ionok eltávolítására.

2.6 Elemanalitikai technikák, minta-előkészítési módszerek

A megfelelő minta-előkészítési módszer(ek) kiválasztását több tényező határozza meg: a minta mátrixa, a szükséges dúsítási faktor, illetve az, hogy a mérési módszer milyen mennyiségű, halmazállapotú minta elemzésére alkalmas és milyen teljesítőképességgel rendelkezik. A környezetanalitikai vizsgálatok során a minta-előkészítési módszerek helyes megválasztása rendkívüli jelentőségű, ugyanis a mérési hibák több, mint 90%-a az analitikai folyamat ezen lépéséből származik. A helyes minta-előkészítés biztosítja, hogy sem pozitív sem negatív hibával nem terheljük a

minták kvantitatív analízisét (szennyeződések, mintaveszteség) [139]. A környezeti minták elemtartalmának meghatározására leggyakrabban alkalmazott műszeres technikák oldat formájú minták elemzését teszik lehetővé. Amennyiben szilárd mintákból indulunk ki, olyan roncsolási folyamatot kell alkalmaznunk, melynek során a szerves mintamátrix oxidálásával oldatot kapunk. A biológiai minták jellemzője, hogy nagy szerves anyag tartalom mellett meglehetősen kis koncentrációban tartalmazzák a meghatározandó elemeket. Ilyen mintáknál rendkívüli jelentősége van annak, hogy a minta-előkészítés helyes legyen, mert egyes nyomelemeknek a még optimális tartományba eső és tüneteket nem okozó koncentrációja, valamint a már mérgezést okozó dózisa között kicsi a különbség [139, 140].

A minta-előkészítés több lehetséges lépése (szűrés, oldatba vitel, kioldás, dúsítás, tisztítás, származékképzés) közül az anyagveszteség elkerülése érdekében csak a legszükségesebbeket célszerű elvégezni. A szilárd biológiai minták előkészítésére leggyakrabban száraz hamvasztással vagy nedves roncsolással történik. Utóbbi megvalósulhat atmoszférikus nyomáson nyílt rendszerben; vagy teflonbombák alkalmazásával zárt térben. Az említett módszerek közül a legköltséghatékonyabb az atmoszférikus nedves roncsolás, mivel nincs különleges műszerigénye, hátránya viszont, hogy időigényes, állandó figyelmet kíván és a keletkező savgőzök a légtérbe kerülnek. Mindezeket a hátrányokat kiküszöböli a mikrohullámmal elősegített, zárt térben megvalósított nedves roncsolás. Az ilyen módon, zárt térben kialakuló nagy nyomásnak és hőmérsékletnek (akár 100 bar és 200 °C) köszönhetően jelentősen csökken a roncsolás időigénye és kevesebb vegyszerre van szükség. Továbbá a mérgező savgőzök nem jutnak ki a légtérbe, és egy nyomás- és hőmérsékletérzékelő szenzor segítségével a teljes roncsolási folyamat alatt precízen nyomon követhető ezeknek a paramétereknek a változása. A módszer hátránya a műszer nagy beruházási igénye [141].

Oldat fázisú minták fémion koncentrációjának meghatározásához atomabszorpciós (AAS), atomemissziós (AES) és atomfluoreszcenciás (AFS) elven működő műszerek egyaránt alkalmasak. Ezek az elemanalitika módszerek alkotják az atomspektrometria három fő ágát. A megfelelő technika kiválasztásához figyelembe kell vennünk a meghatározandó elemek minőségét és a mintában előforduló koncentrációját, a rendelkezésünkre álló

minta mennyiségét, az adott módszer kimutatási határát, valamint a mérési módszer költséghatékonyágát is [142].

Az atomfluoreszcencia spektrometriás berendezések valamint az atomabszorpciós elven működő lángatomabszorpciós- (FAAS), illetve grafitkemencés atomabszorpciós spektrométerek (GFAAS) alapvetően monoelemes meghatározást tesznek lehetővé, vagyis egy mintából egyszerre egyetlen elem koncentrációja mérhető [142, 143]. Nagyszámú, összetett mátrixú minta fémion koncentrációjának meghatározására a multielemes technikák a legalkalmasabbak. Az ICP-OES (induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria, *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*) technika érzékenységének köszönhetően napjaink egyik legszélesebb körben elterjedt nyomelemanalitikai módszere. Egyfajta referencia módszerré vált a környezeti minták fémion tartalmának meghatározására robosztussága, gyorsasága, érzékenysége és alacsony kimutatási határai miatt [144-146]. A kb. 10 000 K-es hőmérsékletű emissziós forrásnak köszönhetően a nehezen gerjeszthető elemek meghatározása sem jelent problémát, hátránya viszont, hogy a folyamatos gázellátás jelentős üzemeltetési költségeket eredményez.

Az MP-AES (mikrohullámú plazma atomemissziós spektrometria, *microwave plasma atomic emission spectrometry*) technika az atomspektroszkópia területén az elmúlt évtized egyik legjelentősebb újítása. A készülékben egy mágneseesen gerjesztett mikrohullámú plazmaforrást található, ami egy kb. 6000 K-es hőmérsékletű ionforrást eredményez. Kimutatási határa alapján a FAAS és az ICP-OES technika között helyezkedik el, kb. egy nagyságrenddel marad el az utóbbiétól, bizonyos elemekre nézve azonban érzékenyebb (alkálifémek). Továbbá a készülék nagy előnye, hogy gyúlékony és drága gázok helyett nitrogént használ plazmagázként, melyet sűrített levegőből állít elő egy nitrogéngenerátor segítségével, így jelentősen csökkenti az üzemeltetési költségeket. Széles körben alkalmazzák különböző környezeti-, élelmiszerminták analíziséhez [147-149].

3. KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK

3.1 Felhasznált anyagok és vegyszerek

Elemanalitikai vizsgálatokhoz a minta-előkészítéstől kezdődően analitikai tisztaságú vegyszereket alkalmaztunk. A folyékony reagenseket (65 m/m% HNO₃, 30 m/m% H₂O₂) a Mercktől szereztük be, a szintén analitikai tisztaságú szilárd FeCl₃- és MnCl₂-sók pedig a Spektrum 3D-től származnak. Az analitikai lépések hitelesítéséhez fekete tőkehal izomból (*Pollachius virens*) készült ERM[®]-BB422 referenciaanyagot alkalmaztunk. Az elemanalitikai mérésekhez szükséges kalibráló oldatokat 1000 mg/l Merck ICP IV standard oldatból hígítottuk. Az 1000 mg/l HgCl₂ monoelemes standard oldatot a Scharlautól szereztük be. Az oldatok elkészítéséhez, a minták roncsolásához és hígításához minden esetben ioncserélt és ultraszűrt vizet ($\rho = 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, Milli-Q, Millipore) használtunk. A tömegméréseket Precisa 360 ES típusi analitikai mérlegen végeztük.

Az aerogélek előállításához és a szorpciós kísérletekben alkalmazott szilárd ((NH₄)₂CO₃, HgCl₂, K₂Cr₂O₇, Cu(NO₃)₂×3 H₂O, Cd(NO₃)₂×4 H₂O, Co(NO₃)₂×6 H₂O, Pb(NO₃)₂, AgNO₃, Ni(NO₃)₂×6 H₂O, Zn(CH₃COO)₂×2 H₂O, FeCl₃×6 H₂O, NaCl, EDTA, NaOH) és folyékony vegyszerek (HNO₃, H₂O₂, HF, NH₃, CH₃OH, aceton (C₃H₆O)) mindegyike reagens minőségű (Sigma-Aldrich). Felhasználásukat megelőzően további tisztítást nem alkalmaztunk. A tetrametil-ortoszilikát (TMOS) Fluka gyártmányú volt. A hibrid aerogélek előállításához Dr. Oetker márkájú, A típusú háztartási zselatint használtunk a termék garantált minősége miatt. A szuperkritikus CO₂ előállításához 99,5+%-os tisztaságú gázt használtunk (Linde).

A pH-mérésekhez Metrohm 888 Titrandó típusú, *double-junction* (6.0255.100) elektróddal felszerelt automata titrátort használtunk. A *double-junction* elektród kiegészítő sóhídja KNO₃ oldattal volt feltöltve. A kívánt pH-értékek beállítását megfelelő mennyiségű HNO₃ vagy NaOH hozzáadásával értük el. Mivel a nehézfémionok többsége hajlamos klorid-csapadékok vagy komplexek képzésére, sósav és a hagyományos KCl elektrolitot tartalmazó elektródok alkalmazását kerültük kísérleteink során.

Az összes elemanalitikai célra alkalmazott üvegeszközt használat előtt 24 órára 1:5 arányú salétromsav és ioncserélt víz elegyébe áztattuk, majd ioncserélt vízzel alaposan átöblítettük és szárítószekrényben szárítottuk.

3.2 Többfajú ökotoxikológiai vizsgálatok

Mind az élőlények nevelésére, kezelésére szánt laboratóriumi modellrendszer, mind a minta-előkészítési és mérési technikák esetén kulcsfontosságú, hogy az élőlényekkel folytatott kísérletek megkezdése előtt már jól megtervezett, optimális körülményeket, reprodukálható mérést biztosító, rendszerek/módszerek álljanak rendelkezésünkre. Ezek kidolgozásával elkerülhetőek a nem megfelelő tartási körülményekből vagy az analitikai bizonytalanságokból adódó szisztematikus hibák. A környezetanalitikai vizsgálatok során az élő szervezetek diverzitása miatt célszerű nagy egyedszámmal és több ismétlésben dolgozni.

3.2.1 Elemanalízis, analitikai módszer adaptálása

Az analitikai lépések hitelesítéséhez fekete tőkehal izomból (*Pollachius virens*) készült referenciaanyagot (ERM[®]-BB422) alkalmaztunk. Ez a vizsgálati mintákhoz hasonló mintamátrixból áll és a tanúsítványában feltüntetett koncentrációban tartalmazza az egyes mikro- és makroelemeket. Két, a laboratóriumunkban hozzáférhető roncsolási módszert hasonlítottunk össze; a nyílt rendszerben, atmoszférikus nyomáson történő nedves roncsolást, illetve a mikrohullámmal elősegített, zárt, nyomás- és hőmérsékletálló műanyag köpenyes bombában megvalósuló roncsolást. Az elemanalitikai módszerek terén szintén két, a tanszékünkön hozzáférhető műszer teljesítőképességét hasonlítottuk össze. Az egyik a már széles körben elterjedt induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrométer. A másik a költséghatékonyabb mikrohullámú plazma atomemissziós spektrométer, ami 2011-ben jelent meg kereskedelmi forgalomban.

Az atmoszférikus nedves roncsolás során $0,500 \pm 0,003$ g referenciaanyagot mértünk analitikai mérlegen speciálisan előkezelt főzőpoharakba. A mintákhoz egyenként 6,0 ml cc. HNO₃-at, 1,0 ml ioncserélt vizet és 1,0 ml 30 m/m% H₂O₂-t adtunk, majd főzőlapon 80 °C-on 4 órán át melegítettük nyitott főzőpohárban. Végül ioncserélt vízzel 10 ml-re töltöttük fel a mintákat térfogatkalibrált kémcsövekben.

A mikrohullámmal elősegített minta-előkészítést EthosUp (Milestone) típusú roncsoló készülékkel végeztük. $0,500 \pm 0,002$ g referenciaanyagot mértünk nyomásálló teflon edényekbe, majd 4,0 ml cc. HNO₃-at és 1,0 ml 30 m/m% H₂O₂-t adtunk hozzá. A készülék szoftvere több száz gyárilag beállított roncsolási programot tárol, köztük az EPA által ajánlott módszereket. Közülük a speciálisan halszövetek előkészítésére javasolt

programot alkalmaztuk. Ennek során a készülék 15 perc alatt fűti fel a mintákat 200 °C-ra, majd 15 percen keresztül tartja ezen a hőmérsékletet és max. 90 bar nyomást. A roncsolást követően háromszor ioncserélt vízzel 10 ml-re egészítettük ki a mintákat.

Az elroncsolt minták elemtartalmát Agilent MP-AES 4200 típusú mikrohullámú atomemissziós spektrométerrel és Agilent Technologies ICP-OES SVDV 5100 típusú induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrométerrel határoztuk meg. A mérések során automata mintaadagolót (Agilent SPS4) és Meinhard® típusú porlasztót alkalmaztunk. A minták elemtartalmának meghatározásához összehasonlító oldatsorozatot (standardokat) alkalmaztunk. Ezek tagjait 1000 mg/l standard oldatból hígítottuk. Minden elem emisszióját legalább három hullámhosszon mértük, majd a kapott spektrum alakja, a kalibráló görbe illeszkedése és a jel/zaj viszony alapján választottuk ki a mérések elvégzéséhez legalkalmasabb hullámhosszt. Ezek az alábbiak voltak a két készülék esetén (2. táblázat).

2. táblázat: Az alkalmazott emissziós hullámhosszak

	ICP-OES	MP-AES
Ca	315,887 nm	445,478 nm
Mg	279,552 nm	383,829 nm
Na	589,592 nm	589,592 nm
K	766,491 nm	769,897 nm
Cu	324,754 nm	324,754 nm
Fe	234,350 nm	371,993 nm
Mn	257,610 nm	403,076 nm
Zn	202,548 nm	213,857 nm

Az emissziós intenzitás értékeket a standard oldatok koncentrációjának függvényében ábrázolva mérőgörbéket szerkesztettünk. Az ICP-OES készülék esetén a 3. táblázatban feltüntetett beállításokat alkalmaztuk.

3. táblázat: ICP-OES készülék mérési paramétere

ismétlések száma	3
pumpa sebessége	12 rpm
mintaadagolás	manuális
felszívási idő	15 s
stabilizációs idő	10 s
megfigyelési mód	SVDV
kiolvasási idő	5 s
RF teljesítmény	1,20 kW
porlasztógáz áramlási sebessége	0,70 l/min
plazmagáz áramlási sebessége	12,0 l/min
megfigyelési magasság	8 mm

Az MP-AES készülék esetén kevesebb paraméter beállítására van lehetőség, ugyanis az alacsonyabb hőmérsékletű nitrogén plazma csak szűkebb tartományban biztosít stabilitást. Emiatt a paraméterek egy részének nem változtatható, hanem gyárilag beállított értéke van. A mérések során a perisztaltikus pumpa sebessége 15 rpm volt, a stabilizációs idő pedig 10 s. Minden mintából három ismételt mérést végeztünk. Az alkalmazott kiolvasási időket és porlasztógáz nyomásokat a 4. táblázat foglalja össze.

4. táblázat: MP-AES készülék esetén alkalmazott kiolvasási idők és porlasztógáz nyomások

	Kiolvasási idő (s)	Porlasztógáz nyomás (kPa)
Fe	3	120
Mn	3	240
Cu	1	240
Zn	5	140
K	1	240
Ca	1	120
Mg	1	240
Na	1	100

Az eredmények statisztikai értékeléséhez az SpSS[®] Statistics v.22.0 (IBM[®], USA) szoftvert használtuk. A két minta-előkészítési és két elemanalitikai módszer eredményeinek összehasonlítását kétutas ANOVA-

val végeztük. A homogenitást Levene teszttel, míg a szignifikáns különbségeket Tukey teszttel vizsgáltuk [150] [151].

3.2.2 Toxikológiai modellrendszerek: általános megfontolások

Zooplankton szervezetek és halak laboratóriumi körülmények közötti tartásához, szaporításához és kezeléséhez modellrendszert dolgoztunk ki, a természetes körülmények reprezentálását és az élő szervezetek szükségleteit szem előtt tartva. Bioindikátor szervezetekkel végzett toxikológiai tesztek során kiemelkedően fontos az élőlények számára ideális körülmények biztosítása laboratóriumi körülmények között is, azért, hogy a nem megfelelő tartási feltételek okozta csökkent életfunkciók ne hamisítsák meg a kísérleti eredményeket.

Az élőlények kezelése/tartása és a velük végzett kísérleti eljárások az Európai Parlament 2010/63/EU és a tudományos célokra alkalmazott állatok védelméről szóló (2010/63/EU, *Official Journal of the European Union*. L276/33. 20.10.2010.) irányelvek alapján valósultak meg.

Az élőlények tartására és kezelésére alkalmazott vizes közegben azonos körülményeket állítottunk be és rendszeresen ellenőriztük a legfontosabb paramétereket. A vizes közegek fő paraméterei között nem volt szignifikáns különbség ($p > 0,05$), így azok a kezelésekre nem voltak hatással. A víz oldott oxigénkoncentrációját, hőmérsékletét és pH-ját naponta ellenőriztük Hach Lange HQ30D típusú digitális mérőműszer segítségével. Az ammónium-, a nitrit- és nitrátionok koncentrációját hetente ellenőriztük a vonatkozó EPA módszerek alkalmazásával (NH₃-N: USEPA Nessler Method, NO₂⁻-N: USEPA Diazotization Method, NO₃⁻-N: Cadmium Reduction Method) Hach Lange DR3900 típusú spektrofotométerrel.

A kísérleti periódus alatt az alábbi átlagos vízminőségi paraméterek voltak jellemzők:

- DO (oldott oxigén, *dissolved oxygen*): $7,55 \pm 0,34$ mg/l
- Vízhőmérséklet: $22,65 \pm 0,91$ °C
- pH: $7,61 \pm 0,09$
- NH₄⁺: $0,18 \pm 0,07$ mg/l
- NO₂⁻: $0,07 \pm 0,11$ mg/l
- NO₃⁻: $12,6 \pm 6,1$ mg/l

3.2.3 Toxikológiai modellrendszerek: kísérletek élőlényekkel

A vas és mangán különböző kémiai formáinak akkumulálódását elsőként zooplankton szervezetekben (*Daphnia pulex*) vizsgáltuk. A *Daphnia pulex* egyedeket egy helyi tóból gyűjtöttük majd laboratóriumban számukra ideális körülményeket biztosító modellrendszerben tartottuk és kezeltük (5. ábra).



5. ábra. A *Daphnia pulex* egyedek kezelésére szolgáló modellrendszer (saját fotó)

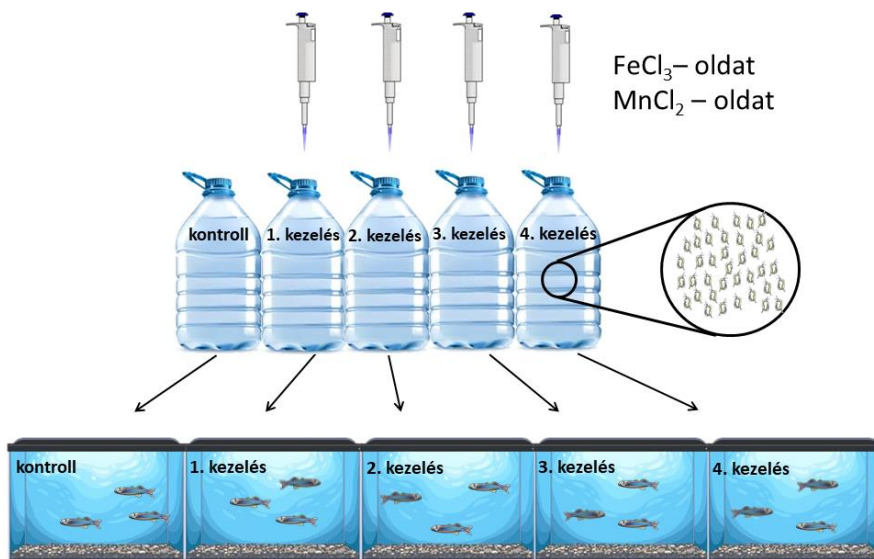
Tizenöt darab 1 literes műanyag tartályt csapvízzel töltöttünk fel. A csapvízben mérhető kationok mennyisége az ICP-OES mérés alapján: Cu: 7,0 µg/l, Fe: 5,0 µg/l, K: 2,70 mg/l, Mg: 16,1 mg/l, Mn: 2,0 µg/l, Na: 31,6 mg/l, Sr: 0,40 mg/l és Zn: 41 µg/l.

A víz hőmérsékletét 22 °C-on tartottuk és 16-8 órás periódusú (fénysötét) megvilágítást és folyamatos levegőztetést biztosítottunk a rendszerben. A sorszámozott kezelésekből alkalmazott fémion koncentrációk a következők voltak. Kontroll: csapvíz, elem kiegészítés nélkül; 1: 5,70 mg/l Fe(III) és 2,90 mg/l Mn(II); 2: 5,70 mg/l Fe(III) és 6,25 mg/l Mn(II); 3: 15,0 mg/l Fe(III) és 2,90 mg/l Mn(II); 4: 15,0 mg/l Fe(III) és 6,25 mg/l Mn(II). A könnyebb átláthatóság érdekében a kezeléseket az Eredmények és Értékelésük részben táblázat formájában is bemutatjuk (6. táblázat). Minden kezelést 3 ismétlésben állítottunk be (N=3), és azokat véletlenszerűen rendeztük el. A paraméterek beállítását követően 100 db *Daphniát* helyeztünk a 15 tartály mindegyikébe és 24 órán hagytuk őket a különböző koncentrációban fémvegyületeket tartalmazó vizekben (dúsítási periódus) [54, 56].

A kezeléseket Fe(III) és Mn(II) koncentrációinak beállításához szilárd FeCl₃ és MnCl₂ sókból készített törzsoldatokat alkalmaztunk. A dúsítási periódust követően 150 µm pórusméretű planktonhálón szűrtük és ioncserélt

vízzel öblítettük le az egyedeket a testfelületen maradt kezelt víz eltávolítása érdekében.

A kezelt zooplankton szervezetek elemanalitikai mérése bizonyította a fémvegyületek nagymértékű dúsulását bennük (lásd 4.1.2 fejezet). A kísérletek következő lépése a többfajú tesztek megvalósítása volt. A fent leírt eljárás alapján kezelt *Daphnia pulex* egyedeket zebrahalakkal (*Danio rerio*) etettük fel egy 14 napos kísérlet során (6. ábra).



6. ábra. A többfajú kísérletek illusztrációja

A 60 napos zebrahal ivadékokat a Debreceni Egyetem Mezőgazdasági-, Élelmiszertudományi- és Környezetgazdálkodási Kar, Állattenyésztési Tanszékének Halbiológiai laboratóriumából szereztük be. Az etetési kísérlet előtt 48 órás akklimatizálódási periódust biztosítottunk számukra 25 °C vízhőmérsékleten. A kezeléseket 40 literes, négyzetes, üveg akváriumokban hajtottuk végre, három ismétlésben, véletlenszerűen elrendezve. Az akváriumok mindegyikébe 10-10 zebrahalat helyeztünk (5 nőstény és 5 hím). A halak kiindulási egyedi nedves tömege $0,260 \pm 0,035$ g volt. Az 1-1 akváriumban lévő halak tömegének homogén eloszlását ANOVA-val teszteltük, ami alapján nem volt szignifikáns különbség ($p > 0,05$) köztük. Az akváriumokat csapvízzel töltöttük fel és folyamatos levegőztetés alkalmazásával 100% oxigén telítettséget tartottunk a 14 napos kísérlet teljes időtartama alatt. 16-8 órás periódusú (fény-sötét) megvilágítást

alkalmaztunk. Mindegyik akvárium egyedi szűréssel volt ellátva, amit a levegőztetéshez hasonlóan csővezetékes szűrő berendezések végeztek.

A zebrahalak számára minden nap 0,6 g nedves testtömegű *Daphnia pulex*et kezeltünk az előző kísérletben bemutatott vas- és mangánkoncentráció alkalmazásával (öt kezelés). A halakból is öt különböző kísérleti állományt hoztunk létre, melyeket a megfelelően kezelt *Daphniákkal* etettünk (5. állomány: kontroll). A 14 napos dúsítási periódus alatt a táplálékul szolgáló *Daphnia pulex* egyedek fémvegyületekkel történő kezelését naponta ismételtük. Így a zebrahalak minden reggel ugyanabban az időpontban frissen kezelt zooplankton szervezeteket kaptak, kiegészítő táplálék alkalmazása nélkül. A táplálékul szolgáló *Daphniák* mennyiségét a halak testtömegéhez igazítottuk. Naponta 50%-os vízcserét végeztünk (a kezdetivel megegyező összetételű csapvízzel) és ellenőriztük a halak életképességét, esetleges elhullását.

A 14 napos dúsítási periódust követően a halakat halháló segítségével összegyűjtöttük és ioncserélt vízzel öblítettük. Az életük kioltása az AVMA által javasolt fizikai eljárásokkal történt (AVMA *Guidelines on Euthanasia for fish reported by the American Veterinary Medical Association*). Ezt követően lemértük az egyedi nedves testtömegüket analitikai mérlegen, majd a feldolgozásuk megkezdéséig lefagyasztottuk a mintákat.

Többfajú teszteket végeztünk pontyivadékokkal is. Ezek a halak nagyobb méretük miatt már szervenként preparálhatók, így az egyes elemek dúsulása szervenként analizálható. A pontyokkal végzett kísérleteket a zebrahalak esetében alkalmazott kezelési eljárással megegyező módon végeztük. Az egyetlen különbség az volt, hogy a $4,60 \pm 0,05$ g kiindulási testtömegű ponty ivadékok számára naponta 4,8 g nedves testtömegű *Daphnia* szolgált táplálékul. A dúsítási periódus végén a pontyok egyedi nedves testtömegének mérését követően három egyedet választottunk ki minden egyes kezelésből. A kiválasztott egyedeket öt részre preparáltuk: agy, izom, kopolyú, máj és szemek. A preparáláshoz kizárólag műanyag eszközöket használtunk a fémszennyezés elkerülése érdekében. Minden egyes szerv nedves testtömegét analitikai mérlegen megmértük.

Az analitikai minta-előkészítés lépései megegyeztek a zooplankton szervezetek, a zebrahalak és a ponty szervek esetén. Első lépéseként 105 °C-on 24 órán át szárítószekrényben szárítottuk a mintákat tömegállandóságig, majd száraz tömegüket analitikai mérlegen mértük. Ezt követően a referenciaanyag esetén leírt minta-előkészítési módszert alkalmaztuk.

Főzőlapon 6,0 ml cc. HNO₃-at, 1,0 ml ioncserélt vizet és 1,0 ml 30 m/m% H₂O₂-t adtunk a mintákhoz és 80 °C-on, 4 órán át roncsoltuk azokat. Végül ioncserélt vízzel 12 ml végtérfogatra töltöttük fel a mintákat térfogatkalibrált kémcsövekbe.

A zooplankton szervezetek kezelésére szolgáló vizes közegek elemösszetételét is naponta mértük azért, hogy ezeket az adatokat is beépítsük a kísérletek átfogó értékelésére szolgáló statisztikai vizsgálatba. Továbbá a vas- és mangánionok koncentrációját a zebrahalak akváriumának vizében is ellenőriztük, ezért minden második nap vízmintát vettünk azokból 10 ml térfogatú centrifuga csövekbe (PP). Az analitikai mérések elvégzéséig savanyítva (1 ml cc. HNO₃) tároltuk a mintákat.

A minták elemtartalmát mikrohullámú plazma atomemissziós spektrométer segítségével határoztuk meg (Agilent MP-AES 4200). A mérési paraméterek, a kalibráció és a hullámhosszak azonosak voltak a referenciaanyag mérése során alkalmazottakkal (3.2.1 fejezet).

3.2.4 Statisztikai elemzés

A halak százalékos súlygyarapodását (*weight gain* – *WG*) az egyedek kezdeti és végső nedves testtömege alapján számoltuk:

$$WG = \frac{W_f - W_i}{W_i} \times 100 \quad (1)$$

ahol a W_i a zebrahal egyedek kezdeti testtömege (a dúsítási periódus 1. napján) a W_f pedig az egyedek végső testtömege (a dúsítási periódus 14. napján).

A fajlagos növekedési ütem (*specific growth rate* – *SGR*) kiszámításával %/nap mennyiségben jellemeztük az egyedek növekedését a kísérlet ideje (t) alatt:

$$SGR = \frac{\ln W_f - \ln W_i}{t} \times 100 \quad (2)$$

A zooplankton szervezetekre vonatkozó biokoncentrációs faktor (*bioconcentration factor* – *BCF*) az egyedekben mért vas- és

mangánkoncentráció ($c_{\text{szövet}}$, mg/kg, száraz tömegre vonatkoztatva) és a kiindulási közegben mért vas- és mangánkoncentráció ($c_{\text{víz}}$, mg/l) hányadosa:

$$BCF = \frac{c_{\text{szövet}}}{c_{\text{víz}}} \quad (3)$$

A trofikus átadási tényező (*trophic transfer factor* – *TTF*) a tápláléklánc magasabb szintjén álló élőlényekben ($c_{\text{ragadozó}}$) mért vas és mangán koncentrációjának, valamint a két elem zooplankton szervezetekben ($c_{\text{préda}}$) mért koncentrációjának aránya (száraz tömegre vonatkoztatva, mg/kg egységben):

$$TTF = \frac{c_{\text{ragadozó}}}{c_{\text{préda}}} \quad (4)$$

A kísérleti adatok statisztikai értékelését az SpSS[®] Statistics v.22.0 szoftver segítségével végeztük. Az alkalmazott kezelésekre jellemző *WG*, *SGR*, *BCF*, *TTF* értékek eltérésének szignifikancia szintjét ANOVA módszer alapján számoltuk. A variancia homogenitását Levene teszttel ellenőriztük, az adatok közötti szignifikáns különbségek megállapítására pedig Tukey tesztet használtunk [151]. Szignifikáns eltérést $p < 0,05$ esetben állapítottunk meg. A vizsgált fajok és a környezeti háttérük közötti kölcsönhatások tanulmányozásához redundancia analízist (RDA) végeztünk a Canoco for Windows 4.5 (Biometris, Hollandia) programban.

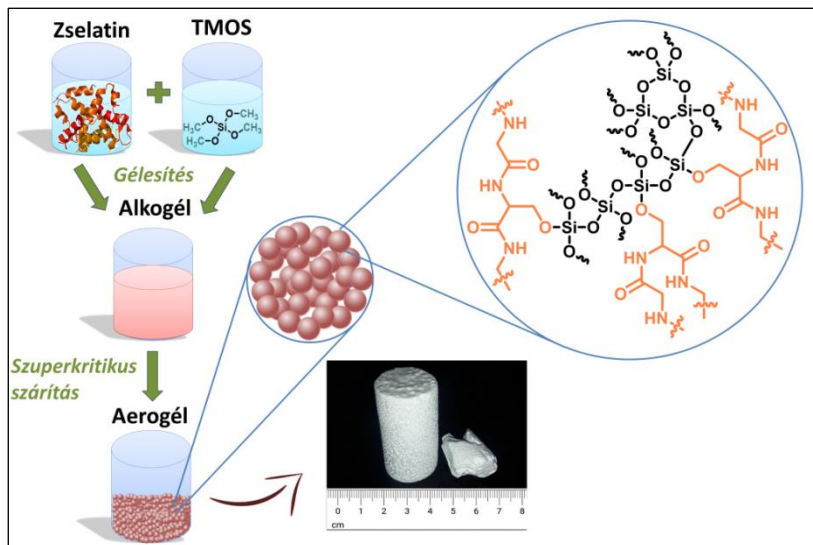
3.3 Szorbensek fejlesztése nehézfémionok eltávolítására

3.3.1 Szilika-zselatin aerogélek készítése

A különböző mennyiségben zselatint tartalmazó szilika-zselatin aerogélek előállítására szol-gél eljárással történt, a kutatócsoportban korábban kifejlesztett receptek alapján [124, 152]. A hibridváz kialakításának első lépése a gélesítés. Adott mennyiségű zselatin (0,10-0,60 g) és 70,0 mg $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 20,0 g forró vízben való feloldásával oldatot készítettünk, majd hagytuk azt szobahőmérsékletűre hűlni. 3,30 g TMOS és 5,55 g MeOH felhasználásával elkészítettük a második oldatot, amit folyamatos kevertetés mellett elegyítettük az elsővel. Az így kapott keveréket 24 órára henger alakú, műanyag öntőformába töltöttük. A gélesedést követően kapott alkogélt eltávolítottuk az öntőformából és perforált alumínium tartókba helyeztük a többlépéses oldószer-cserére megvalósításához. Először metanolt használtunk oldószerként (24 óra), a gélben maradt víz eltávolítása érdekében. Ezt követően a metanolt fokozatosan lecseréltük acetonnal négy lépésben, minden összetételű oldószerben 24 órán át áztatva az alkogélt. Az oldószer-csere utolsó lépéseként kétszer cseréltünk friss acetont a rendszerben. A többlépéses oldószer-csere biztosítja az elkészített aerogélek mikro- és makroszkópikus szerkezetének reprodukálhatóságát. Végül szobahőmérsékleten, 5,4 MPa nyomáson, folyékony szén-dioxiddal többszöri öblítéssel távolítottuk el az acetont a gél szerkezetéből. A gél végső szárítása 14 MPa nyomáson, 80 °C-on történt szuperkritikus szén-dioxiddal [153].

Az előbbi recept alkalmazásával négy, különböző mennyiségben zselatint tartalmazó aerogélt készítettünk: száraz tömegre vonatkoztatva 4, 11, 18 és 24 m/m% zselatint tartalmazó hibrideket. A zselatint nem tartalmazó, kísérleteink során kontrollként szolgáló szilika aerogél szintén a fent leírt recept alapján készült, zselatin hozzáadása nélkül.

A szilika-zselatin hibrid aerogélek készítésének lépéseit, valamint a hibridek általános felépítését a 7. ábra szemlélteti. Frissen megjelent tanulmányokban szilárd-fázisú NMR vizsgálatokkal igazolták, hogy tetraalkil-ortoszilikátok (TEOS és TMOS) hidrolitikus és polikondenzációs reakciói során hernyóselyem fehérje jelenlétében, a fehérje treonin és szerin oldalláncain lévő $-\text{OH}$ csoportok reagálnak szilanol csoportokkal, így $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-$ kovalens kötések jönnek létre. Ezek az elsődleges kötések magyarázzák a hibrid SiO_2 -fehérje váz nagy stabilitását [154, 155].



7. ábra. Szilika-zselatin hibrid aerogélek szintézisének és általános szerkezetének illusztrációja. A zselatin szerin és treonin aminosavainak oldalláncai kovalens kötéssel kapcsolódnak a SiO_2 hálózathoz. A hibrid váz 50 – 100 nm átmérőjű elsődleges, gömb alakú részecskékből áll, melyek az aerogél monolitok fő szerkezeti elemei [154, 155].

A száraz, hibrid aerogélek zselatintartalmát termogravimetria alkalmazásával határoztuk meg, ami a recept alapján számolt értékekkel megegyező eredményeket adott. Ez igazolja, hogy a zselatin nem oldódik ki a napokig tartó oldószercsere során, alátámasztva a fehérje irreverzibilis beépülését a gélvázba. Kiszögű neutronszórási (SANS) mérések igazolták, hogy a váz hibridizációja molekuláris szinten (1 nm felbontásig) homogén. Ezeknek a vizsgálatoknak a részletes eredményeit kutatócsoportunk egy külön közleményben foglalta össze [122].

3.3.2 Az aerogélek karakterizálása

Pásztázó elektronmikroszkópos (*scanning electron microscopy*, SEM) felvételek Hitachi S-4300 típusú berendezéssel készültek (Hitachi Ltd., Tokyo, Japan). A monolitról frissen letört aerogél szilánkokat szénszalagokon rögzítettük, és 5-6 atomréteg vastagságú porlasztott arany vezetőréteggel borítottuk. Rendszerint 5 kV gyorsító feszültséget alkalmaztunk. Az elektronmikroszkópos felvételek kiértékelése a NI Vision Assistant szoftverrel történt (National Instruments, USA).

Az aerogél minták fajlagos felületének, pórusméret eloszlásának és pórustérfogatának meghatározásához N_2 adszorpció/szorbpció

porozimetriát (Quantachrome Nova 2200e) alkalmaztunk az IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) ajánlások szerint [156]. A gázmentesítés 60 °C-on, 24 órán át történt. A fajlagos felület kiszámítását többpontos BET módszerrel végeztük (5 pont az adszorpciós görbén, $p/p_0 = 0,30$ -ig). A pórusméret-eloszlást a BJH-módszerrel, a deszorpciós görbékéből határoztuk meg [156].

Hidratált részecskék méreteloszlásának meghatározásához az aerogél mintákból $c = 500$ mg/l koncentrációjú szuszpenziókat hoztunk létre 10 perces Potter-Elvehjem homogenizátorban történő nedves őrléssel, és 15 perc szonikálással. Ezekről fénymikroszkóppal készítettünk felvételeket 1,3 MP USB mikroszkóp kamerával. Méretkalibrációhoz hemocitómétert használtunk. A felvételeken a részecskék átlagos átmérőjét az ImageJ képelemző szoftver segítségével határoztuk meg. A részecskeméret-eloszlást lézerdiffrakciós fényszórással (LDLS, MALVERN Mastasizer 2000) is megmértük, a szoftver által optimalizált készülékeállítások alkalmazásával. A szórásintenzitások értékelését és ebből a részecskeméret kiszámítását a készülék vezérlőszoftvere végezte el, 1,006-os fénytörési indexet alkalmazva az aerogélre.

A szuszpendált részecskék zéta potenciáljának meghatározásához $c = 100$ mg/l koncentrációjú szuszpenziót készítettünk az aerogélekből megfelelő pH és ionerősség mellett. A mérést MALVERN Zetasizer Nano ZS készülék alkalmazásával hajtottuk végre a szoftver által optimalizált mérési paraméterek mellett (25 °C). Ez a készülék dinamikus fényszórás (DLS) mérése mellett követi szuszpendált részecskék elektroforetikus mobilitását.

3.3.3 Szorpciós kísérletek

Kevert reaktoros kísérletek

Az aerogélek különböző fémionok iránti affinitását, a fémionok szorpciós egyensúlyát kevert reaktoros kísérletekben vizsgáltuk. Ehhez olyan mintákat állítottunk össze, melyek az aerogél szuszpenzióját és a fémionok oldatát együttesen tartalmazták. A kísérletek során a mintákat állandó pH értéken tartottuk. Ehhez egy meghatározott pH-jú ($\text{pH} = 4,0 - 6,0$ között) híg HNO_3 -oldatot készítettünk ioncserélt víz és 0,010 M HNO_3 -oldat felhasználásával, és minden, a kísérletekhez szükséges szuszpenzió, oldat vagy egyéb vizes alapú elegy elkészítéséhez ezt használtuk. Az oldatokat előre kisavazott (cc. HNO_3) üveg vagy teflon edényekben készítettük el és tároltuk.

Az aerogél szorbensből $c = 400$ mg/l-es koncentrációjú szuszpenziót készítettünk. A számított mennyiségű száraz aerogélt 10 percig nedvesen őröltük a híg HNO_3 -oldatban Potter-Elvehjem homogenizátor segítségével. Az így kapott szuszpenziót 15 percig szonikáltuk (ARGO LAB DU-32), végül 20 percig 300 rpm-en kevertettük egy 1,0 cm-es Teflon bevonatos mágneses keverőbot segítségével mágneses keverőn (VWR VMS-C7). Ez a protokoll garantálja a kísérlet ideje alatt nem ülepedő, nem aggregálódó aerogél szuszpenzió reprodukálható előállítását.

A fémionok törzsoldatának ($c_M = 5$ –250 mg/l fémionra vonatkozóan) elkészítéséhez az adott fémion szilárd nitrátsóit oldottuk fel a híg HNO_3 -oldatban. Az elkészített törzsoldatok pH-ját ellenőriztük a *double-junction* elektród segítségével, és szükség esetén korigáltuk.

A szorpciós kísérletek mintái az aerogél szuszpenzió és a fémion törzsoldatok keverésével készültek. A kevert reaktoros kísérletek mintái minden esetben 2,00 ml különböző koncentrációjú fémion oldat és 8,00 ml $c = 400$ mg/l-es koncentrációjú aerogél szuszpenziót elegyítésével készültek. Az előállított 10,00 ml térfogatú minták kiindulási fémion koncentrációja $c_M = 1$ –50 mg/l között változott. A szorpciós egyensúly létrejöttéhez 2 óra kevertetési időt biztosítottunk, amit külön kísérletekben változtattunk. A kontaktidő letelte után a minták teljes mennyiségét műanyag (PP) centrifugacsövekbe mértük át, és 20 percig 3500 rpm sebességgel centrifugáltunk (VWR MEGASTAR 1.6R). Végül a felülúszó oldatokat eltávolítottuk a kémcsövek alján összegyűjt aerogél pelletéről és mindkét fázis (aerogél pellet, felülúszó oldat) fémion tartalmát elemanalitikai technikákkal meghatároztuk. Minden kísérletből legalább három független ismétlést végeztünk.

Független kísérletekben igazoltuk, hogy a mintaoldatok pH-ja nem változik a szorpciós folyamat időtartama alatt. Több, különböző koncentrációjú felülúszó minta pH-ját ellenőriztük a centrifugálást követően. A legnagyobb eltérés a kiindulási és a centrifugálást követő pH-értékek között 0,21 volt. Ezek alapján nem volt szükség a pH korigálására a kísérlet ideje alatt.

A fent ismertetett kísérleti elrendezést alkalmaztuk a szilika-zselatin aerogélek és Hg(II), Cu(II), Cd(II), Co(II), Pb(II), Ni(II), Ag(I) és Zn(II) ionok közötti kölcsönhatás vizsgálatára. A 4, 11, 18 és 24 m/m% zselatint tartalmazó szilika-zselatin hibrid aerogéleket tanulmányoztuk.

A szorbens szelektivitása

Az aerogél szorbensek különböző fémionok iránti affinitását a fent említett ionokat egyesével és egymás mellett alkalmazva vizsgáltuk. Az aerogélek szelektivitásának vizsgálatára a következő, két, illetve hat fémiont tartalmazó oldatokat állítottuk össze: Hg(II) + Ag(I), Hg(II) + Cd(II), Hg(II) + Cu(II), Hg(II) + Ni(II) és Hg(II) + Cd(II) + Cu(II) + Zn(II) + Co(II) + Pb(II). A szelektivitási kísérletek mindegyikét $c_M = 5\text{--}50$ mg/l-es tartományban végeztük el.

A fémionok hidrolízise

Annak érdekében, hogy igazoljuk a szorpciós kísérleteink megbízhatóságát, fontos a vizsgált fémionok spontán hidrolízisének lehetőségét megvizsgálni az általunk alkalmazott körülmények között. $c_M = 1\text{--}50$ mg/l koncentráció tartományban készítettünk fémion oldatokat a szorpciós kísérletek során alkalmazott eljárással azonos módon, megegyező pH értékek beállításával, de a szorbens hozzáadása nélkül. (Az aerogél szuszpenzió helyett ugyanolyan térfogatban híg HNO₃ oldatot adtunk a mintákhoz.) Ezeket a fémion oldatokat 2 órán át kevertettük, majd 20 percig centrifugáltuk 3500 rpm sebességgel (VWR Megastar 1.6R) az esetlegesen képződő kolloidális csapadék eltávolítása érdekében.

Elemanalitikai vizsgálatokkal bizonyítottuk, hogy nem történt szignifikáns koncentráció-változás, azaz csapadékkiválás az alkalmazott körülmények között. A felülúszó oldatokban a kiindulási fémion koncentrációk 98-102%-át mértük. Megfigyeltük azonban, hogy a Hg(II) esetén, pH = 6,0-on, $c_{\text{Hg(II)}} = 50$ mg/l fölött a szorpciós kísérletek reprodukálhatósága csökken, kismértékű csapadékképződés miatt. Ezért Hg(II)-ra vonatkozóan ennél nagyobb koncentrációt nem vizsgáltunk.

A szorpciós folyamat időfüggésének vizsgálata

Vizsgáltuk, hogy mennyi idő szükséges a szorpciós egyensúly beállításához. $c_M = 43$ mg/l kiindulási fémion koncentrációjú minták esetén 5–120 perc között változtattuk a kontaktidőt. A meghatározott kevertetési idő letelte után megszüntettük a minták keverését és 10 percig centrifugáltuk azokat.

Az aerogél pelleték elemanalitikai vizsgálata

A szorpciós egyensúly beállítását követően a centrifugálással elválasztott pelletet kémiai roncsolással oldatba vittük, majd ICP-OES technikával meghatároztuk a fémionok mennyiségét. Két különböző, mikrohullámmal elősegített nedves roncsolási módszert alkalmaztunk az aerogél minták feltárására (Milestone, Ethos Up).

Az első módszer esetén az aerogél pelleték teljes mennyiségét zárható PTFE edényekbe juttattuk a roncsoláshoz használt folyékony reagensekkel együtt. Kb. 3,2 mg nedves aerogél roncsolását 4,00 ml 65 m/m%-os HNO_3 és 1,00 ml 30 m/m%-os H_2O_2 elegyével végeztük. A mikrohullámú roncsoló készülék a mintákat 200 °C-ra fűtötte és 20 percig tartotta ezt a hőmérsékletet. A szobahőmérsékletre való lehűlésüket követően ioncserélt vízzel 25,0 ml-re töltöttük fel a mintákat. Ilyen körülmények között a SiO_2 nem oldódik. A visszamaradó szilika-vázat centrifugálással elválasztottuk, és csak a felülúszó oldatot analizáltuk.

A második roncsolási módszer esetén az előzőhöz képest további 200 μl 38 m/m%-os HF-ot adtunk az aerogél mintákhoz. A mikrohullámú fűtési program azonos volt az első módszernél alkalmazottal. A minták lehűlését követően 1,00 ml 4,5% H_3BO_3 -at adtunk az edényekbe, majd a lezárásukat követően egy újabb roncsolási program során 10 percig 160 °C-on tartottuk azokat. Ebben a lépésben a HF feleslege maradék nélkül elreagál a bórsavval. Az így kapott mintákat 25,0 ml-re töltöttük fel ioncserélt vízzel. A két roncsolási módszer különbsége, hogy amíg az első módszer esetén csak a szerves összetevőit roncsoljuk az aerogélnek, addig a második folyamat során az aerogél teljes feltárása valósul meg. A második eljárással a pellet egészét oldatba visszük, beleértve a szilika vázat is. A roncsolt minták fémion koncentrációjának meghatározása ICP-OES technikával történt (3.5 fejezet).

A szorpciós folyamat reverzibilitása

A szorpciós folyamat reverzibilitását a szorpciós egyensúly beállítását követően visszanyert aerogél pelleték különböző oldatokban történő újbóli szuszpendálásával teszteltük. A szorpciós kísérletek a már előzőleg ismertett protokoll szerint valósultak meg (3.3.3 fejezet). A centrifugált minták felülúszó oldatait kvantitatívan eltávolítottuk (meghatároztuk fémion-koncentrációját), majd 10,00 ml 6-os pH-jú regeneráló oldatot mértünk az aerogél pelletre. A pelleteket szuszpendáltuk és az így kapott mintákat változó ideig (10-60 percig) kevertettük. A centrifugálást követően

eltávolított felülúszó oldatok elemtartalmát meghatároztuk. Független kísérletekben alkalmaztunk ioncserélt vizet, 0,50 M-es NaCl oldatot, valamint 0,25 és 2,5 mM-os EDTA oldatokat.

A szorbens regenerálása és újbóli használata

A szorpciós egyensúly beállítását követően az aerogél pelleteket 2,5 mM EDTA-oldattal regeneráltuk az előző pontban kifejtett módon. Az EDTA oldatban való 30 perces kevertetést követően a mintákat centrifugáltuk és a felülúszó EDTA-oldat teljes mennyiségét eltávolítottuk. Az aerogél pelleteket 10,00 ml pH = 6-os HNO₃-oldatban szuszpendáltuk, majd újra centrifugáltuk és a felülúszót dekantáltuk. Ez a lépés az EDTA-oldat nyomainak eltávolítás miatt fontos. Ezután a regenerált aerogélt 8,00 ml híg HNO₃-oldatban szuszpendáltuk, és az így kapott szuszpenziót újra teszteltük Hg(II) szorbensként a már korábban részletezett eljárás alkalmazásával (3.3.3 fejezet). Az újbóli Hg(II)-szorpció után az aerogélt újra regeneráltuk a bemutatott lépések szerint, majd egy újabb szorpciós folyamatot indítottunk. Összesen öt egymást követő szorpció-regenerálás ciklust folytattunk ugyanazon aerogél mintával. Az aerogél anyagvesztésének minimalizálása érdekében a kísérleteket egyetlen centrifugacsőben végeztük, amiből mindig csak a centrifugálás utáni felülúszót távolítottuk el.

3.4 Remediációs vizsgálatok aerogélekkel

3.4.1 Szorpció valós környezeti körülmények között

A szorbens valós körülmények közötti tesztelésére két független kísérletsorozatot végeztünk. Kevert reaktoros kísérletekkel vizsgáltuk a szilika-zselatin aerogélek szorpciós képességét $c_{\text{Hg(II)}} = 30 - 950 \mu\text{g/l}$ mellett. Ez azért kell kiemelni, mert a nehézfémionok ebben a koncentrációtartományban fordulnak elő a természetes vizekben.

Ezt követően független kísérletsorozatban vizsgáltuk az aerogélek szorpciós képességét egy gazdag növény- és állatvilággal rendelkező természetes tó vizében (Debreceni Egyetem, Botanikus Kert). A tóvíz minták pH-ja 6,9 volt, előkezelést nem végeztünk rajtuk. A mintákban szilárd Hg(NO₃)₂ hozzáadásával $c_{\text{Hg(II)}} = 0,50 - 50 \text{ mg/l}$ -es koncentrációt állítottunk be. Az így elkészített oldatok stabilak voltak a kísérlet időtartama alatt (4 óra), csapadékosodás nem volt megfigyelhető. Mindkét, valós körülményeket reprezentáló kísérletsorozat megvalósítása a 3.3.3 fejezetben ismertetett protokoll szerint történt.

3.4.2 *Paramecium caudatum* kultúra

Hg(II)-ionok toxicitásának jellemzéséhez *Paramecium caudatum* (papucsállatka) kultúrát használtunk. A kiindulási egyedeket egy helyi természetes tóból gyűjtöttük. A papucsállatkák tenyésztéséhez az alábbi körülményeket alkalmaztuk. A papucsállatkák táplálékát jelentő baktériumok előállításához szárított zöldség maradványokat szobahőmérsékleten, csapvízben állni hagytunk. A tápközeg 500 ml-ét beoltottuk a papucsállatka alapkultúra 10 ml-ével (kb. 10 000 sejt/ml). Az így elkészített tenyészetet szobahőmérsékleten (25 ± 2 °C) tartottuk, 14–10 óra (világos-sötét) periódusú megvilágítással, 4,7–6,7 közötti pH értékeken. 2 nap múlva a szaporítás sikerességét optikai mikroszkóppal ellenőriztük. A kísérleteinkhez szükséges, szűrt kultúra előállításához a papucsállatkákat egy sötétített aljú gömblombikba töltöttük. A fény és oxigén hozzáférés limitálása érdekében a lombik alsó részét vattával választottuk el, majd a felső részét tiszta, állott csapvízzel töltöttük fel. A lombikot szobahőmérsékleten, napfényes helyen tároltuk 1 napig, mialatt a papucsállatkák a vattán keresztül a tiszta, szerves anyagtól mentes vízbe úsztak át. Toxikológiai kísérleteinkhez az ilyen módon előállított, szűrt kultúrákat használtunk.

3.4.3 Toxikológiai és remediációs kísérletek

Az aerogélek remediációs hatékonyságának tesztelésére két különböző kísérletsorozatot állítottunk össze. Egyrészt vizsgáltuk oldott Hg(II)-ionok papucsállatkákra kifejtett hatását ($c_{\text{Hg(II)}} = 125\text{--}1500$ µg/l), másrészt az előzővel teljesen azonos körülmények között aerogél szorbenst adtunk a papucsállatka kultúrákhoz, és így is vizsgáltuk a sejtek túlélését. A papucsállatkák két kísérletben mérhető életképességének összehasonlításával számszerűsíthetővé vált a szilika-zselatin aerogél remediációs hatékonysága.

A Hg(II)-ionok toxicitásának méréséhez a szűrt papucsállatka kultúrákhoz számított mennyiségű Hg(II) törzsoldatot mértünk. Az alkalmazott Hg(II)-koncentrációtartományt ($c_{\text{Hg(II)}} = 125\text{--}1500$ µg/l Hg(II)) a papucsállatkák irodalomban közölt érzékenysége alapján választottuk [43, 157-160]. A koncentrációk beállításához szükséges Hg(II) törzsoldatokat (0,625–10,00 mg/l) 1000 mg/l monoelemes standard oldatból hígítottuk ioncserélt vízzel.

Az aerogél biokompatibilitásának tesztelésére különböző koncentrációjú aerogél szuszpenziókat mértünk papucsállatka tenyészetekbe. A vizsgált koncentrációtartomány 100–500 mg/l között volt. Az aerogél

szuszpenzió elkészítéséhez a kevert reaktoros kísérletek bemutatásánál kifejtett, standardizált protokollt alkalmaztuk (3.3.3 fejezet).

A szilika-zselatin aerogél remediációs hatékonyságának vizsgálatára a 125–1000 µg/l koncentrációtartományban Hg(II)-al kezelt papucsállatka kultúrákhoz 100 mg/l aerogél szorbenst adtunk.

A kísérletek kivitelezéséhez 24-lyukú sejttenyésztő lemezt használtunk (TPP[®], Sigma-Aldrich), ami lehetővé teszi 24 egyedi kultúra egyidejű elemzését. Ez a kísérletünk szempontjából azért előnyös, mert így a kontroll, a Hg(II) toxicitását valamint az aerogél remediációs hatékonyságát vizsgáló mintákat párhuzamosan, teljesen megegyező kísérleti körülmények között tudtuk vizsgálni. A minták elkészítésénél is különös figyelmet fordítottunk arra, hogy a különböző típusú tesztekben alkalmazott sejt kultúrák esetében azonos körülményeket biztosítsunk. A minták összeállítása a következőképpen történt. A sejttenyésztő lemez mind a 24 mintatartó részébe 800 µl-t mértünk ugyanabból a szűrt papucsállatka tenyészetből. A mintatartó már tartalmazott összesen 200 µl-t a megfelelő koncentrációjú Hg(II) törzsoldatból vagy aerogél szuszpenzióból vagy a kettő keverékéből. Az így kapott 1,0 ml mintákban a sejtek száma kb. 2000 volt. A kontroll mintákban a reagenseket fiziológiás sóoldattal (9 g/l NaCl oldat) helyettesítettük. A különböző típusú kísérleteket véletlenszerűen rendeztük el a mintatartó lemezen. Minden kísérletet három független ismétlésben végeztünk el.

3.4.4 Videómikroszkópia és képelemzés

Annak érdekében, hogy igazoljuk a szorbensünk remediációs hatékonyságát, a különböző kezeléseknél kitett sejtek mozgékonyágát zenCell Owl inkubátor mikroszkóp készülék (*inniME GmbH*) segítségével követtük. A berendezés kompatibilis a szabványméretű sejttenyésztő lemezekkel és 24 független, miniatürizált kamerával van felszerelve, így képes a 24 sejt kultúra automatizált, egyidejű monitorozására, valós idejű adatrögzítéssel és számítógépes megjelenítéssel. (A mikroszkóp műszaki paraméterei az következők: 10× nagyítás, 1,2 mm × 0,9 mm látómező, 5 MP képfelbontás CMOS kamera által, 2592 × 1944 kijelző felbontás kameránként). A kísérletek során 24 órán át követtük a papucsállatka kultúrákat, 5 percenkénti felvétélrögzítéssel.

A sejtek mozgékonyága arányos az életképességükkel. Ennek számszerűsítése érdekében a mikroszkóp által készített, egymást követő

felvételeket ImageJ képszerkesztő szoftver (*National Instruments of Health, USA*) segítségével kivontuk egymásból, majd a különbségként megkapott pixelszámot Bürker-kamrával történő kalibrációt követően életképes sejtszámba konvertáltuk át. Ezáltal megkaptuk az idő függvényében az életképes papucsállatkák számát (túlélési időt). A túlélési idők statisztikai elemzését páratlan t-próbával végeztük el, az SpSS[®] Statistics v.22.0 szoftver használatával. A statisztikai szignifikancia szintjét $p = 0,05$ értéknél határoztuk meg.

3.5 Elemanalízis

A többfajú toxikológiai tesztek során alkalmazott minta-előkészítési és elemanalitikai módszerek kiválasztása, adaptálása külön módszerfejlesztést igényelt, amit a 3.2.1 fejezetben részleteztem. A további kísérletek mintáinak, azaz a különböző műveletek során kapott oldatok (felülúszók, mosófolyadékok, roncsolt aerogél pelletek) fémion koncentrációjának meghatározását induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometriával végeztük (Agilent Technologies, ICP-OES SVDV 5100). Az oldat formájú mintákat az elkészítést követően egy csepp cc. HNO₃-al megsavanyítottuk. Öt-pontos kalibrációt alkalmaztunk (0–50 mg/l) 1000 mg/l-es monoelemes standard törzsoldatokból hígítva. Az intenzitás értékeket legalább három hullámhosszon mértük minden elem esetén. Minden típusú kísérlet esetén legalább három független ismétlésből származó minta koncentrációját átlagoltuk és szórását számoltuk. Az ICP-OES készülék mérési paraméterei megegyeztek a korábban bemutatottakkal (3. táblázat).

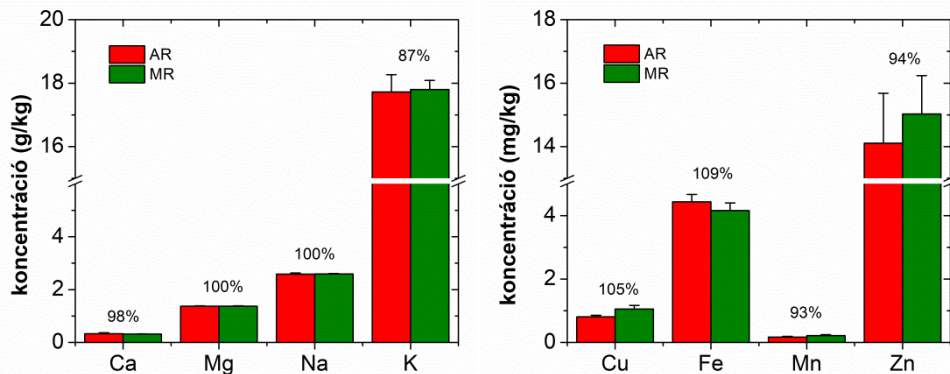
4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

4.1 Többfajú ökotoxikológiai vizsgálatok

4.1.1 Analitikai módszerek adaptálása

Szilárd, biológiai minták veszteség és szennyezés nélküli oldattá alakítása csak úgy lehetséges, hogy közben a minta szervesanyag-tartalmát oxidáljuk. A megfelelő minta-előkészítési módszer kidolgozásához két roncsolási technikát hasonlítottuk össze az ERM[®]-BB422 referenciaanyag analízise során. Az egyik a nyílt rendszerben megvalósított atmoszférikus nedves roncsolás, a másik a mikrohullámmal elősegített nedves roncsolás, zárt edényben (3.2.1 fejezet). Atomspektrometriai módszerek közül az elterjedten alkalmazott ICP-OES és az újabb MP-AES technikákat hasonlítottuk össze a különbözőképpen roncsolt minták elemzésére. Az MP-AES új technikának számít, még kevés irodalmi adat van ezzel kapcsolatban, ezért fontos teljesítőképességének ellenőrzése.

A két készülékkel azonos mintákból mért elemkoncentrációk között egyedül a Zn esetén mutattunk ki szignifikáns különbséget. Ez azzal magyarázható, hogy azoknál az elemeknél, melyek emissziós hullámhossza az UV tartományba esik, az általuk kibocsátott fotonokat a levegő molekulái (O₂) abszorbeálhatják. A Zn legintenzívebb, a mérések során alkalmazott emissziós hullámhossza 213,857 nm. Az ICP-OES készülék esetében az optikai rendszer nitrogénnel való öblítése minden esetben biztosított. Az MP-AES készülék optikai rendszere azonban nincs nitrogénnel öblítve, így az emittált fotonok egy részét a detektor előtt elnyelhetik a levegő molekulái. Ez az említett hullámhosszon okozhat eltérést a két műszerrel mért eredményekben. Az MP-AES készülékkel mért nyomelem-koncentrációk és a referenciaanyag tanúsítványában megadott koncentrációkhoz viszonyított átlagos visszanyerés értékek a 8. ábrán láthatók.



8. ábra. Az ERM[®]-BB422 referenciaanyag MP-AES készülékkel mért makro- és mikroelem-koncentrációi. Átlag ± szórás (SD), N = 3. A piros oszlopok az atmoszférikus roncsolással (AR) előkészített, a zöld oszlopok pedig a mikrohullámú roncsolással (MR) előkészített mintákat jelölik. Az oszlopok fölött a tanúsítványban megadott koncentrációkhoz viszonyított átlagos visszanyerések láthatók.

A két feltárási módszer visszanyerései között jelentkező különbség oka a kétféle minta-előkészítés során alkalmazott eltérő kezelés (eltérő az alkalmazott nyomás és hőmérséklet). Emiatt az előkészített minták összetételében is lehetnek kismértékű különbségek, pl. az, hogy a szervetlen komponensek teljes mennyisége oldatba kerül-e; a szerves komponensek teljes mennyiségét elroncsolja-e az alkalmazott módszer. Ezek a különbségek az elemanalitikai mérések során okozhatnak különbségeket bizonyos elemek emissziós hullámhosszain (5. táblázat).

5. táblázat. A atmoszférikus és mikrohullámú nedves roncsolással előkészített minták MP-AES készülékkel mért visszanyerései. Átlag ± szórás (SD), N = 3.

	Atmoszférikus	Mikrohullámú
	%	%
Ca	100 ± 2	95,9 ± 0,2
Mg	100 ± 1	100 ± 1
Na	100 ± 2	100,0 ± 0,4
K	87 ± 1	87,2 ± 0,6
Cu	101,0 ± 0,6	109 ± 2
Fe	111 ± 1	107,3 ± 0,9
Mn	91 ± 1	96,6 ± 0,8
Zn	90 ± 1	96,9 ± 0,8

A nyolc vizsgált elem átlagos visszanyerés értékei ICP-OES technikával mérve atmoszférikus roncsolás esetén 96%, míg mikrohullámmal elősegített roncsolás esetén 92%. Ezek az értékek az MP-AES készülék esetén rendre 99% és 92%.

Mindezek alapján megállapítottuk, hogy a költségkímélőbb MP-AES technika alkalmas élőlényekből nyert szöveti minták elemkoncentrációjának analitikailag pontos meghatározására még hagyományos, atmoszférikus nyomáson végrehajtott roncsolással történő előkészítés mellett is.

4.1.2 Nehézfémvegyületek dúsulása zooplankton szervezetekben

A vas- és mangánvegyületek felhalmozódását elsőként zooplankton szervezetekben (*Daphnia pulex*) vizsgáltuk a 3.2.3 fejezetben bemutatott modellrendszert alkalmazva. Az alkalmazott kezelések vas- és mangánkoncentrációit az 6. táblázat tartalmazza. Mindkét fémvegyület esetében egy kisebb és egy nagyobb koncentrációt is alkalmaztunk a zooplankton szervezetek kezelésére, és az egyes kezelésekben ezeket kombináltuk egymással. A kezelések kódjában a mínusz jel az adott fémvegyület esetében a kisebb, a plusz jel pedig a nagyobb alkalmazott koncentráció jelölése.

6. táblázat. A *Daphnia pulex* szervezetek dúsítására alkalmazott kezelések. A kód a későbbiekben az egyes kezelések egyértelmű hivatkozására szolgál.

Sorszám	Kód	Fe(III) kiegészítés (mg/l)	Mn(II) kiegészítés (mg/l)
1.	Fe(-)/Mn(-)	5,70	2,90
2.	Fe(-)/Mn(+)	5,70	6,25
3.	Fe(+)/Mn(-)	15,0	2,90
4.	Fe(+)/Mn(+)	15,0	6,25
5.	K (kontroll)	–	–

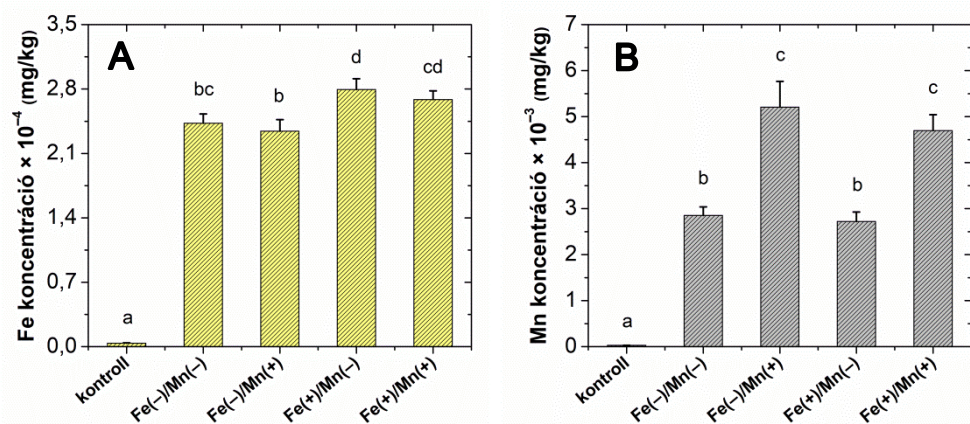
A kezelést követően *Daphniák* szervezetében felhalmozódott vas és mangán mennyisége szárazanyag tartalomra vonatkoztatva a 9/A és 9/B ábrákon látható. A kontroll csoporthoz viszonyítva szignifikánsan nagyobb vas- és mangánkoncentrációt mértünk minden kezelésből származó mintában. A szervezetekben mért mangán-koncentráció szignifikánsan nagyobb akkor, amikor nagyobb koncentrációban volt jelen Mn(II) a vízben (Fe(-)/Mn(+)) és Fe(+)/Mn(+)) kezelés). A *Daphniák* vastartalma azonban nem függ szignifikánsan attól, hogy a vizsgált tartományban milyen koncentrációban adtunk a vízűkhöz FeCl₃-ot. A két különböző, mangán mellett alkalmazott

vas-koncentráció (5,70 mg/l és 15,0 mg/l Fe(III)) nem okozott szignifikánsan különböző mangán szintet a *Daphniák* szervezetében. Tehát az Fe(-)/Mn(-) és Fe(+)/Mn(-) kezelés (2,90 mg/l Mn(II)), valamint a Fe(-)/Mn(+) és Fe(+)/Mn(+) kezelés (6,25 mg/l Mn(II)) mangán-koncentrációi között nincs statisztikailag igazolható különbség. Ugyanez elmondható a vas esetén is, az Fe(-)/Mn(-) és a Fe(-)/Mn(+) kezelések (5,70 mg/l Fe(III)), valamint a Fe(+)/Mn(-) és a Fe(+)/Mn(+) kezelések (15,0 mg/l Fe(III)) között szignifikáns különbség nincs. A Fe(III) és a Mn(II) kezelések egymásra hatását, azaz statisztikai kölcsönhatást nem igazolt az alkalmazott kétutas ANOVA elemzés.

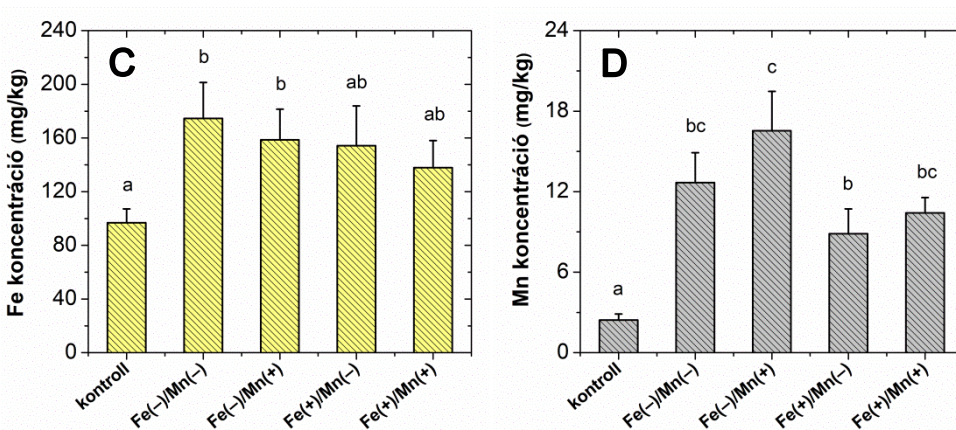
4.1.3 Kezelt zooplankton szervezetekkel táplált zebrahalak

A Fe(III) és a Mn(II) tápláléklánc menti transzportjának vizsgálatára, a 3.2.3 fejezetben leírtak szerint kezelt *Daphnia* szervezeteket zebrahalakkal (*Danio rerio*) etettük fel. A zebrahalakban mért átlagos vas- és mangánkoncentrációk a 9. ábrán láthatók.

Daphnia pulex



Danio rerio



9. ábra. A *Daphnia pulex* szervezetekben felhalmozódott vas (A) és mangán koncentrációja (B), valamint a zebrahalakban akkumulálódott vas (C) és mangán mennyisége (D). Átlag ± standard hiba (SE), szárazanyag tartalomra vonatkoztatva; N = 3. Az oszlopok fölött szereplő betűk a statisztikai szignifikancia alapján történő csoportosítást jelöli.

A vas és mangán koncentrációja minden kezelt csoport esetében szignifikánsan különbözik a kontroll csoporttól. Általánosan elmondható, hogy a *Daphnia* szervezetekben a különböző kezelések következtében kialakult vas- és mangán-dúsulás, valamint az ezekben észlelt tendenciák nagyrészt megőrződnek a zebrahalak esetén. A zebrahalakban mért vas-koncentráció nem függ szignifikánsan attól, hogy a táplálékul szolgáló *Daphniák* vizében milyen mértékben növeltük meg a Fe(III)-koncentrációt. Ennek az a magyarázata, hogy különböző kezelést kapott *Daphniák* vastartalma körülbelül azonos. A mangánnal különbözőképpen kezelt, és emiatt ténylegesen eltérő mangán-tartalmú *Daphniákkal* etetett halak

szervezetében eltérő mangánkoncentrációt mértünk. A mangán és vas kezelések egymással való kölcsönhatását nem mutatta ki a kétutas ANOVA elemzés.

A zebrahalak szervezetében a kezeléseket követően mért néhány makro- és mikroelem koncentrációját az 7. táblázat tartalmazza. A kobalt kivételével ($p < 0,01$) a többi elem koncentrációja nem változott szignifikánsan a kezelések hatására ($p > 0,05$).

7. táblázat. A zebrahalak elemösszetétele (mg/kg; száraz tömegre vonatkoztatva) a különböző kezelések hatására. Átlag \pm standard hiba (SE), N = 30. A betűk az felső indexben a szignifikáns különbségeket jelölik ($p < 0,05$).

Kezelés	Ca $\times 10^{-4}$ (mg/kg)	Co (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Mg $\times 10^{-3}$ (mg/kg)	Na $\times 10^{-3}$ (mg/kg)	Zn $\times 10^{-2}$ (mg/kg)
kontroll	2,9 $\pm 0,2$	0,35 ^a $\pm 0,06$	7,5 $\pm 0,6$	1,05 $\pm 0,04$	2,44 $\pm 0,09$	2,3 $\pm 0,2$
Fe(-)/Mn(-)	3,1 $\pm 0,3$	0,6 ^b $\pm 0,1$	9 ± 1	1,08 $\pm 0,08$	2,4 $\pm 0,3$	2,5 $\pm 0,2$
Fe(-)/Mn(+)	3,4 $\pm 0,4$	0,9 ^c $\pm 0,1$	10 ± 1	1,17 $\pm 0,07$	2,6 $\pm 0,1$	2,6 $\pm 0,1$
Fe(+)/Mn(-)	3,3 $\pm 0,2$	1,06 ^c $\pm 0,06$	8,0 $\pm 0,7$	1,09 $\pm 0,05$	2,4 $\pm 0,3$	2,4 $\pm 0,1$
Fe(+)/Mn(+)	3,4 $\pm 0,3$	1,09 ^c $\pm 0,08$	8,0 $\pm 0,7$	1,11 $\pm 0,07$	2,5 $\pm 0,2$	2,6 $\pm 0,2$

A vas és mangán dúsulását a *Daphniák*ban a kiindulási közeg összetételéhez viszonyított biokoncentrációs faktorokkal (*BCF*) jellemeztük, amiket a 3. egyenlet alapján számítottunk ki (8. táblázat). A vas esetén statisztikailag igazolható különbség van az 5,7 mg/l vasat (Fe(-)/Mn(-) és Fe(-)/Mn(+)), valamint a 15,0 mg/l vasat (Fe(+)/Mn(-) és Fe(+)/Mn(+)) tartalmazó kezelések között. Az azonos vaskoncentrációt, de eltérő mangánkoncentrációt tartalmazó kezelések viszont nem különböznek egymástól szignifikánsan. Ugyanez igaz a mangán esetén kiszámított *BCF* értékekre is. Mindkét elemnél megfigyelhető, hogy a nagyobb kiindulási koncentrációk a kezelt közegben kisebb *BCF* értékeket eredményeztek. A fémionok a táplálékul szolgáló *Daphniákból* zebrahalakba történő átadását jellemző *TTF* értékeket szintén a 8. táblázat tartalmazza. A *TTF* értékek esetén kisebb, de statisztikailag még kimutatható a különbség a különböző kezelések között.

8. táblázat. A vas és mangán vízből zooplankton szervezetekbe történő átadására vonatkozó *BCF* értékek, valamint a zooplankton szervezetekből halakba történő átadására vonatkozó *TTF* értékek. Átlag \pm standard hiba (SE), N = 30. A betűk a felső indexben a szignifikáns különbségeket jelölik ($p < 0,05$).

Elemek	Kezelések	<i>BCF</i> $\times 10^{-3}$	<i>TTF</i> $\times 10^3$
Fe	Fe(-)/Mn(-)	4,6 \pm 0,1 ^a	7,5 \pm 0,4 ^a
	Fe(-)/Mn(+)	4,4 \pm 0,2 ^a	6,7 \pm 0,6 ^a
	Fe(+)/Mn(-)	1,90 \pm 0,03 ^b	5,5 \pm 0,6 ^b
	Fe(+)/Mn(+)	1,86 \pm 0,03 ^b	5,2 \pm 0,7 ^b
Mn	Fe(-)/Mn(-)	1,04 \pm 0,05 ^a	4,5 \pm 0,2 ^a
	Fe(-)/Mn(+)	0,9 \pm 0,1 ^b	3,3 \pm 0,6 ^b
	Fe(+)/Mn(-)	1,01 \pm 0,03 ^a	3,3 \pm 0,4 ^b
	Fe(+)/Mn(+)	0,80 \pm 0,02 ^b	2,2 \pm 0,4 ^c

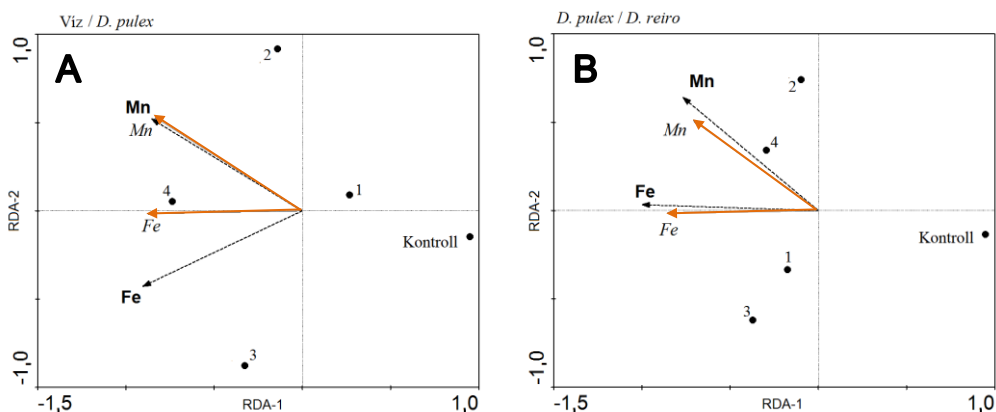
A vizsgált fajok szervezetében kialakult vas- és mangánkoncentrációk és az alkalmazott kezelések közötti kapcsolatot redundancia analízissel is vizsgáltuk. A *Daphniák* szervezetében és a nevelésükre használt vízben mért vas- és mangánkoncentrációkon végzett redundancia analízis eredménye grafikus formában a 10/A ábrán látható. Az első komponens (RDA1) esetén a zooplankton szervezetekben és a kezelt víz mért vas- és mangánkoncentrációk közötti korreláció 0,88 volt, míg a második komponens (RDA2) esetén 0,86. A zooplankton szervezetek elemkoncentrációinak kumulatív varianciája az első komponensben (RDA1) 77% és a második komponensben (RDA2) 78%. A redundancia-analízis csak kismértékű kapcsolatot mutat a kezelt víz és a zooplankton szervezetek vas koncentrációja között; a mangán esetén viszont teljes a megfelelés.

A kezelt zooplankton szervezetek valamint a velük táplált zebrahalak vas és mangán koncentrációján végzett redundancia analízis eredménye a 10/B ábrán látható. A vas és mangán *Daphniákban* és zebrahalakban mért koncentrációi közötti korreláció az RDA1 esetén 0,88, az RDA2 esetén 0,99.

Fehér és munkatársai sórákokat (*Artemia nauplii*) kezelték Mn-, Zn- és Co- vegyületekkel, majd a kezelt sórákokat *Barramundi* lárvákkal etették fel. A két faj szervezetében kialakult elemkoncentrációk közötti összefüggést redundancia analízissel vizsgálták. Jól kifejezett kapcsolatot találtak a faj és környezeti háttér mangánkoncentrációi között [161].

Saját kísérleteink esetén a redundancia analízis megerősíti korábban levont következtetéseinket. A kezelt vízben nevelt *Daphniák* a megnövelt

mangán-koncentrációval arányosan, azonban a vas-koncentrációtól gyakorlatilag függetlenül halmozzák fel a megfelelő elemeket. A kezelt *Daphniákkal* táplált halakban a megnövekedett elemkoncentrációk erősen korreláltak a táplálékra jellemző elemkoncentrációkkal.



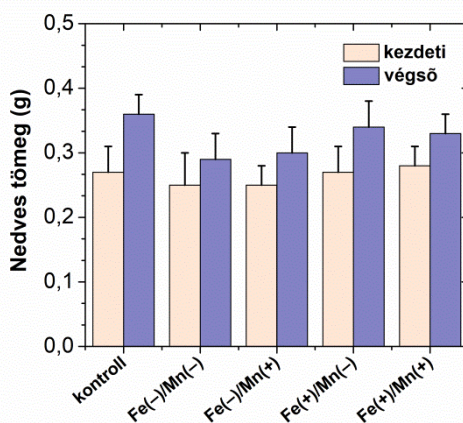
10. ábra. A kezelt víz és *Daphnia pulex* (A), valamint a *Daphnia pulex* és zebrahal (B) táplálkozási útvonalon mért vas és mangán-koncentrációkon végzett redundancia analízis eredményei. A: Narancssárga nyilak: kezelt vízben mért fémion-koncentrációk, fekete nyilak: *Daphniákkal* mért fémion-koncentrációk. B: Narancssárga nyilak: *Daphniákkal* mért fémion koncentrációk, fekete nyilak: zebrahalakban mért fémion koncentrációk. A számozott pontok a kezeléseket jelölik.

Zebrahalak túlélése és növekedése

A zebrahalak túlélése minden kezelés esetén 100% volt, vagyis a vassal és mangánnal kezelt *Daphnia* táplálék nem okozta a zebrahalak elhullását a kísérlet ideje alatt. A vas- és mangánbevitel nem okozott növekedési rendellenességet sem. A zebrahalak átlagos nedves testtömege minden csoportban növekedett, azonban a dúsítási periódus alatt csökkent növekedési teljesítményt figyeltünk meg. A nedves testtömegek alapján számított *WG* és *SGR* értékek a kontroll csoportban szignifikánsan nagyobbak voltak, mint a kezelt csoportokban (9. táblázat és 11. ábra). A végső következtetés az, hogy a kísérletben alkalmazott táplálék útján történő nagyobb mennyiségű mangán- és vasbevitel csekély, de statisztikailag kimutatható mértékben negatív hatással volt a halak növekedésére.

9. táblázat. A zebrahalak fajlagos növekedési üteme és százalékos súlygyarapodása a különböző kezelések hatására. Átlag ± standard hiba (SE), N = 30. A betűk a felső indexben a szignifikáns különbségeket jelölik ($p < 0,05$).

Kezelések	SGR (%/nap) ± SE	WG (%) ± SE
K	2,2 ± 0,6 ^a	37 ± 12 ^a
Fe(-)/Mn(-)	1,2 ± 0,2 ^b	18 ± 4 ^b
Fe(-)/Mn(+)	1,4 ± 0,5 ^c	23 ± 8 ^c
Fe(+)/Mn(-)	1,7 ± 0,5 ^c	27 ± 9 ^c
Fe(+)/Mn(+)	1,2 ± 0,3 ^b	18 ± 4 ^b



11. ábra. A zebrahalak átlagos nedves testtömege a dúsítási periódus első és utolsó napján kezelésenként ábrázolva. Átlag ± standard hiba (SE); N = 30.

4.1.4 A vas és a mangán bioakkumulációja és terjedése a tápláléklánban

Eredményeink egyértelműen azt mutatják, hogy az oldott Mn(II)-koncentráció növekedésével arányosan nő a tápláléklánc alacsony szintjén álló *Daphniák* által felvett mangán mennyisége. Fehér és munkatársai sórások (*Artemia nauplii*) vízből történő Mn(II) felvételét vizsgálták, és hasonlóan az általunk megfigyeltekhez, az oldott Mn(II)-koncentrációval arányos elemtartalmat mértek az élőlényekben [161]. Várakozásainknak megfelelően azt tapasztaltuk, hogy a *Daphniák* mangánkoncentrációjával arányosan nőtt az őket elfogyasztó zebrahalak mangánkoncentrációja is.

A *Daphniák* szervezetében a mangánhoz viszonyítva egy nagyságrenddel nagyobb mennyiségű vas halmozódott fel. A vaskoncentráció növekedése a zooplankton szervezetekben azonban nem az alkalmazott koncentrációkkal arányosan történt. Ennek egyik oka lehet, hogy a *Daphniák* élettani folyamatai révén szervezetükben egy kvázi stacionárius koncentráció alakult ki. Egy másik tényező lehet a Fe(III) hidrolízise. A Fe(III) oldhatósága az alkalmazott pH-n (pH = 7,6-on), termodinamikai adatok alapján $1,74 \times 10^{-14}$ M. A kolloid Fe(OH)₃ csapadék vízből történő kiülepedése azonban lassú folyamat, ugyanis a tartály felső 10 cm-éből származó vízminták vas(III)-koncentrációja 24 h elteltével is 7×10^{-5} M volt mindkét kísérleti összeállítás esetén. Továbbá a *Daphnia* szervezetek „vízszűrő” élőlények, ezért a kolloid Fe(OH)₃ is bekerülhet a szervezetükbe, ami szintén hozzájárul a szervezetükben kialakuló vaskoncentrációhoz. Mivel az Fe(III) hidrolízis hatására a különböző vaskoncentrációkkal kezelt vizes közegekben közel azonos koncentrációk alakultak ki, így nem meglepő, hogy a *Daphniák* szervezetében is közel azonos vaskoncentrációkat mértünk. Ebből adódóan a zebrahalakat minden kezelés esetén gyakorlatilag azonos vaskoncentrációjú *Daphniákat* etettük, így a halakban kialakult vaskoncentráció is megegyezett a különböző kezeléseknél.

Az adatok statisztikai elemzése bizonyította, hogy a Fe(III) és a Mn(II) egymás melletti jelenléte nem befolyásolta sem a *Daphniák* általi felvételüket, sem a tápláléklánc magasabb szintjére történő terjedésüket. A kezeléseknél nem voltak hatással más makro- és mikroelemek (Ca, Cu, Mg, Na, Zn) koncentrációjára sem a zebrahalak szervezetében. Ebből azt a következtetést vontuk le, hogy az alkalmazott körülmények között a vas és mangán felvétele nem befolyásolja a szervezetben előforduló többi fémion anyagcsere folyamatait. Gabriel és munkatársai gyümölcsevő piranha (*Colossoma macropomum*) ivadékok alkalmazásával vizsgálták a mangán (3,88 mg/l) vízi szervezetekre kifejtett toxicitását. Bizonyították, hogy a mangán felvétele szignifikánsan növelte a szövetekben mérhető oxidatív stressz okozta károsodást és kimutatták a mangán szervspecifikus toxicitását [162]. Fontos azonban megjegyezni, hogy az optimális mértékű mangánfelvétel a halak étkezése során pozitív hatással van az élőlények növekedésére és a normál csontfejlődésre.

Az élőlények szervezetében mért elemkoncentrációk bizonyítják a vas és mangán akkumulálódását a vízi táplálékláncban. A redundancia analízis eredménye alátámasztja az alkalmazott kezeléseknél, a *Daphniák*, valamint

zebrahalak szervezetében kialakult koncentrációk közötti összefüggést. Így kijelenthető, hogy egy vízi ökoszisztémát érintő Fe(III) és Mn(II) szennyezés esetén az élőlényekre kifejtett hatásuk értékeléséhez mindenképpen szükséges a tápláléklánc útján történő dúsulásukat is figyelembe venni.

A szerves és szervesetlen szennyezők vízi élőlényekben való akkumulálódásának és biológiai hozzáférhetőségének mértéke fontos információ toxikus hatásuk értékelésénél. Laboratóriumi modellrendszerekben végzett ökotoxikológiai kísérletek esetén a biokoncentrációs faktor (*BCF*) meghatározásával számszerűsíthető ez az adat. A trofikus átadási tényező (*TTF*) segítségével pedig kifejezhető a fémionok terjedése a különböző trofikus szinteket képviselő élőlények között. Ezek a paraméterek akár környezetvédelmi szabályozási célokra is felhasználhatóak.

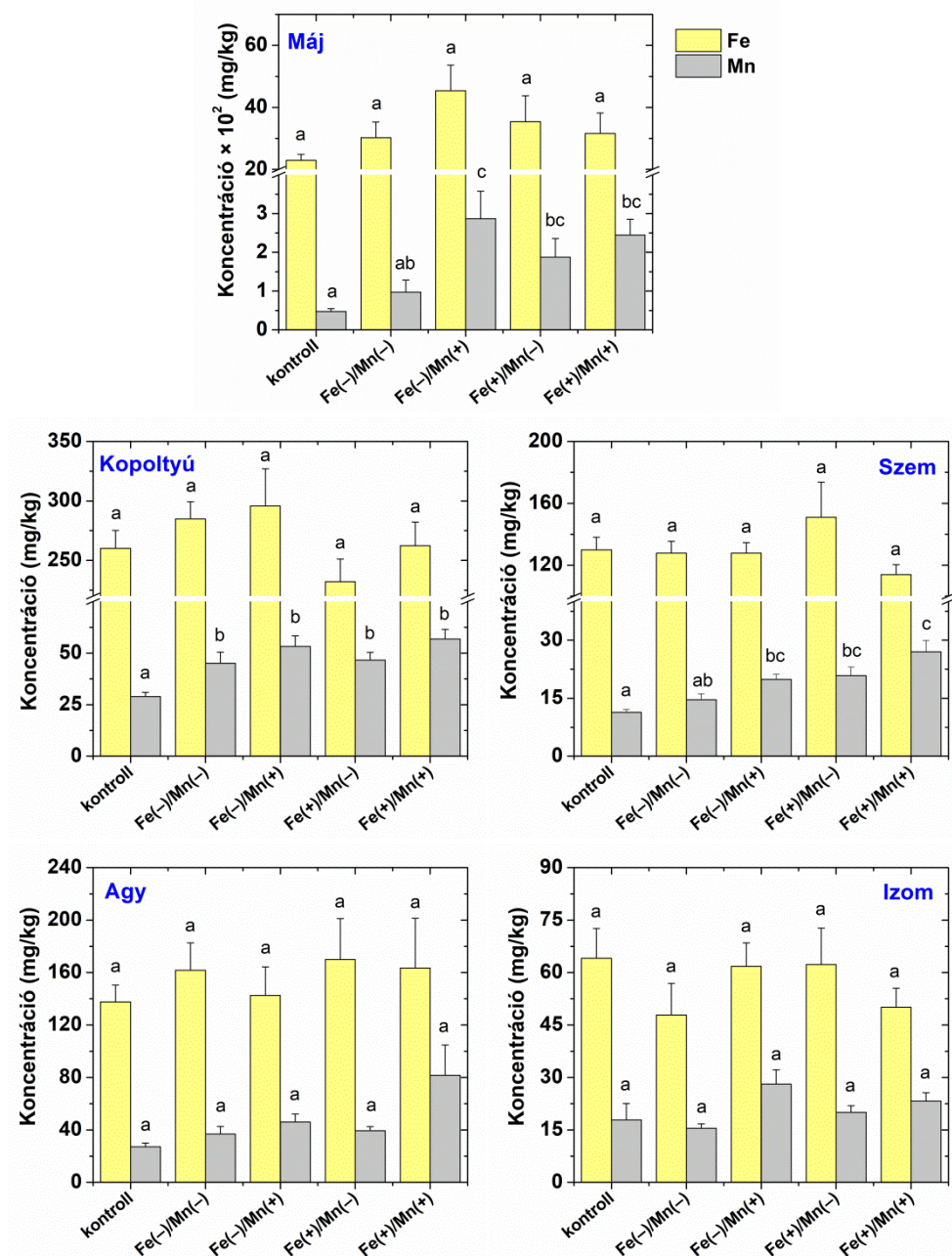
Az általunk meghatározott *TTF* értékek kisebb különbséget mutatnak az egyes kezelések között, mint a biokoncentrációs faktorok (*BCF*). Értékük 5-6 nagyságrenddel kisebb a *BCF*-hez viszonyítva. Ezek alapján biomagnifikáció nem valósult meg a kísérleteinkben a *Daphnia pulex* és *Danio rerio* táplálkozási útvonalon. A megállapításunk összhangban van korábban közölt kutatások eredményeivel. Több publikáció is igazolja, hogy a *BCF* és *TTF* értékek általában növekednek egy adott vízi tápláléklánc mentén fölfelé haladva, egészen a halakig, ahol viszont szignifikáns csökkenést mutatnak. Pianpian és munkatársai metaanalízisükben kifejtették, hogy a metil higany (MeHg) átlagos bioakkumulációja a vízből a zooplankton szervezetekbe 6 nagyságrenddel nagyobb *BCF* értékeket eredményezett, mint zooplankton szervezetekből halakba történő felhalmozódása [163]. Mathews és munkatársai a MeHg, Cd és Po biomagnifikációját vizsgálták egy torkolati táplálékláncban. A tápláléklánc alacsonyabb szintjén, a fitoplanktonokkal etetett zooplankton szervezetek (*Daphnia pulex*) esetében mérték a legnagyobb mértékű felhalmozódást [164]. Oweson és Hernroth a mangán akkumulációjának vizsgálatánál szintén a tápláléklánc alacsonyabb szintjén lévő élőlényekben mutatták ki a legnagyobb mértékű akkumulációt [165]. A jelenség egyik magyarázata a toxikus elemek jobb biológiai hozzáférhetősége a tápláléklánc alacsonyabb szintjén lévő élőlények számára. Bizonyították továbbá, hogy a vízi gerincesek (pl. halak) hatékonyabban képesek kiválasztani szervezetükből a nehézfémeket, különösen a nem esszenciális elemeket [166]. Terepi és laboratóriumi kísérletekkel egyaránt igazolták, hogy a halak esetén a toxikus elemek általában csak bizonyos szervekben

akkumulálódnak nagymértékben. A halak teljes testtömegére számolva ez kisebb mértékű akkumulálódást eredményez, ami szintén megmagyarázza a zooplankton szervezetekhez viszonyított kisebb retenciós faktorokat. Korábbi kísérletünk igazolta, hogy a vízből felvett vas és mangán egyaránt a pontyok májában akkumulálódott csak nagy mennyiségben [57]. Az ún. növekedési-hígulásnak, azaz a kísérleti periódus alatti növekedésének, szintén szerepe van a zebrahalak szervezetében mért kisebb mértékű felhalmozódásban [167, 168].

Eredményeink bizonyítják, hogy a vas és mangán az általunk alkalmazott, a felszíni vizekben már toxikusnak számító koncentrációban negatív hatással van a zebrahalak növekedésére. A halak növekedését jellemző *SGR* és *WG* értékek minden kezelt csoportban szignifikánsan kisebbek voltak a kontrollhoz viszonyítva. Korábbi munkánkban azt vizsgáltuk, hogy pontyok milyen mértékben veszik fel közvetlenül a vízből az oldott Fe(III)- és a Mn(II)-vegyületeket. A kísérleti elrendezés hasonló volt a mostanihoz, de az oldott Fe(III)- és Mn(II)-koncentrációk kisebbek voltak, mint amit a *Daphniák* kezelése során használtunk. A kisebb koncentrációban oldott fémvegyületek nem voltak szignifikáns hatással a pontyok növekedési ütemére [57]. A zebrahalak növekedésére gyakorolt negatív hatás oka lehet a vizsgált fémvegyületek eltérő felvételi módja (vízből történő, táplálék útján történő felvétel), vagy az alkalmazott koncentrációk különbsége. Ezeknek a feltételezéseknek az alaposabb vizsgálata érdekében olyan kísérleteket végeztünk, amik alapján összehasonlíthatóvá válik pontyivadékok esetén a fémvegyületek felvétele és toxicitása táplálékból, illetve közvetlenül a vízi környezetből.

4.1.5 Kezelt zooplankton szervezetekkel táplált pontyok

A Fe(III) és a Mn(II) tápláléklánc menti transzportjának és toxicitásának további vizsgálatára, pontyokat (*Cyprinus caprio*) is etettünk a 3.2.3 fejezetben leírtak szerint kezelt *Daphnia* szervezetekkel egy független kísérletsorozatban. A kísérletterv megegyezett a zebrahalak esetén alkalmazottal (3.2.3 fejezet). A pontyok szerveiben mért átlagos vas- és mangán-koncentrációk a 12. ábrán láthatók.



12. ábra. A pontyok különböző szerveiben felhalmozódott vas és mangán koncentrációja. Átlag ± standard hiba (SE), szárazanyag tartalomra vonatkoztatva; N = 9.

A különböző kezelések nem eredményeztek statisztikailag igazolható különbséget egyik szervben sem a kontroll és a kezelt csoportok vas koncentrációja között. Amint azt már a zebrahalak esetén említettük, a

különböző kezelésekben alkalmazott *Daphniák* vastartalma jelentősen nagyobb volt, mint a nem kezelt *Daphniáké*. Emiatt arra számítottunk, hogy a kezelt pontyok bizonyos szerveinek vastartalma szignifikánsan nagyobb lesz, mint a kontroll csoporté, azonban nem ezt az eredményt kaptuk. A korábbi munkánkban a Fe(III) vízből történő felvételének vizsgálata is hasonló negatív eredményt hozott. Egyedül az izom és az agy esetében mértünk szignifikánsan nagyobb vas-koncentrációt a kontroll csoporthoz viszonyítva, amikor a Fe(III) a legnagyobb koncentrációban volt a vízben (Fe(+)/Mn(+)) kezelés). A többi vizsgált szervben egyik kezelés sem okozott statisztikailag igazolható vasfelhalmozódást a kontroll csoporthoz képest [57]. Mindezek alapján elmondható, hogy a ponty ivadékok szerveiben a környezetvédelmi ajánlásokat meghaladó vas-koncentrációk sem okoznak jelentős mértékű dúsulást, sem vízből, sem pedig táplálék útján történő felvétel esetén.

A mangán esetén ezzel szemben több szervben is szignifikánsan nagyobb koncentráció alakult ki a kontroll egyedekhez viszonyítva mangánnal kezelt *Daphniákkal* történő táplálás hatására. A legnagyobb mangán-koncentrációkat a halak májában mértük. Ennél a szervnél a Fe(-)/Mn(-) kezelés kivételével, minden kezelt csoport mangán koncentrációja szignifikánsan nagyobb volt, mint a kontroll csoporté. A máj után a halak kopoltyújában mértük a legnagyobb mértékű mangándúsulást. A kopoltyúokban mért mangánkoncentrációk minden kezelésnél szignifikánsan nagyobbak, mint a kontroll egyedekben. A szem esetében is szignifikánsan nagyobb a legtöbb kezelt csoport mangánkoncentrációja, az előző két szervhez képest viszont kisebb mértékű az akkumuláció. Az alkalmazott kezelések viszont nem okoztak szignifikánsan nagyobb mangán-koncentrációt az agyban és az izmokban.

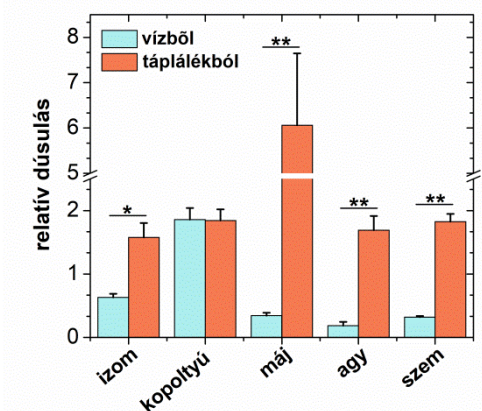
A pontyok különböző szerveiben az egyéb makro- és mikroelemek koncentrációja nem változott szignifikánsan a kezelések hatására ($p > 0,05$).

A pontyivadékok nagy testmérete miatt a teljes egyedek roncsolása nem kivitelezhető, csak szervenkénti elemzésük. A zebrahalak esetében bemutatott redundancia analízis, illetve a TTF értékek számítása egy-egy szervre nem reprezentatív és egymással nem összehasonlítható, a szervek jelentősen eltérő tömege és élettani funkciója miatt. Ennek ellenére a nagyobb dúsulást mutató halszervek esetében megfigyelhető a táplálék mangánkoncentrációja és a szervek mangánkoncentrációja közötti összefüggés. A táplálékból történő felvétel esetén a pontyok májban mért

mangán-koncentrációkban mutatkozó tendencia a legszemléletesebb. Ez jó összhangban van a máj élettani funkciójával.

Mn felvétele vízből és táplálékból

A mangán esetében mind a vízből, mind a táplálék útján történő felvétel vizsgálatánál szignifikánsan nagyobb mangánkoncentrációt mértünk a kezelések hatására több szervben is [57]. Fontos megjegyezni, hogy a két, különböző expozíciós utat vizsgáló kísérlet (vízből és táplálékból történő felvétel) során a kiindulási mangán-koncentrációk számszerűen nem összehasonlíthatók egymással, mert az első esetben a halak vízi életterében szabályoztuk ezt, a második esetben pedig csak a táplálékok életterében. Emiatt, valamint a szervenkénti elemzés miatt *BCF* és *TTF* értékek számítása és egymással történő összevetése nem reprezentatív. A két expozíciós útvonal összehasonlításához minden esetben kiszámítottuk a kontroll csoporthoz viszonyított relatív mangándúsulásokat. A kisebb vas- és nagyobb mangán-koncentrációt tartalmazó Fe(-)/Mn(+) kezelések esetében a különböző szervekre vonatkozó relatív dúsulások a 13. ábrán láthatók. A kezeléshez használt mangánkoncentrációk nehéz összehasonlíthatósága ellenére szembevetendő, hogy a táplálékból történő felvétel a máj esetén rendkívül nagy dúsuláshoz vezet, ami ennek a szervnek az élettani funkciójával teljes mértékben összhangban van. Érdekes megfigyelni, hogy egyedül a kopoltyú esetén eredményez a vízből történő felvétel összemérhető mangándúsulást a táplálékból történő felvétellel. Ez valószínűleg annak köszönhető, hogy a kopoltyú hámrétegén keresztül kisebb akadályoztatással történhet meg a Mn(II) felvétele a vízből, mint a halak egyéb külső testfelületén.



13. ábra. A pontyok különböző szerveiben dúsult mangán mennyisége vízből és táplálék útján történő felvétellel vizsgálva. Átlag \pm standard hiba (SE), N = 9. Szignifikancia szint: *: $p < 0,05$ és **: $p < 0,01$.

Pontyok túlélése és növekedése

A pontyok túlélése minden kezelés esetén 100% volt. Összevetettük a halak kísérlet kezdetén és végén mért nedves testtömegét az egyes kezelésekből. A dúsítási periódust követően a kontroll csoportban volt a legnagyobb a halak átlagos nedves testtömege, azonban nem volt statisztikailag szignifikáns különbség a kontroll és a kezelt csoportok testtömeg változása között. Mindezek alapján elmondható, hogy a zebrahalakhoz képest jelentősen nagyobb testtömegű pontyok esetében már nem okozott csökkent növekedési teljesítményt azok etetése azonos vas- és mangán-koncentrációkkal kezelt *Daphniákkal*.

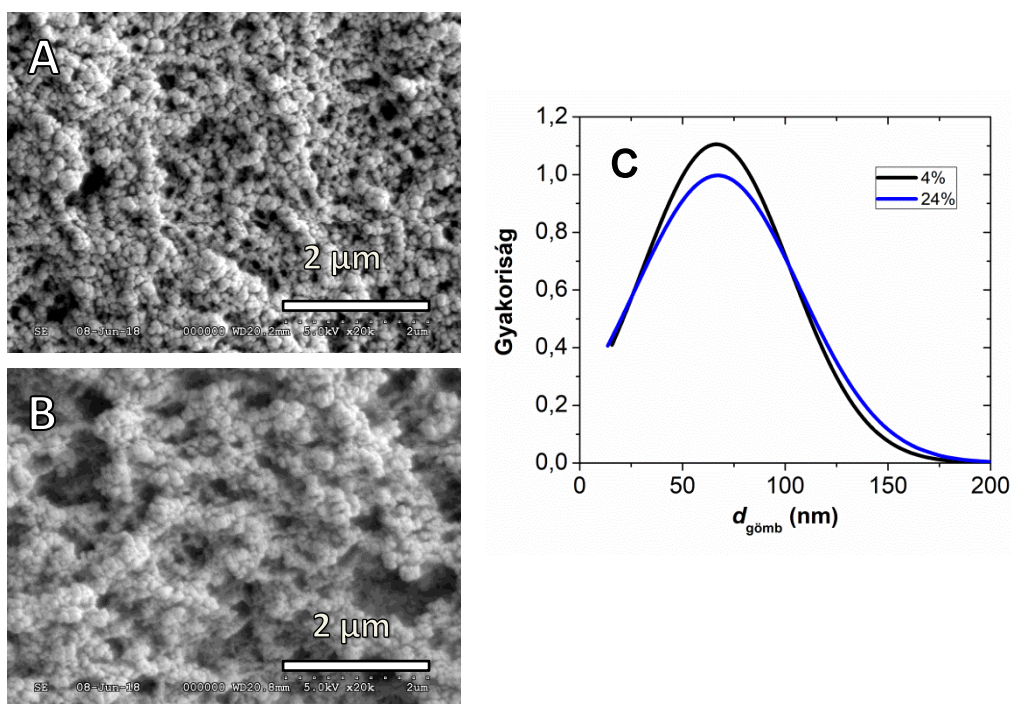
4.2 Szilika-zselatin aerogél szorbensek

A szol-gél módszerrel és szuperkritikus szárítási technika segítségével előállított hibrid aerogél monolitokat jellemzésüket követően vizes szuszpenzió formájában alkalmaztuk oldott nehézfémvegyületek megkötésére.

4.2.1 Aerogélek jellemzése

Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A legkisebb és a legnagyobb, azaz a 4 és 24 m/m% zselatint tartalmazó szilika-zselatin aerogélek pásztázó elektronmikroszkópos felvételei a 14. ábrán láthatóak. A hibrid aerogélek váza az alapstruktúrának tekinthető szilika aerogélhez hasonlóan gömb alakú, egymáshoz kapcsolódó nanorészecskékből (primer gömbökből) épül fel. A zselatin tartalomtól függetlenül a gömbök átmérője ($d_{\text{gömb}}$) a 40 – 100 nm tartományban van (4 m/m%: $d_{\text{gömb}} = 66 \pm 36$ nm; 24m/m%: $d_{\text{gömb}} = 68 \pm 40$ nm – 14/C ábra).

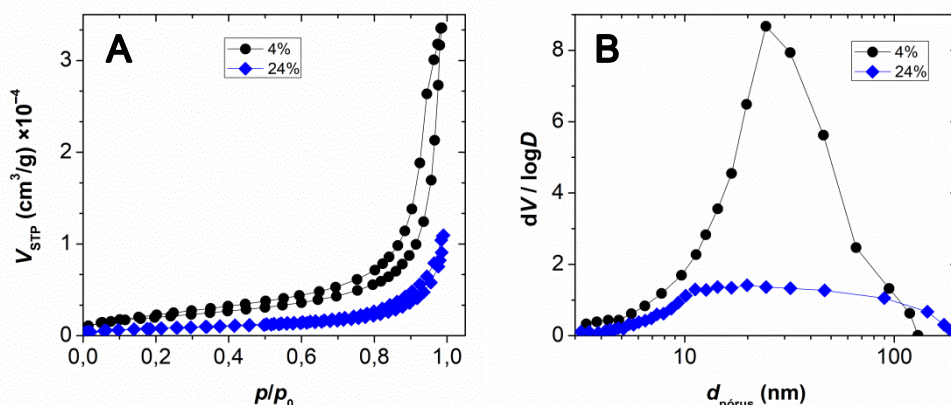


14. ábra. A 4 m/m% (A) és a 24 m/m% (B) zselatint tartalmazó szilika-zselatin hibrid aerogélek pásztázó elektron mikroszkópos felvételei 20k nagyítással. A skála egységesen 2 μm -t jelöl. A C ábrán a szilika-zselatin aerogéleket felépítő, gömb alakú nanorészecskék (primer gömbök) méreteloszlása látható.

Bár a szilika-zselatin hibridek és az alapstruktúrájának tekinthető szilika aerogél morfológiája meglehetősen hasonló, a makropórusok száma és mérete egyaránt szisztematikusan nő a zselatintartalom növelésével. Ezeknek a vizsgálatoknak a részletes eredményeit kutatócsoportunk korábbi munkája foglalta össze [122].

N₂ adszorpciós/deszorpciós porozimetria

A szilika és szilika-zselatin aerogélek nitrogén adszorpciós-deszorpciós izotermái az IUPAC osztályozása szerint IV-es típusú görbék H3 típusú hiszterézis hurokkal (15. ábra). Ez főként mezopórusokkal és esetleg kevés makropórusokkal rendelkező anyagokra jellemző. Az IUPAC ajánlása szerint a pórusos anyagokat átlagos pórusátmérőjük alapján csoportosíthatjuk [156]. Mikropórusok azok, melyek átmérője kisebb, mint 2 nm. A mezopórusok átmérője 2 és 50 nm között van. A makropórusok átmérője meghaladja az 50 nm-t. Pórusméret-eloszlás görbéket a deszorpciós izotermákból BJH-módszerrel számítottunk (15/B ábra). Ezek szintén alátámasztják a hibrid aerogélek zömében mezopórusos jellegét és a makropórusok jelenlétét. Az aerogélek további szerkezeti tulajdonságait jellemző paramétereket a 10. táblázatban foglaltuk össze. A hibrid aerogélek fajlagos felülete (S_{BET}), pórustérfogata ($V_{\text{pórus}}$) és az átlagos pórusátmérője ($d_{\text{pórus}}$) a zselatintartalom növelésével szisztematikusan csökken.



15. ábra. A 4 m/m% és a 24 m/m% zselatint tartalmazó szilika-zselatin hibrid aerogélek nitrogén adszorpciós-deszorpciós izotermái (A) és a BJH pórusméret eloszlási görbéi (B).

Az 14. ábra SEM felvételei egyértelműen mutatják, hogy az S_{BET} és $V_{\text{pórus}}$ paraméterek 10. táblázat szerinti csökkenését nem a porozitás megszűnése, hanem a makropórusok egyre hangsúlyosabb megjelenése okozza a mezopórusokkal szemben. A N_2 porozimetria működési elve miatt a $d = 200$ nm átmérő feletti makropórusok nem szerepelnek elemzésben; emiatt a 10. táblázatban szereplő adatok csak a mezopórusok összességére jellemzők, a makropórusok hozzájárulását nem tartalmazzák. Ezt a megfontolást figyelembe véve azt feltételezzük, hogy a hibrid aerogélek porozitása és fajlagos felülete minden esetben, azaz a 24 m/m% zselatint tartalmazó hibrid esetén is nagy.

10. táblázat. A szilika és szilika-zselatin aerogélek N_2 adszorpciós/deszorpciós porozimetria és a lézerdiffrakciós fényszórás mérésekből származó szerkezeti tulajdonságai (15., 16. ábra).

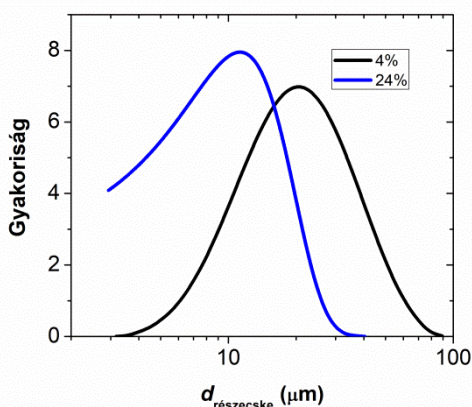
	szilika	4 m/m% zselatin	11 m/m% zselatin	18 m/m% zselatin	24 m/m% zselatin
S_{BET} (m^2/g) ^{a)}	910 ± 60	800 ± 70	630 ± 60	420 ± 50	290 ± 30
$V_{\text{pórus}}$ (cm^3/g) ^{b)}	6,2	4,9	4,5	2,3	1,7
$d_{\text{pórus}}$ (nm) ^{c)}	32	25	32	17	20
$E_{\text{Zéta}}$ (mV) ^{d)} pH = 4,0	-20	-22	-21	-19	-14
$E_{\text{Zéta}}$ (mV) ^{e)} pH = 6,0	-30	-27	-27	-26	-23
$d_{\text{részecske}}$ (μm) ^{f)}	40	20	21	18	12

N_2 porozimetria: a) BET fajlagos felület; b) Teljes pórustérfogat (BJH); c) Átlagos pórusátmérő az eloszlás görbék maximumából (BJH).

Fényszórás mérés: d) Zéta potenciál pH = 4,0 értéken; e) Zéta potenciál pH = 6,0-értéken; f) Átlagos hidratált részecskeméret az eloszlási görbék maximumából (16. ábra).

Szuszpendált részecskék méreteloszlása

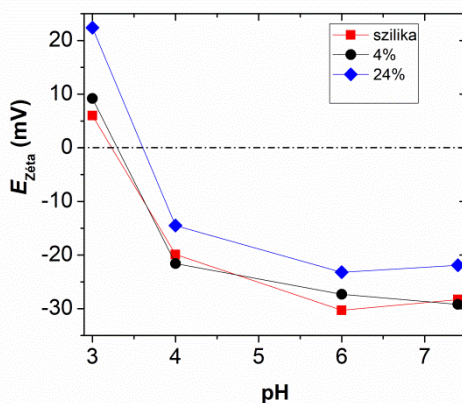
Szuszpendált szilika és szilika-zselatin aerogélek részecskeméret eloszlását nedves őrlést követően mértük (3.3.3 fejezet). A zselatintartalom növekedésével a részecskeméret eloszlásgörbék maximumhelye és szélessége egyaránt csökkenést mutat (16. ábra).



16. ábra. A 4 m/m% és a 24 m/m% zselatint tartalmazó szilika-zselatin hibrid aerogélek részecskeméret-eloszlása lézerdiffrakciós fényszórás (LDLS) alapján

Aerogél részecskék zéta potenciálja

A hibrid aerogél részecskék zéta potenciálját $\text{pH} = 3,0 - 7,4$ tartományban vizsgáltuk. A mért adatok a 10. táblázatban és 17. ábrán láthatóak. A nagyobb zselatintartalmú hibrid aerogélek zéta potenciálja minden pH -értéken nagyobb. Ennek az oka, hogy az amorf SiO_2 izoelektromos pontja kb. $\text{pH} = 3,5$ értéken, míg az A típusú zselatiné kb. $\text{pH} = 5,5$ értéken található.

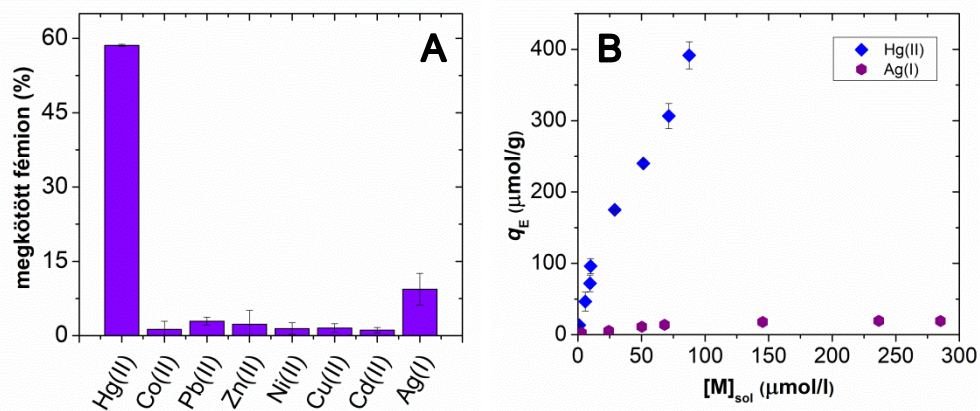


17. ábra. Szilika és szilika-zselatin aerogél részecskék zéta potenciálja a pH függvényében.

4.2.2 Szorbens szelektivitása, meghatározó körülmények

Szilika-zselatin aerogélek szelektivitása

A 4 - 24 m/m% zselatint tartalmazó szilika-zselatin aerogélek mint szorbensek oldott Hg(II), Cu(II), Cd(II), Co(II), Pb(II), Ni(II), Ag(I) és Zn(II) ionok iránti affinitását kevert reaktoros kísérletekben vizsgáltuk. A fémionok szorpcióját egyesével, illetve egy oldatban, egymás mellett több fémion jelenlétében egyaránt vizsgáltuk. A szorpció egyensúly pH-függését pH = 6 és 4 között vizsgáltuk. Mindegyik típusú kevert reaktoros kísérlet eredménye egyértelműen azt mutatja, hogy a szilika-zselatin hibrid aerogélek rendkívül Hg(II)-szelektívek. A 24 m/m% zselatint tartalmazó hibrid által szorbeált fémionok mennyiségét 6-os pH-n, $c_M = 10$ mg/l kiindulási fémion koncentrációk mellett a 18. ábra szemlélteti. A Hg(II)-n kívül az Ag(I) az egyetlen fémion, amely kimutatható mértékben kötődik a hibrid aerogélekhez a vizsgált pH tartományban. Kompetitív szorpciók kísérletek Ag(I) jelenlétében igazolják a hibrid aerogélek Hg(II)-ionok iránti szelektivitását (18/B ábra).

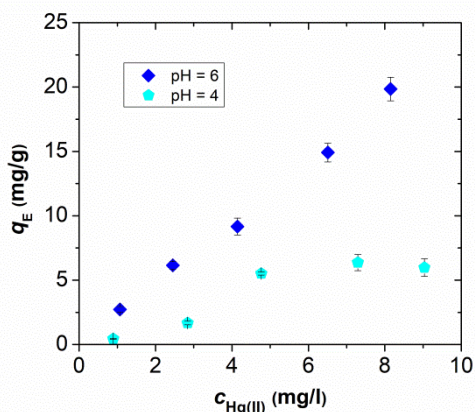


18. ábra. A: A 24 m/m% zselatint tartalmazó szilika-zselatin hibrid aerogél által szorbeált fémionok mennyisége egyensúlyban, több fémion egyidejű jelenlétében. pH = 6,0; $c_M = 10$ mg/l; 320 mg/l aerogél. (Hg(II): 49,85 μmol/l; Co(II): 169,78 μmol/l; Pb(II): 48,26 μmol/l; Zn(II): 152,95 μmol/l; Ni(II): 170,36 μmol/l; Cu(II): 157,48 μmol/l; Cd(II): 88,97 μmol/l; Ag(I): 92,68 μmol/l.) B: Jelölők: A Hg(II) és Ag(I) ionok egyidejű szorpciója során mért szorpció izoterma. pH = 6,0; 320 mg/l aerogél.

Optimális körülmények a Hg(II) megkötésére

Független kísérletekben vizsgáltuk a pH, a szorbens zselatintartalma és a kiindulási Hg(II)-koncentráció hatását.

A hibrid aerogélak izoelektromos pontja kb. $\text{pH} = 4,0$ (17. ábra), a Hg(II)-ionok pedig $\text{pH} = 6,0$ fölött már kis koncentrációban is hidrolizálnak (3.3.3 fejezet). A vártnak megfelelően a legnagyobb szorpciós kapacitást a legnagyobb alkalmazható pH értéken, vagyis $\text{pH} = 6,0$ -on mértük (19. ábra).



19. ábra. A 24 m/m% zselatint tartalmazó szilika-zselatin hibrid aerogél által szorbeált fémionok mennyisége egyensúlyban, 6,0-os és 4,0-es pH-n mérve. 320 mg/l aerogél.

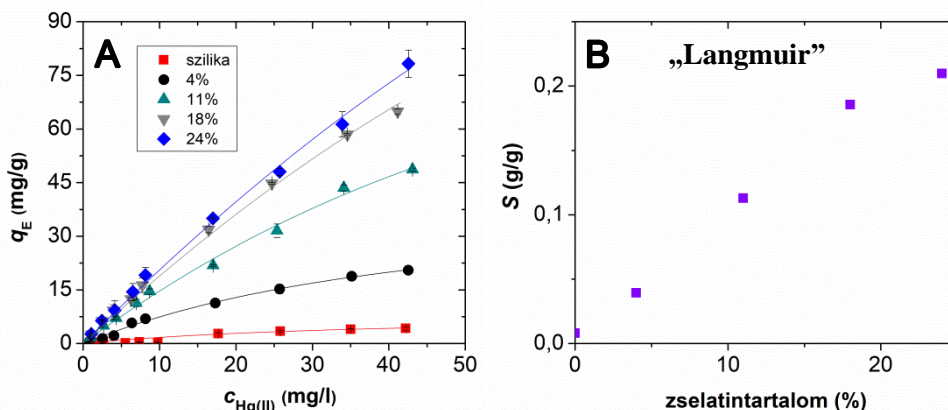
Különböző zselatintartalmú aerogélek Hg(II) megkötésére vonatkozó, $\text{pH} = 6,0$ -on mért szorpciós izotermái a 20. ábrán láthatók. Ezek az izotermák még messze állnak a telítéstől a maximálisan alkalmazott $C_{\text{Hg(II)}} = 43 \text{ mg/l}$ mellett, viszont nagyobb Hg(II)-koncentrációt nem alkalmaztunk a fémion hidrolízisének elkerülése érdekében. Az adatpontokat megpróbáltuk illeszteni különböző izoterma modellekkel, azaz matematikai görbealak-analízist végeztünk. A kísérleti pontok által meghatározott izotermák csekély görbülete miatt nem volt különbség az illeszkedés jóságában a különböző modellek esetén. A kísérletileg mért szorpciós izotermából az aerogél szorpciós kapacitását végül az egymással ekvivalens kötőhelyeket feltételező legegyszerűbb egyensúlyi modellel, azaz a „Langmuir modell”-lel számítottuk. A Langmuir izotermának megfelelő formalizmust a következő megfontolások alapján alkalmazzuk az észlelt jelenségek leírására. A szorpciót olyan körülmények között vizsgáltuk, melynek során az oldatfázis összetétele a $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ kiindulási koncentrációja kivételével állandó; emellett

a Hg(II) speciációja független a teljes koncentrációtól. Ezért a kompetitív oldatfázisú reakciók hatása nem változik a szorpciós folyamat során. A megkötést befolyásoló kölcsönhatások a rendszerünkben a pH által szabályozottak, ahogyan azt a későbbiekben részletesen kifejtjük (4.2.3 fejezet). A Langmuir izoterma azonban nem specifikálja a kötődés fizikai-kémiai tartalmát. Mindezt figyelembe véve az általunk alkalmazott körülmények között alkalmas a szorpció formális leírására. A Langmuir-izotermának megfelelő matematikai egyenletek, az egyensúlyi vagy a kiindulási Hg(II)-koncentráció alkalmazásával a következők.

$$q_E = \frac{[\text{Hg(II)}]_{\text{ads}}}{c_{\text{Agel}}} = \frac{K_L[\text{Hg(II)}]_{\text{sol}}S}{1 + K_L[\text{Hg(II)}]_{\text{sol}}} \quad (5)$$

$$q_E = \frac{[\text{Hg(II)}]_{\text{ads}}}{c_{\text{Agel}}} = \frac{\left\{ \left(c_{\text{Agel}}S + c_{\text{Hg(II)}} + \frac{1}{K_L} \right) - \sqrt{\left(c_{\text{Agel}}S + c_{\text{Hg(II)}} + \frac{1}{K_L} \right)^2 - 4c_{\text{Hg(II)}}c_{\text{Agel}}S} \right\}}{2c_{\text{Agel}}}$$

Az egyenletekben a q_E a szorbeált fémionok mennyisége a szorpciós egyensúly beálltakor, egységnyi tömegű szorbensre számolva (mg/g). A $[\text{Hg(II)}]_{\text{ads}}$ a szorpciós egyensúlyban megkötött Hg(II) oldatbeli koncentrációban kifejezve (mg/l). A c_{Agel} az aerogél koncentrációja (g/l). A $[\text{Hg(II)}]_{\text{sol}}$ az oldatban maradt Hg(II) koncentrációja a szorpciós egyensúlyban (mg/l) míg a $c_{\text{Hg(II)}}$ a kiindulási Hg(II) koncentráció (mg/l). Az S a szorbens szorpciós kapacitása (mg/g) és a K_L a Langmuir egyensúlyi állandó (l/mg).



20. ábra. A: A Hg(II)-ionok szilika és szilika-zselatin aerogéleken való szorpciójának izotermái. pH = 6,0; 320 mg/l aerogél. Jelölők: kísérleti adatpontok. Görbék: Nem lineáris illesztés „Langmuir” modellel. B: A szorpciós kapacitás változása a zselatintartalom függvényében a „Langmuir” modellel való illesztésből becsülve.

Az izotermák illesztését a nemlineáris Levenberg – Marquardt legkisebb négyzetek algoritmussal hajtottuk végre. Az eredmények a 20. ábrán láthatók. Az illeszkedés kiváló, amit a nemlineáris regressziót jellemző paraméter-bizonytalanságok (\pm SD) kicsi értékei egyértelműen igazolnak. A „Langmuir” modell illesztése által szolgáltatott izoterma-paraméterek a 11. táblázatban láthatók.

11. táblázat. A „Langmuir” modell alapján becsült izoterma-paraméterek a zselatintartalom függvényében. Az illesztések a 20. ábrán láthatóak.

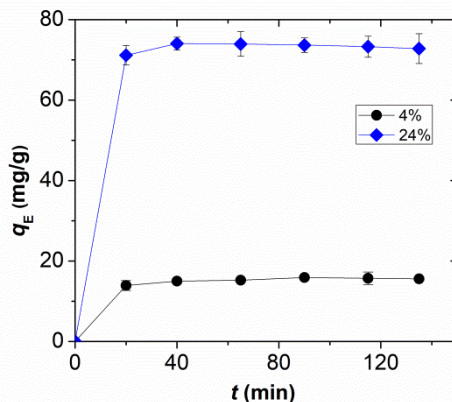
zselatin-tartalom	„Langmuir” modell	
	S (mg/g)	K_L (l/mg)
szilika	$8,1 \pm 0,1$	$0,029 \pm 0,008$
4%	39 ± 5	$0,031 \pm 0,006$
11%	113 ± 22	$0,028 \pm 0,009$
18%	185 ± 5	$0,029 \pm 0,008$
24%	209 ± 60	$0,032 \pm 0,013$

A hibrid aerogélek szorpciós kapacitását jellemző S paraméter értéke nagyobb, nagyobb zselatintartalom esetén. Ebből arra következtethetünk, hogy a zselatin jelenti az aktív helyet a Hg(II) megkötésére. Ezt alátámasztja az is, hogy a SiO₂ aerogél csak elhanyagolható mértékben szorbeál Hg(II)-ionokat (20. ábra). A hibrid aerogélek szorpciós kapacitásának zselatintartalomtól való függése azonban összetett kérdés. Ezzel a 4.2.3 fejezetben foglalkozunk majd részletesen.

A „Langmuir” modell alkalmazásával $S = 209 \pm 60$ mg/g szorpciós kapacitás becsülhető a 24 m/m% zselatint tartalmazó hibrid esetén; $K_L = 0,032 \pm 0,013$ l/mg egyensúlyi állandó mellett, pH = 6,0 értéken. A gyakorlatban 320 mg/l ebből az aerogélből $q_E = 78,3 \pm 3,8$ mg/g Hg(II)-t köt meg $c_{\text{Hg(II)}} = 43$ mg/l esetén, ami csupán 60% eltávolítási-hatékonyságnak felel meg. Ez a K_L egyensúlyi állandó kicsi értékével magyarázható. Azonban meg kell jegyezni, hogy ilyen nagy Hg(II)-koncentráció nem várható sem ipari szennyvizekben, sem természetes vizekben. Az aerogél szorbensek valós körülmények közötti alkalmazásáról a 4.3.1 fejezetben részletesen beszámolunk.

A szorpciós folyamat időfüggése

A szorpciós folyamat időfüggésének vizsgálatához a kevert reaktoros kísérletek során alkalmazott körülményeket állítottuk be. Ahogy a 21. ábrán látható, a szorpciós egyensúly már 5 perc kevertetési idő (és 10 perc centrifugálás) után beállt, még a legnagyobb vizsgált fémion koncentráció esetén is. A szorpciós egyensúly beállításához szükséges idő gyakorlatilag független a kiindulási Hg(II)-koncentrációtól és az aerogél zselatintartalmától (21. ábra). A szorpciós egyensúly rendkívül gyors létrejötte jelentős előny a gyakorlati felhasználása szempontjából.



21. ábra. Hidratált Hg(II)-ionok 4 m/m% és 24 m/m% zselatintartalmú hibrid aerogéleken történő szorpciója az idő függvényében. Az ábra x -tengelyén a teljes kontaktidő (kevertetési és centrifugálási idő összege) szerepel. $\text{pH} = 6,0$; $c_{\text{Hg(II)}} = 43 \text{ mg/l}$; 320 mg/l aerogél.

Aerogél pelletek Hg(II)-tartalma

A kevert reaktoros kísérletekben visszanyert, nedves aerogél pelleteket különböző körülmények között roncsoltuk, és vizsgáltuk a megkötött Hg(II) megoszlását a szilika és zselatin komponensek között.

Elsőként, a zselatin komponens szelektív roncsolását végeztük el. Az oldhatatlan szilikavázatot eltávolítottuk, és a tiszta oldatot elemeztük (3.3.3 fejezet). A szorbeált Hg(II)-ionok kb. 85-90%-át tudtuk visszamérni ezzel a módszerrel. A második roncsolási módszernél az aerogél pelleteket teljes mértékben oldatba vittük. Ezzel az eljárással a szorbeált Hg(II)-koncentráció teljes mennyiségét visszanyertünk (96-104%). Az eredményeket a 12. táblázatban foglaltuk össze.

Azt feltételezzük, hogy a Hg(II)-nek az a mennyisége (az összes szorbeált Hg(II) kb. 10%-a), melyet kizárólag a szorbens teljes feltárásával tudunk visszanyerni erősen kötődik a hibrid aerogélek SiO_2 komponenséhez. A részleges roncsolással is visszanyerhető Hg(II)-ionok viszont elsődlegesen a zselatinhoz kötődnek. Ezek a megfontolások is alátámasztják, hogy a Hg(II)-ionok meghatározó kötőhelye a zselatin komponens. A Hg(II)-ionok SiO_2 iránti csekély mértékű affinitását a tisztán szilika aerogéllal végzett szorpciók kísérletek is bizonyítják (20. ábra).

12. táblázat. A Hg(II)-ionok megoszlása szorpciós egyensúlyban, a 24 m/m% zselatint tartalmazó hibrid aerogél komponensei és a vizes fázis között. A roncsolást követően mért Hg(II)-koncentrációk alapján a Hg(II) teljes mennyiségének visszanyerése 96 – 104%. pH = 6,0; 320 mg/l aerogél.

$c_{\text{Hg(II) a}}$ reaktorban	Hg(II) a felülúszóban	Hg(II) az aerogél zselatin részéhez kötődve (HNO ₃ és H ₂ O ₂ -al visszanyerve)	Hg(II) az aerogél szilika részéhez kötődve (HF hozzáadásval visszanyerve)
10 mg/l	40,3 % (4,03 mg/l)	54,8 % (5,48 mg/l)	4,9 % (0,49 mg/l)
43 mg/l	40,5 % (17,42 mg/l)	49,9 % (21,46 mg/l)	9,6 % (4,13 mg/l)

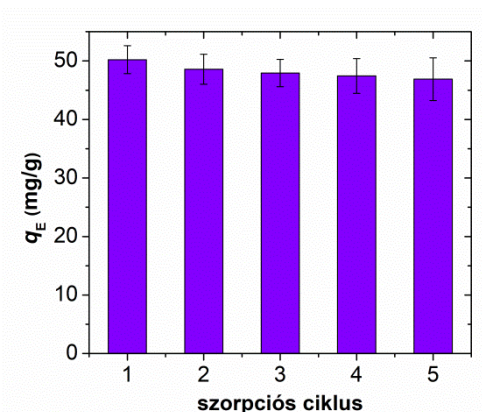
A szorpciós folyamat reverzibilitása

A szorpciós egyensúly beállta után centrifugálással visszanyert aerogél pelleteket különböző oldatokban újból szuszpendáltuk. A pelleték ioncserélt vízben való mosásával elhanyagolható mértékű volt a Hg(II)-ionok deszorpciója. 0,50 M NaCl oldat alkalmazásával a szorbeált Hg(II)-ionok kb. 62%-át nyertük vissza. 0,25 mM EDTA oldattal való mosással kb. 91%-ra nőtt a visszanyerés. A Hg(II)-ionok teljes visszanyerését 2,5 mM EDTA oldattal értük el (95-102%). Az eredmények a Hg(II)-ionok megkötődésének módjáról is információt adnak. A vonatkozó Hg(II) koncentráció 0,076 mM, tehát a teljes lemosást csak kb. 33-szoros EDTA felesleg biztosította pH = 6,0-n. Az alkalmazott körülmények között, figyelembe véve az EDTA protolitikus egyensúlyait, valamint a Hg(II) hidrolitikus egyensúlyait is, a Hg(II)-EDTA komplex látszólagos stabilitási állandója $\log\beta = 11,0$. Ez egyértelműen arra utal, hogy a Hg(II)-t erős koordinációs kötések kötik az aerogélhez. Továbbá, mivel komplexképzők alkalmazásával kvantitatív módon deszorbeálni lehetett a megkötött Hg(II)-ionokat, kijelenthetjük, hogy a fémionok reverzibilis módon kötődnek a szorbenshez, és nem redukálódnak elemi higanyra a hibrid aerogél felületén.

Az aerogél szorbens regenerálása és újbóli használata

A szorpciós egyensúly beálltat követően a szorbens centrifugálással visszanyerhető, és 2,5 mM EDTA oldattal hatékonyan regenerálható. A regenerált, 24 m/m%-ban zselatint tartalmazó szilika-zselatin aerogélek szorpciós kapacitása elhanyagolható mértékben csökken. Öt szorpció-regenerálás ciklus elvégzését követően maximum 9%-os csökkenést mértünk

a szorpciós kapacitásban az első használathoz viszonyítva (22. ábra). Ez kifejezetten előnyös a szorbensek gyakorlati alkalmazása szempontjából.



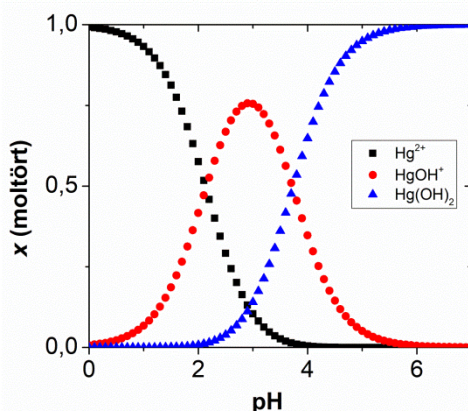
22. ábra. A 24 m/m% zselatint tartalmazó aerogél újbóli használata. A szorpciós egyensúly beállta után az aerogélt 2,5 mM-os EDTA oldattal regeneráltuk, majd egy újabb szorpciós ciklusban teszteltük. Az ábrán az egyes ciklusokban szorbeált Hg(II)-ionok mennyisége látható. pH = 6,0; $c_{\text{Hg(II)}} = 30 \text{ mg/l}$; 320 mg/l aerogél.

4.2.3 Szorpció mechanizmusa

A Hg(II)-ionok szorpciójának kinetikai és termodinamikai jellemzőit több tényező befolyásolja: a Hg(II) speciációja, a hibrid aerogél aktív helyeinek száma, azok protonáltsága (a szorbens izoelektromos pontja), a szuszpendált aerogél részecskemérete, porozitása. Ezeket meghatározza többek között a vizes fázis pH-ja.

A Hg(II) speciációja, komplexei

A Hg(II)-ionok a természetes vizekben előforduló természetes és antropogén forrásból származó ligandumokkal sokféle koordinációs vegyületet tudnak képezni. A két legegyszerűbb és leggyakrabban előforduló, a Hg(II)-ionokkal stabil komplexet képző ligandum az OH^- és Cl^- szervesetlen anionok. A hidroxó–Hg(II) komplexek képződése, azaz az oldott Hg(II)-ionok hidrolízise pH = 2 körül kezdődik, és pH = 7-en válik teljessé a semleges $\text{Hg}(\text{OH})_2$ kvantitatív képződésével. 3,5-ös pH alatt a Hg(II) főként kationok formájában fordul elő (Hg^{2+} és HgOH^+), ha más ligandum nincs jelen. A Hg(II) hidrolízisének kvantitatív oldategyensúlyi leírása, a részecskék speciációja a megfelelő termodinamikai állandók figyelembe vételével a 23. ábrán látható.



23. ábra. A Hg(II) hidrolízisének kvantitatív leírása a pH függvényében

Ezek alapján megállapítható, hogy az általunk alkalmazott pH-n (pH = 6) a Hg(OH)₂ speciesz a domináns. Ennek oldhatósága azonban nagyobb ($3,2 \times 10^{-4}$ M), mint a kísérletünk során vizsgált legnagyobb Hg(II) koncentráció ($2,15 \times 10^{-4}$ M), így csapadékképződéssel nem kell számolnunk. Ezt független kísérletekben is bizonyítottuk (3.3.3 fejezet).

Kloridionok jelenlétében 4-es pH-tól vegyes-ligandumú komplexek képződnek (pl. HgClOH), így a pH növekedése nagy Cl⁻ ion koncentráció mellett szignifikánsan csökkenti a pozitív töltésű, oldott Hg(II) specieszek egyensúlyi koncentrációját. Értelemszerűen, más természetes ligandumok (pl. huminsavak, polipeptidek, fehérjék, poliszacharidok) szintén képesek a Hg(II)-ionokkal többé-kevésbé stabil komplexek létrehozására [169].

A Hg(II) specieszek és egy szilárd szorbens között csak akkor alakulhat ki stabil kölcsönhatás, ha a szorbens funkciós csoportjainak erősebb a koordinációja a Hg(II)-hoz, mint az eredeti oldatban jelenlévő OH⁻ és Cl⁻ ionoké (és más természetes ligandumoké). A Hg(II)-ionok hatékony szorpciója és eltávolítása, csak akkor valósítható meg, ha a Hg(II)-ionok és a szorbens között erős, és lehetőleg specifikus kölcsönhatás jön létre. Más szóval, a szorbens megfelelő funkciós csoportjai a vizekben jelenlévő ligandumokkal verseng a Hg(II)-ionok megkötéséért.

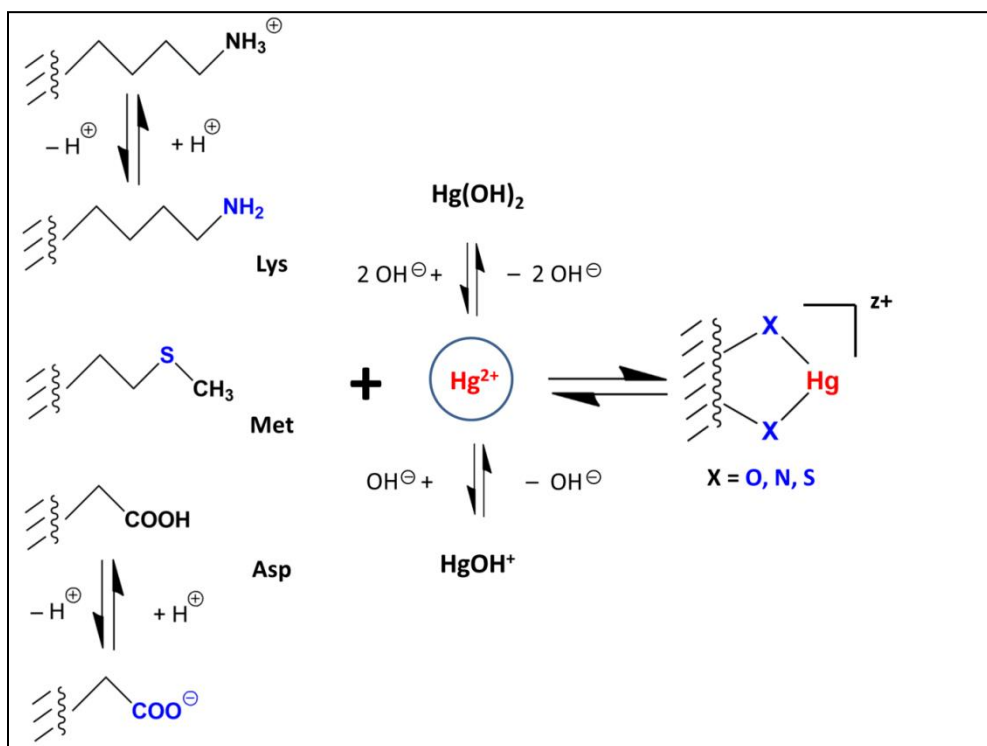
A későbbiekben, a 4.3.1 fejezetben ismertetett eredményeink bizonyítják, hogy a 24 m/m% zselatint tartalmazó szilika-zselatin hibrid hatékonyan szorbeálja a Hg(II)-ionokat természetes vízmintákból is.

Felületen történő komplexképződés, „surface complexation”

A Hg(II) megkötődése szilika-zselatin aerogélen összetett mechanizmus szerint játszódik le, ami csak egy összetett modellel írható le. Kísérleti adataink egyértelműen alátámasztják, hogy a Hg(II) szelektíven kötődik az aerogélhez, míg más kation egyáltalán nem kötődik. Továbbá bizonyítottuk, hogy a zselatin jelenti az aktív komponenst a Hg(II) megkötésére, mivel a zselatintartalom növelése növeli a szorpciós kapacitást. Ezek alapján arra következtetünk, hogy a Hg(II)-t a zselatinban előforduló, koordinációra alkalmas funkciós csoportok ($-\text{SCH}_3$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COO}^-$) kötik meg koordinatív kovalens kötésekén keresztül. Ez azt jelenti, hogy a hibrid aerogél zselatin oldalláncai és a Hg(II)-ionok között olyan erős koordinációs kötések alakulnak ki, melyek képesek más ligandumokat (pl. OH^- és Cl^-) kiszorítani a Hg(II)-ionok koordinációs szférájából. A zselatin és a Hg(II)-ionok közötti koordinációs kötések később csak egy erősebb ligandum hozzáadásával bonthatók, mint például a kelátképző EDTA. Ezen az elven alapul a Hg(II) deszorpciója és a szorbens regenerálása a korábbiakban bemutatott módon EDTA oldattal (4.2.2 fejezet).

A fehérje oldalláncok protolitikus folyamatait a megkötődés mechanizmusának leírásánál mindenképpen figyelembe kell venni. Ezeket a folyamatokat makroszkópicusan az izoelektromos ponttal tudjuk jellemezni. A hibrid aerogélek zéta potenciálja nagyobb zselatintartalom esetén (a pH-tól függetlenül) nagyobb (17. ábra, 10. táblázat). A 24 m/m%-os hibrid aerogél izoelektromos pontja kb. $\text{pH} = 4$, így a gyakorlati alkalmazás szempontjából hasznos pH tartományban ($\text{pH} = 4 - 6$) a hibrid aerogél funkciós csoportjai nagy valószínűséggel deprotonáltak.

Mindezek alapján a 24. ábrán mutatjuk be a javasolt megkötődési sémát, amely mind a Hg(II) oldatbeli speciációját, mind pedig az aerogélen lévő, a megkötés szempontjából jelentős funkciós csoportok protonáltságát figyelembe veszi.



24. ábra. A Hg(II) megkötődésének feltételezett mechanizmusa és az ezt meghatározó egyensúlyi folyamatok sémája.

Egy realiztikus, a megkötődés mechanizmusát részletesen leíró komplexkémiai modell megalkotható lenne a megfelelő protonálódási és komplexképződési makro- és mikroállandók meghatározásával, és az egyes specieszek kötődésének vizsgálatával. Ehhez a klasszikusan alkalmazott módszereket (pH-potenciometria, NMR titrálás, stb.) heterogén rendszerre kell adoptálni. Ez a megközelítés az irodalomban felületen történő komplexképződés (*surface complexation modelling*) néven terjedt el [170, 171]. Egy ilyen realiztikus modell kidolgozása nem része a jelen doktori munkának, de távlati terveink között szerepel.

Az aerogél összetételének és szerkezetének hatása

A zselatin biztosítja az aktív kötőhelyeket a Hg(II)-ionok számára, így értelemszerűen a nagyobb zselatintartalom az aerogélek nagyobb szorpciós kapacitását eredményezi (20. ábra, 11. táblázat). A szorpciós kapacitást a szuszpendált részecskék méreteloszlása is befolyásolja, mivel a kisebb részecskeméret nagyobb fajlagos felülethez vezet. Ez előnyös tényező a nagyobb zselatintartalmú hibridek esetén, mivel azok kisebb méretű részecskékre degradálódnak vízzel történő kölcsönhatásuk során. Ez azzal

magyarázható, hogy az alapváz kollagén molekuláit másodlagos kémiai erők tartják össze, melyek hidratáció hatására könnyen felbomlanak, míg a kovalens szilikaváz hidrolízise korlátozott.

A nagy zselatintartalomnak azonban előnytelen hatása is van. A zselatin nagymértékű hidratációja előidézi a hibrid alapváz mikroszkópikus átrendeződését és emiatt az aerogél pórusos szerkezetének torzulását. A nagy zselatintartalmú hibridek pórusai eltömődnek a zselatin mikroszkópikus duzzadása miatt, ami a hidratált aerogél részecskék átjárhatóságának jelentős csökkenését eredményezi. Ez egyrészt anyagtranszport gátlást okoz, másrészt hozzáférhetetlenné válik a szorpciós kötőhelyek egy része. Összegezve, bár a zselatintartalom növelésének hatására nő az aktív kötőhelyek száma, egy bizonyos zselatin tartalom felett ezt ellensúlyozza az aerogél pórusainak bezáródása vízben. Így egy határérték fölött az aerogélek szorpciós kapacitása nem növelhető tovább zselatintartalmuk növelésével (20. ábra).

Fontos megjegyezni, hogy a hibrid aerogélek szilika komponense bizonyos mértékig hatékonyan megőrzi a hidratált szorbens porozitását és megakadályozza a pórusos szerkezet vízben való teljes összeomlását. Ez teszi mégis lehetővé a fémionok gyors bejutását a részecskék pórusaiba, biztosítja a szorpciós egyensúly gyors beállását, és a szorpciós kapacitás megőrzését. Tehát a hibrid szilika-zselatin aerogélek mindkét komponensének meghatározó jelentősége van a szorbens végső tulajdonságainak kialakulása szempontjából. (Különböző összetételű hibrid szilika-zselatin aerogélek hidratációját és a hidratáció következtében történt szerkezeti változásokat kutatócsoportunk további tagjai részletesen vizsgálták [122, 124].

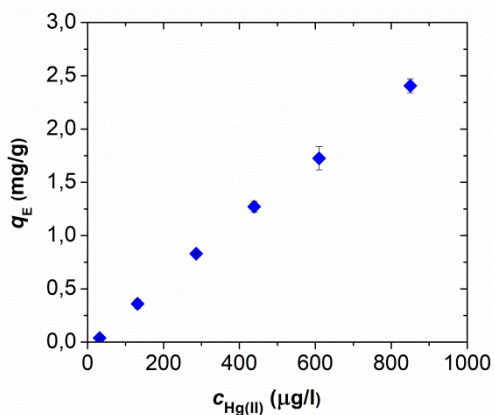
A szilika-zselatin aerogél szelektivitása

A különböző típusú natív kollagén fehérjék és az ezekből részleges hidrolízissel előállított zselatin Ag(I)- és Hg(II)-vegyületek iránti nagy affinitása a fényképészet kezdete óta jól ismert. A hatás a fehérje oldalláncain nagy számban jelenlévő $-NH_2$, $-COOH$; még inkább $-SH$, $=S$ és $-S-S-$ funkciók csoportoknak tulajdonítható. Az utóbbi funkciók csoportok lágy (*soft*) Lewis bázisok, melyek ideális ligandumok az Ag(I) és Hg(II)-ionok számára, amik lágy Lewis savak. Tehát a lágy jellegű funkciók csoportok jelenléte a zselatin oldalláncain magyarázhatja a szilika-zselatin aerogélek Hg(II)-ionok iránti szelektivitását.

4.3 Remediációs vizsgálatok aerogélekkel

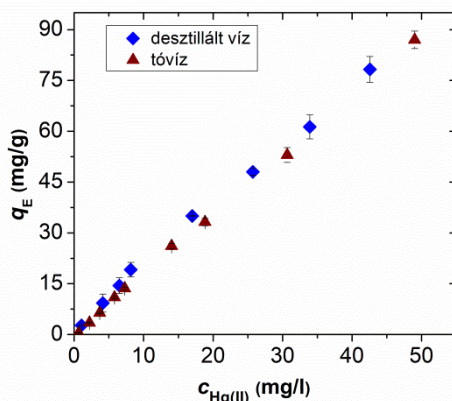
4.3.1 Aerogél szorbensek alkalmazása valós körülmények között

Az oldott Hg(II)-vegyületek koncentrációja a természetes vizekben, még jelentős szennyezés esetén is általában 1,0 mg/l alatti. Független, kevert reaktoros kísérletekben teszteltünk a Hg(II)-ionok megkötését $c_{\text{Hg(II)}} = 0,030\text{--}1,0$ mg/l-es koncentráció tartományban, 6,0-os pH-n. A 24 m/m% zselatint tartalmazó hibridet 320 mg/l koncentrációban alkalmazva a Hg(II)-ionok eltávolítási hatékonysága 93% és 91% közötti (25. ábra).



25. ábra. A Hg(II)-ionok 24 m/m% zselatint tartalmazó szilika-zselatin aerogélen történő szorpciójának izotermája. pH = 6,0 és 320 mg/l aerogél koncentráció.

A természetes vizekben számos olyan szerves és szervetlen komponens van jelen, melyek alapvetően befolyásolhatják az oldott Hg(II)-ionok kémiai speciációját. Ezek többnyire redox-aktív anyagok (pl. szerves savak, szulfitek, nitritek) vagy komplexképző vegyületek (pl. egyfogú vagy kelátképző ligandumok). A Hg(II)-ionok speciációjának megváltozása nagymértékben befolyásolja szorbensekkel szemben mutatott viselkedését is. A 24 m/m% zselatint tartalmazó hibrid aerogél szorpciós kapacitását egy gazdag növény- és állatvilággal rendelkező helyi tóból származó vízben is vizsgáltuk. A 26. ábrán látható, hogy a Hg(II)-ionok szorpciója a hibrid aerogélen gyakorlatilag változatlanul végbemegy függetlenül a tóvízben lévő egyéb oldott anyagoktól.



26. ábra. A Hg(II) szorpciója 24 m/m% zselatint tartalmazó szilika-zselatin aerogélen ioncserélt vízben és egy természetes tóból származó vízmintában (320 mg/l aerogél).

4.3.2 Aerogélen történő szorpció ökotoxikológiai modellrendszerben

A kevert reaktoros kísérletek kiegészítésére és az aerogél szorbensek remediációs hatékonyságának tesztelésére HgCl₂-dal kezelt, élő papucsállatkákat (*Paramecium caudatum*) is tartalmazó vízi modellrendszert állítottunk össze. A papucsállatkák érzékenyek a nehézfémzennyezésre, így egy részük Hg(II)-vel történő kezelés hatására elhullott. A Hg(II)-toxicitás kvantitatív leírása érdekében számszerűsíteni kellett a kultúrák életképességét.

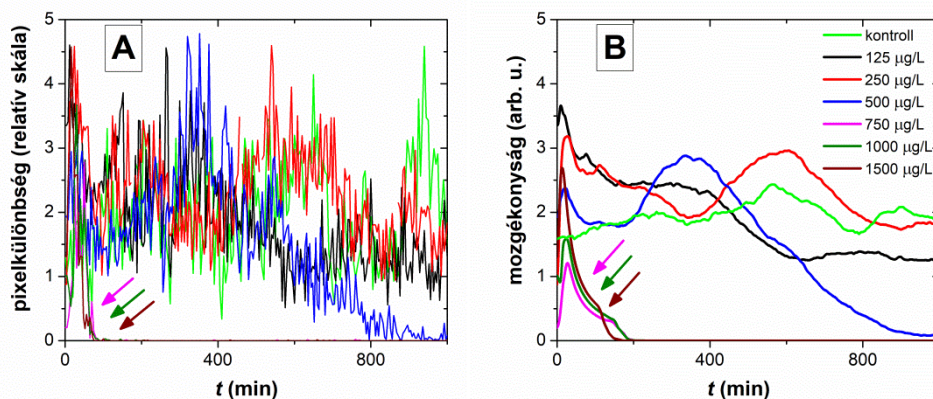
Papucsállatka kultúrák életképességének számszerűsítése

A papucsállatkák életképessége egyenesen arányos mozgékonyaságukkal [172, 173]. A sejtek mozgékonyaságának számszerűsítése érdekében az egyes kultúrákról videómikroszkóppal készítettünk felvételt. Az egymást követő képkockák pixel-különbségeit képelemző szoftver segítségével kivontuk egymásból, majd a megfigyelési idő függvényében ábrázoltuk. Az így kapott diagramokat mozgékonyasági görbéknek neveztük el. Az egymást követő felvételek közti pixel-különbségeket az élő papucsállatkák elmozdulása okozza a megfigyelési idő alatt. Amikor a számszerűsíthető pixel-különbségek megszűnnek az egymást követő felvételek között, a mozgékonyasági görbe nulla értéket vesz fel. Ez a papucsállatkák mozgásának megszűnését, azaz az egyedek elhullását jelenti [174].

Az élő papucsállatkák gyors, spirálszerű, csillós mozgása a mozgékonyági görbék nagy amplitúdójú fluktuációját eredményezi. Azonban éppen ez a gyors, szüntelen mozgás teszi lehetővé, hogy egy egyszerű, robosztus képelemző protokoll segítségével számszerűsíteni tudjuk mozgékonyágukat videómikroszkóppal rögzített felvételek alapján. Ezen okok miatt a mozgékonyág megszűnését, azaz a kultúra teljes elhullását a mozgékonyági görbék lineáris trendvonalal való illesztésével számszerűsítettük. A trendvonal kezdőpontját minden kísérlet esetén a mozgékonyág monoton csökkenésének kezdete határozta meg. A trendvonal x -tengely metszetét a meredekségének és az y -tengely metszetének felhasználásával számoltuk ki. Az x -tengely metszet megadja azt az időpontot amikor a kultúra mozgékonyága nullára csökken, vagyis az élő sejtek száma nulla. Ezt a becsült időpontot a papucsállatkák túlélési idejének neveztük el, ami a kultúrák számszerűen kifejezett életképességének felel meg.

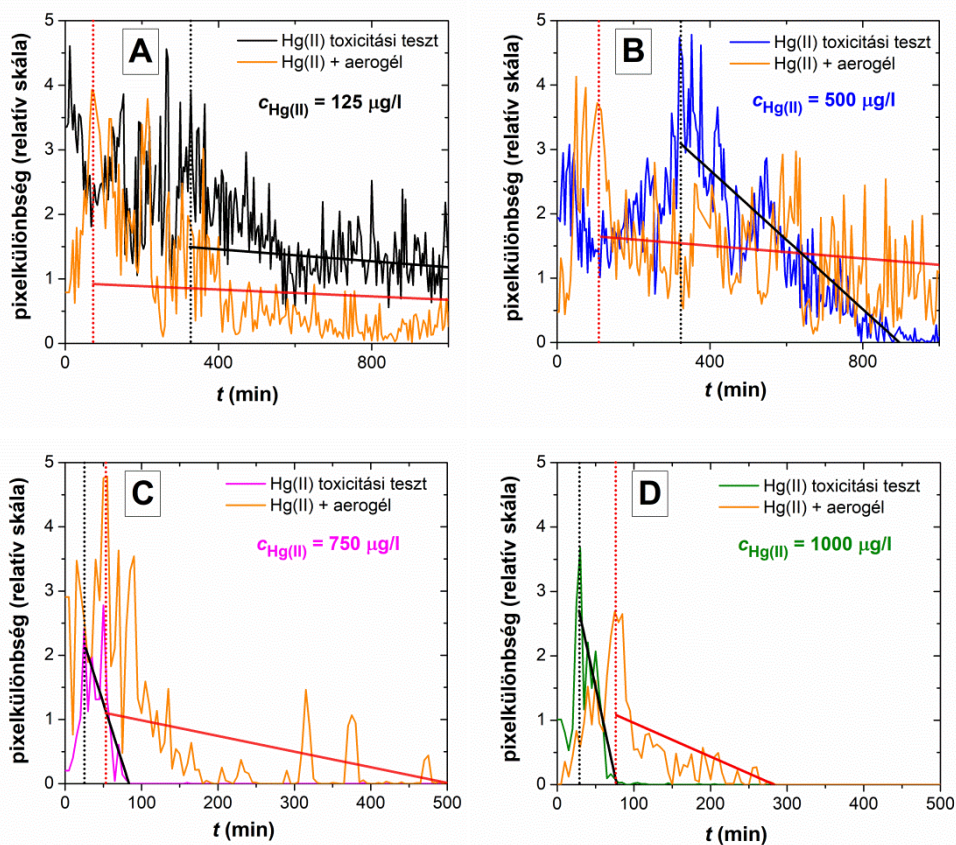
Toxikológiai és remediációs kísérletek

A 27. ábrán láthatóak azokban a kísérletekben kapott mozgékonyági görbék, ahol a papucsállatka kultúrákat kizárólag $HgCl_2$ -dal kezeltük, egyre növekvő koncentrációban. A görbék átláthatóságának megkönnyítése érdekében egy simítási eljárással, a szomszédos pontok átlagolásával (*adjacent averaging*) kezelt adatsort is bemutatunk (25. ábra).



27. ábra. $HgCl_2$ -dal kezelt papucsállatka kultúrák mozgékonyága a megfigyelési idő függvényében. A mozgékonyág nullára csökkenése a teljes kultúra elhullását jelenti. Az alkalmazott $Hg(II)$ -koncentrációk a jelmagyarázatban láthatóak. A: eredeti adatsorok; B: simított görbék (*adjacent averaging* módszer).

A papucsállatkák trendvonalakkal illesztett mozgékonyági görbéi különböző Hg(II)-koncentrációk alkalmazása mellett a 28. ábrán láthatók. A 28. ábra paneljei bemutatják, hogy ugyanolyan kiindulási Hg(II)-koncentráció esetén a hozzáadott aerogél szorbens milyen hatással van a kultúrák mozgékonyására. A 27. és 28. ábra görbéinél azonos színek alkalmaztunk a különböző Hg(II)-kezelések jelölésére. A 28. ábra narancssárga görbéi minden esetben az adott Hg(II)-kezeléshez tartozó, aerogél jelenlétében mért adatsorokat jelölik.



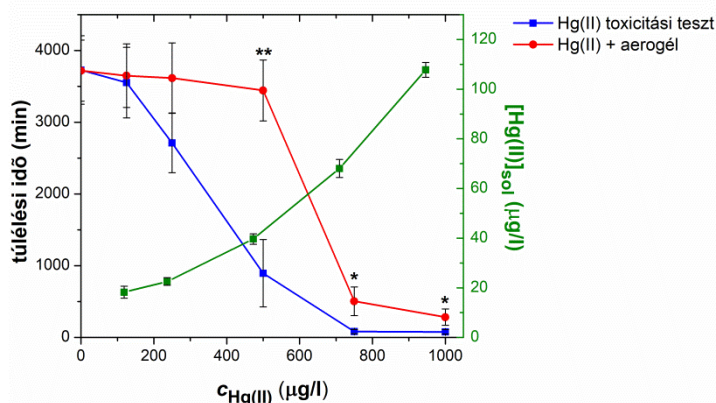
28. ábra. HgCl₂-dal kezelt papucsállatka kultúrák mozgékonyág görbéje az aerogél szorbens jelenlétében és nélküle. A mozgékonyág monoton csökkenésének kezdetét szaggatott vonallal jelöltük a görbéken. A folytonos fekete vonalak a Hg(II) toxicitási tesztek során, aerogél alkalmazása nélkül kapott görbékre illesztett trendvonalak. A folytonos piros vonalak az aerogél szorbens alkalmazása mellett kapott görbékre illesztett trendvonalak.

Az életképes papucsállatkák mozgékonyságának csökkenése nagyobb Hg(II)-koncentrációknál már szabad szemmel is látható volt a mikroszkópos felvételekből összeállított videóknál. Ezek alapján a videók alapján megbecsültük azt az időt, amikorra az életképes sejtek száma a kultúra kiindulási sejttségéhez viszonyítva 10%-ra csökkent (13. táblázat).

13. táblázat. A kultúrák kiindulási sejttségének 10%-ra csökkenéséig eltelt idő, különböző Hg(II)-koncentrációk hatására, az aerogél jelenlétében és anélkül. A táblázatban feltüntetett adatokat a mikroszkópos felvételekből összeállított videók alapján, a \pm SD értékeket az ismételt mérések alapján becsültük.

$c_{\text{Hg(II)}} (\mu\text{g/l})$	Hg(II) toxicitási teszt	Hg(II) + aerogél
0 (kontroll)	életképes kultúra	életképes kultúra
125	életképes kultúra	életképes kultúra
250	életképes kultúra	életképes kultúra
500	750 \pm 110 min	életképes kultúra
750	75 \pm 10 min	420 \pm 45 min
1000	65 \pm 10 min	220 \pm 25 min

A mozgékonyági görbék illesztéséből (28. ábra) kapott túlélési időket az alkalmazott Hg(II)-koncentráció függvényében ábrázoltuk a 27. ábrán. A túlélési idők viszonylag nagy szórásának (SD) oka a mozgékonyági görbék fluktuációja. Az adatpontok illesztésével számított túlélési idők kiváló egyezést mutatnak a rekonstruált videók alapján becsült túlélési idővel (13. táblázat).



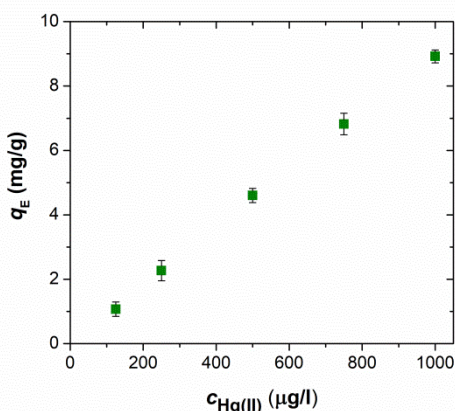
29. ábra A papucsálatkák túlélési ideje a kiindulási Hg(II)-koncentráció függvényében. A kék jelölők az aerogél hozzáadása nélkül végrehajtott Hg(II) toxicitási tesztek adatpontjai, a piros jelölők a 100 mg/l aerogél szorbens hozzáadásával kivitelezett remediációs tesztek adatpontjai. Az adatpontok és hibásávok a független ismétlések összesített eredményét mutatják. Szignifikancia szint: *: $p < 0,05$ és **: $p < 0,01$. A zöld jelölők a kiindulási Hg(II)-koncentráció függvényében ábrázolt oldatban lévő egyensúlyi Hg(II)-koncentrációk, 100 mg/l aerogél szorbens alkalmazásával (28. ábra).

Az aerogél alkalmazása nélkül elvégzett Hg(II) toxicitási kísérletek értékeléséből az alábbi következtetések vonhatók le. A papucsálatkák túlélése egyértelmű dózis-hatás összefüggést mutat. A 29. ábrán látható, hogy 125 $\mu\text{g/l}$ Hg(II)-nek nincs szignifikáns hatása a sejtek életképességére. Az ennél nagyobb Hg(II)-koncentrációk viszont a papucsálatkák túlélési idejének csökkenését okozzák. 125–750 $\mu\text{g/l}$ Hg(II)-koncentráció tartományban a sejtek túlélési ideje meredeken csökken a Hg(II)-koncentráció növelésével, megközelítőleg lineáris módon. 750 és 1000 $\mu\text{g/l}$ Hg(II)-koncentrációk esetén 70-80 perc után detektálható a papucsálatka kultúra teljes pusztulása.

Az aerogélek biokompatibilitását különböző koncentrációban szilika-zselatin aerogélt tartalmazó kultúrákkal teszteltük (100; 250; 500 mg/l), Hg(II) hozzáadása nélkül. Az alkalmazott koncentrációk egyike sem csökkentette a papucsálatkák túlélési idejét a megfigyelési periódus alatt. (A 29. ábra első pontja a sejtek túlélési ideje 100 mg/l aerogél koncentráció jelenlétében, ahol $c_{\text{Hg(II)}} = 0$). A szorbensek hatékonyságának tesztelésére a 100 mg/l -es aerogél koncentrációt találtuk optimálisnak, ugyanis nagyobb koncentráció alkalmazása nem előnyös gyakorlati alkalmazás során. Továbbá a videómikroszkópos felvételek kiértékelése a bemutatott egyszerű

képelemzési protokoll használatával kevésbé megbízható nagyobb aerogél koncentráció mellett.

A 29. ábra szemlélteti a papucsállatkák túlélési idejét a vizsgált Hg(II)-koncentrációk függvényében 100 mg/l aerogél szorbens jelenlétében. Az eredmények egyértelműen igazolják, hogy az aerogél szorbens alkalmazása szignifikánsan növeli a Hg(II)-al kezelt papucsállatka kultúrák túlélési idejét. Az aerogél hozzáadásának eredményeként a papucsállatkák többsége életképes volt a 24 órás megfigyelési periódus teljes időtartama alatt $c_{\text{Hg(II)}} = 500 \mu\text{g/l}$ -ig (29. ábra). Az aerogél alkalmazásával és alkalmazása nélkül mért túlélési idők összehasonlításával szembevetve, hogy a túlélési idők meredek csökkenésének kezdőpontja $c_{\text{Hg(II)}} = 125 \mu\text{g/l}$ -ről $500 \mu\text{g/l}$ -re tolódik az aerogél szorbens jelenlétében. E felett a koncentráció felett szignifikánssá válik a sejtek elhullása. Egy másik jelentős különbség a toxicitási és a remediációs vizsgálatokban mért túlélési idők között az, hogy az aerogél jelenlétében a túlélési idők sokkal meredekebb csökkenése figyelhető meg a Hg(II)-koncentrációk növelésével. Ennek a magyarázata, hogy a szorpció törvényszerűségeinek megfelelően, az aerogél jelenlétében az oldatban lévő Hg(II)-ionok egyensúlyi koncentrációja $[\text{Hg(II)}]_{\text{sol}}$ meredeken, nem lineáris módon növekszik a kiindulási Hg(II)-koncentráció függvényében ($c_{\text{Hg(II)}}$). A megadott körülmények között mért szorpció izoterma a 30. ábrán látható. Az oldatban maradt Hg(II)-ionok $[c_{\text{EqHg(II)}}]$ koncentrációját az összehasonlíthatóság érdekében a 29. ábrán, a túlélési idők mellett is feltüntettük.



30. ábra. A Hg(II)-ionok 24 m/m% zselatint tartalmazó szilika-zselatin aerogélen való szorpciójának kísérleti izotermája. Kevert reaktoros kísérletek; pH = 6,0; 100 mg/l aerogél.

A papucsállatkák túlélési ideje fordítottan arányos a sejtek által felvett Hg(II)-koncentrációval. Értelemszerűen a szorpciós egyensúly beállításával csökken a sejtek által felvehető, oldott Hg(II)-ionok mennyisége. Az élő sejtek és az aerogél együttes jelenléte esetén összetett megoszlási egyensúly alakul ki. Ez szabályozza az oldatban maradt, a szorbens felületén megkötött, és a sejtek által felvett Hg(II)-ionok mennyiségét. Ennek az összetett egyensúlyi rendszernek köszönhető, hogy a papucsállatkák túlélési ideje nagyon meredek csökkenést mutat az összes Hg(II)-koncentrációhoz viszonyítva az aerogéllal kezelt kultúrákban (29. ábra). $c_{\text{Hg(II)}} = 500 \mu\text{g/l}$ -ig az aerogél a toxikus szint alatt tartja az „effektív” Hg(II) koncentrációját, de nagyobb kiindulási Hg(II)-koncentrációk esetén a sejtek által felvehető Hg(II)-ionok koncentrációja eléri azt a szintet, ami már a sejtek elhullását okozza.

A Hg(II) toxicitás mechanizmusa

Az oldott HgCl₂ papucsállatkákra vonatkozó 24 órás LC50 értéke a nem remediált kultúrákban kissé nagyobb, mint 125 $\mu\text{g/l}$, míg az aerogél jelenlétében kb. 500 $\mu\text{g/l}$. A Hg(II)-ionok toxicitását már vizsgálták számos módszerrel, de a kísérleti körülmények nagy eltérése miatt a közölt LC50 értékek szignifikánsan különböznek egymástól [157-160]. Egy frissen megjelent metaanalízis olyan toxikológiai vizsgálatokat hasonlít össze, melyekben csillós egysejtűeket alkalmaztak modellszervezetként [43]. A csillós fajok érzékenységre irányuló vizsgálatok kimutatták, hogy a *Paramecium caudatum* a Hg(II)-vel szemben nem a legérzékenyebb faj. A korábbi publikációk elemzésével Vilas-Boas és munkatársai arra a következtetésre jutottak, hogy a *Paramecium caudatum* Hg(II)-ra vonatkozó LC50 értéke átlagosan kb. 260 $\mu\text{g/l}$. Ezt a legtöbb esetben viszonylag kis számú egyed kézzel történő leszámolásával állapították meg. A publikált LC50 értékek jó egyezést mutatnak az általunk közölt eredményekkel (28., 29. ábra), különösen azt figyelembe véve, hogy jelen tanulmányban a sejtek mozgékonyasága volt az elsődleges, életképességet kifejező információ. Így elmondható, hogy az általunk újonnan alkalmazott, automatizált, jelentősen nagyobb egyedszám megfigyelésére alkalmas *time lapse* videómikroszkópos eljárás ugyanolyan mértékben alkalmas toxikológiai és remediációs vizsgálatok elvégzésére, mint a hagyományos, kézi egyed-számolás.

Liu és munkatársai a vízben oldott Hg(II)-ionok akkumulálódását és toxikológiai mechanizmusát vizsgálták öt különböző *Tetrahymena* faj

alkalmazásával [157]. A *Tetrahymena*-k egysejtű eukarióta protozooák, szintén gyakran alkalmazott modellszervezetek nehézfémvegyületek tesztelésére irányuló toxikológiai vizsgálatokban. Áramlásos citometriát (flow cytometry, FACS) és propídium jodid (PI) festést alkalmaztak a Hg(II) által okozott membránkárosodás és fokozott intracelluláris reaktív oxigén speciesz (ROS) termelődés meghatározásához. Azt állapították meg, hogy az élőlényeket 100 µg/l Hg(II)-nek 24 órán át kiteve a sejtfunkciók sértetlenek maradtak, viszont nagyobb Hg(II)-koncentráció esetén a ROS-koncentráció növekedés sejthalált váltott ki. Ilyen kicsi koncentrációban a Hg(II) azonban a sejtmembránt még nem károsította. Saját kísérleteinkben azt tapasztaltuk, hogy a papucsállatkák elhullása 125 µg/l Hg(II)-koncentráció felett már jelentős. Ezért feltételezhető, hogy a papucsállatkák elhullását is a Hg(II) felvétele és az intracelluláris ROS-koncentráció növekedés okozza. Összhangban az eddig tárgyaltakkal, ez a gondolatmenet is arra a következtetésre vezet, hogy a szilika-zselatin aerogél a fémionok megkötésével hatékonyan gátolja azok felvételét, és így megvédi a sejteket a Hg(II)-mérgezésről. Feltételezhető, hogy a szorbens remediációs hatása sokkal kisebb lenne, ha a Hg(II)-ionok már a sejtmembránt károsítanák. Ebben az esetben ugyanis a szorbens és a sejtmembrán versengene a Hg(II) megkötéséért, ami csak a szorbens nagy koncentrációjának alkalmazásával lenne hatékonyan eltolható. Ahhoz, hogy a sejtmembránon megkötött Hg(II) mennyisége szignifikánsan csökkenjen, sokkal nagyobb szorbens-koncentrációra lenne szükség.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Doktori munkám során a felszíni vizeket érő Fe(III)- és Mn(II)-vegyületek terjedési mechanizmusát és akkumulálódását vizsgáltuk a vízi tápláléklánc különböző szintjeit képviselő élőlényekben. Olyan laboratóriumi tesztrendszereket és analitikai módszereket dolgoztunk ki, amik lehetővé teszi a különböző expozíciós útvonalak független vizsgálatát.

A fémvegyületek felvételét elsőként zooplankton szervezetekben (*Daphnia pulex*) vizsgáltuk. A két fémion akkumulálódási mechanizmusában jelentős különbséget figyeltünk meg. Megállapítottuk, hogy a mangánvegyületek koncentrációjukkal arányos dúsulást mutatnak a zooplankton szervezetekben. Ezzel szemben a Fe(III) nem a kezelésekben alkalmazott koncentrációkkal arányosan dúsult a *Daphnia* szervezetekben.

A fémvegyületek tápláléklánc menti terjedésének vizsgálatára a kezelt *Daphniákat* először zebrahalakkal etettük fel. A két fémion koncentrációjának növekedése a zebrahalakban a *Daphniákban* mért vas- és mangánkoncentrációval arányos dúsulást mutatott. Mind a redundancia analízis, mind a számított dúsítási faktorok (*BCF* és *TTF* értékek) alátámasztják a vízben, a zooplankton szervezetekben és a halakban mért fémkoncentrációk közötti összefüggést. A fémvegyületek táplálékláncon keresztüli átadása egyértelműen kimutatható. Igazoltuk továbbá, hogy az ajánlott határértékeket jóval meghaladó Fe(III) és Mn(II) koncentrációk nem okozzák a vizsgált szervezetek elhullását, de a zebrahalak növekedését negatívan befolyásolják. A fémvegyületek vízből *Daphnia pulex* szervezetekbe történő akkumulálódását jellemző *BCF* értékek 5-6 nagyságrenddel nagyobbak, mint a fémionok *Daphniák*ból zebrahalakba történő átadást jellemző *TTF* értékek. Ezek alapján kijelenthető, hogy biomagnifikáció nem valósult meg a vizsgált tápláléklánc útvonalon.

Ponty ivadékokat is etettünk az előzőekkel teljesen megegyező módon kezelt *Daphniákkal* egy független kísérletsorozatban. A Fe(III) és a Mn(II) dúsulásának mértékét a pontyok esetén a különböző szervekben (agy, máj, szem, kopoltyú, izom) külön-külön vizsgáltuk. Ebben a kísérletben is eltérést figyeltünk meg a két fémvegyület akkumulálódásának mértékében. A vassal kezelt *Daphniák* elfogyasztása nem eredményezett megnövekedett vas-koncentrációt a pontyok egyik szervében sem. Ezzel szemben a mangán esetében több szervben is jelentős felhalmozódást mértünk. Az akkumuláció a májban volt a legnagyobb mértékű. A halak kopoltyújában és szemében kisebb, de szintén szignifikáns felhalmozódást mértünk.

Munkánk következő részében stratégiát dolgoztunk ki nehézfémvegyületekkel szennyezett felszíni vizek remediálására. 4–24 m/m% zselatint tartalmazó szilika-zselatin hibrid aerogéleket alkalmaztunk szorbensként toxikus fémionok megkötésére. Megállapítottuk, hogy ezek a hibrid aerogélek rendkívül szelektívek Hg(II)-re nézve, még több fémion együttes jelenlétében is. A 24 m/m%-ban zselatint tartalmazó hibrid pH=6-on a „Langmuir” modellt követve $K_L = 0,032 \pm 0,013$ l/mg egyensúlyi állandó mellett $S = 209 \pm 60$ mg/g szorpciós kapacitást mutat Hg(II)-re. Bizonyítottuk, hogy a szorpciós egyensúly 15 perc kontaktidő alatt beáll. A szorbens 2,5 mM EDTA oldattal 10 perc alatt kvantitatívan regenerálható, és a szorbens többszöri szorpció-regenerálás ciklus során sem veszít jelentősen a kapacitásából. Megállapítottuk, hogy a zselatin komponens jelenléte összetett módon befolyásolja a hibrid aerogélek szorpciós kapacitására. Egyrészt a zselatintartalom növelése növeli az aktív kötőhelyeket, valamit csökken tőle a szuszpendált aerogél részecskék átlagos mérete. Ezek kedvező tényezők az aerogél szorpciós kapacitása szempontjából. Azonban a nagy zselatintartalmú hibridek pórusai eltömődnek a zselatin mikroszkópikus duzzadása miatt, így a részecskék átjárhatósága csökken, ami kedvezőtlen a szorpcióra nézve. Mindezek alapján a szilika-zselatin aerogélek szorpciós kapacitása egy határérték fölött már nem növelhető tovább zselatintartalmuk növelésével. Összességében kijelenthetjük, hogy a 24 m/m%-ban zselatint tartalmazó szilika-zselatin hibrid aerogél nagyon előnyös tulajdonságú, és emellett további funkcionálizálásra alkalmas Hg(II)-szelektív szorbens.

A szilika-zselatin aerogél hatékonyságának valós környezeti körülmények közötti teszteléséhez egy alacsonyrendű élő szervezeteket tartalmazó toxikológiai modellrendszert fejlesztettünk. A kísérlet során különböző Hg(II)-koncentrációkkal kezelt papucsállatka kultúrák túlélési idejét monitoroztuk a szorbens jelenlétében és anélkül. A kultúrákat videómikroszkóppal követtük. Életképességüket az egymást követő felvételek közötti, a sejtek mozgásából adódó pixelkülönbségek elemzésével számszerűsítettük. HgCl₂-oldat hozzáadását követően a sejtek elpusztultak. A Hg(II) koncentrációja és a kultúrák életképessége között egyértelmű dózis-hatást összefüggést tudtunk kimutatni az általunk kifejlesztett rendszerrel. Az aerogél szorbens jelenlétében szignifikánsan növekedett a papucsállatkák túlélési ideje, még 1000 µg/l Hg(II) koncentráció esetén is. Megállapítottuk tehát, hogy a szilika-zselatin aerogél kiválóan megfelel környezeti remediálására is, a gyors és szelektív Hg(II) szorpciónak köszönhetően. A

kifejlesztett modellrendszer pedig információt szolgáltat a szorbensek biokompatibilitásáról és környezetbeli alkalmazhatóságáról, amik csupán kémia laboratóriumi vizsgálatok segítségével nem megállapíthatók.

6. SUMMARY

The first objective of my research was to investigate the trophic transfer and bioaccumulation of Fe(III) and Mn(II) along a freshwater aquatic food chain. We developed analytical methods and biological model systems making possible the independent investigation of different exposure routes of inorganic pollutants in the aquatic trophic chain.

First, we investigated the uptake of Fe(III) and Mn(II) by zooplankton organisms (*Daphnia pulex*). An important difference was identified between the accumulation mechanisms of the two metal ions. Mn(II) was enriched in zooplankton organisms in proportion to its aqueous concentration. In contrast, the accumulation of Fe(III) in *Daphnia* organism was practically independent of its concentration in the culture medium.

In order to investigate the biomagnification of the concentration of metal compounds in the trophic chain, the enriched *Daphnia* organisms were served as food to zebrafish juveniles. The accumulation of the metal compounds in zebrafish was proportional to iron and manganese concentrations measured in *Daphnia* organisms. Both the redundancy analysis and the calculated bioconcentration and trophic transfer factors (*BCF* and *TTF*) proved the direct connection among the concentration of Fe and Mn in water, in zooplankton organisms and in zebrafish. Thus, the transfer of metal compounds through the food chain was clearly detectable. Concentrations of Fe and Mn well above the environmental recommendations still do not cause mortality, but negatively affect the growth of zebrafish. The bioaccumulation of metal compounds from water to *Daphnia pulex* was more than 5-6 orders of magnitude higher than their trophic transfer from *Daphnia* to zebrafish. These results point out that biomagnification did not occur in the studied feeding route.

In an independent series of experiments, *Daphnia* organisms were served as food to carp juveniles. *Daphnia pulex* cultures were enriched with Fe(III) and Mn(II) by exactly the same research design as in the case of zebrafish. The accumulation of iron and manganese compounds was examined separately in the different organs and tissues (brain, liver, eye, gills and muscle) of carps. The difference of the accumulation mechanisms of iron and manganese was detectable in this experiment, as well. Interestingly, consumption of Fe enriched *Daphnia* did not result in increased Fe concentrations in any organs of carp juveniles. In contrast, significant increase of manganese concentration was observed in several organs of carps.

The highest relative accumulation was observed in the liver. Smaller but also significant accumulation was measured in the gills and eyes of the fish.

In the second part of our work, we have developed a new family of hybrid aerogels for the remediation of surface water contaminated with heavy metal compounds. The affinity of silica-gelatin hybrid aerogels of different gelatin contents (from 4 wt.% to 24 wt.%) were tested for the adsorption of toxic metal ions dissolved in water. We found that these hybrid aerogels show high selectivity for binding Hg(II) even in the simultaneous presence of multiple metal ions. The adsorption equilibrium follows the “Langmuir” isotherm. Extrapolating the “Langmuir” isotherm shows an adsorption capacity of 209 ± 60 mg/g for the 24 wt.% gelatin hybrid aerogel at pH=6.0, complemented with an equilibrium constant of $K_L = 0.032 \pm 0.013$ l/mg. We proved that the adsorption equilibrium establishes in 15 min of contact time. The adsorbent can be quantitatively regenerated with 2.5 mM EDTA solution in 10 min, and the decrease of the adsorption capacity was negligible even after five cycles of adsorption and regeneration.

We proved that the presence of the gelatin component in the hybrid has a complex effect on the adsorption capacity of the aerogels. Increasing the gelatin content of the aerogel increases the number of active sites and decreases the average particle size of the suspended aerogel particles. These are advantageous for the adsorption capacity of the aerogel. However, high gelatin content induces the microscopic swelling of the hydrated particles, thus the partial collapse of its open porous structure and the decrease of the specific surface area. Based on this, the adsorption capacity of the aerogel cannot be increased above a threshold value by increasing the gelatin content of the aerogel. In conclusion, the hybrid silica-gelatin aerogel containing 24 wt.% gelatin is a highly Hg(II) selective adsorbent with several advantageous properties and with the possibility of further functionalization.

We have developed a toxicological model system containing low-order living organisms to test the remediation efficacy of the silica-gelatin aerogel under realistic environmental conditions. The survival of *Paramecium caudatum* cultures were monitored after treating them with different concentrations of Hg(II) in the presence and in the absence of the aerogel adsorbent. Cultures were monitored by time-lapse video microscopy. The viability of paramecia was quantified by analysing the pixel differences of the successive images caused by the persistent movement of the cells. In the Hg(II) toxicity tests the viability of the cells showed a clear dose-effect

relationship with the Hg(II) concentration. In the presence of the aerogel adsorbent, the survival time of the cells increased significantly even at 1000 µg/l Hg(II) concentration. Thus, silica-gelatin aerogel of 24 wt.% gelatin content proved to be promising for environmental remediation due to fast and selective Hg(II) adsorption. The proposed toxicological model system provides quantifiable data on the biocompatibility and remediation efficacy of adsorbents that cannot be determined based on chemical laboratory tests.

7. HIVATKOZÁSOK

- [1] Azimi A, Azari A, Rezakazemi M, Ansarpour M. Removal of heavy metals from industrial wastewaters: a review. *ChemBioEng Reviews* 2017;4:37-59.
- [2] Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of environmental management* 2011;92:407-18.
- [3] Gheorghe S, Stoica C, Vasile GG, Nita-Lazar M, Stanescu E, Lucaciu IE. Metals toxic effects in aquatic ecosystems: modulators of water quality. *Water quality* 2017:60-89.
- [4] Gupta VK, Ali I. *Environmental water: advances in treatment, remediation and recycling*: Newnes; 2013.
- [5] Earnhart D. Water Pollution from Industrial Sources. In: Shogren JF, editor. *Encyclopedia of Energy, Natural Resource, and Environmental Economics*. Waltham: Elsevier; 2013. p. 114-20.
- [6] Goel P. *Water pollution: causes, effects and control*: New Age International; 2006.
- [7] Hahladakis J, Smaragdaki E, Vasilaki G, Gidaracos E. Use of sediment quality guidelines and pollution indicators for the assessment of heavy metal and PAH contamination in Greek surficial sea and lake sediments. *Environmental monitoring and assessment* 2013;185:2843-53.
- [8] Frémion F, Bordas F, Mourier B, Lenain J-F, Kestens T, Courtin-Nomade A. Influence of dams on sediment continuity: a study case of a natural metallic contamination. *Science of the Total Environment* 2016;547:282-94.
- [9] Zsuzsanna A, Gábor B, Gábor C, Levente K, Béla M, Rita P, et al. *A környezetvédelem alapjai*. Typotex Kiadó2012.
- [10] Vela N, Fenoll J, Garrido I, Pérez-Lucas G, Flores P, Hellín P, et al. Reclamation of agro-wastewater polluted with pesticide residues using sunlight activated persulfate for agricultural reuse. *Science of the Total Environment* 2019;660:923-30.
- [11] Saleh IA, Zouari N, Al-Ghouti MA. Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches. *Environmental Technology & Innovation* 2020;19:101026.
- [12] Vareda JP, Valente AJM, Durães L. Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review. *Journal of Environmental Management* 2019;246:101-18.
- [13] Zhou Q, Yang N, Li Y, Ren B, Ding X, Bian H, et al. Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017. *Global Ecology and Conservation* 2020;22:e00925.

- [14] Briffa J, Sinagra E, Blundell R. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon* 2020;6:e04691.
- [15] Friedland AJ. The movement of metals through soils and ecosystems. *Heavy metal tolerance in plants: Evolutionary aspects* 1989:7-20.
- [16] Watanabe T, Kiron V, Satoh S. Trace minerals in fish nutrition. *Aquaculture* 1997;151:185-207.
- [17] Eto K. Minamata disease. *Neuropathology* 2000;20:14-9.
- [18] Kim K-H, Kabir E, Jahan SA. A review on the distribution of Hg in the environment and its human health impacts. *Journal of hazardous materials* 2016;306:376-85.
- [19] Lavoie RA, Jardine TD, Chumchal MM, Kidd KA, Campbell LM. Biomagnification of Mercury in Aquatic Food Webs: A Worldwide Meta-Analysis. *Environmental Science & Technology* 2013;47:13385-94.
- [20] Espejo W, Padilha JdA, Kidd KA, Dorneles PR, Barra R, Malm O, et al. Trophic transfer of cadmium in marine food webs from Western Chilean Patagonia and Antarctica. *Marine Pollution Bulletin* 2018;137:246-51.
- [21] Leszczyńska K. The accumulation of Cd, Pb and Cu in the aquatic food chains in three lakes differing in the trophic conditions. *Internationale Vereinigung für theoretische und angewandte Limnologie: Verhandlungen* 1997;26:517-9.
- [22] Cardwell RD, DeForest DK, Brix KV, Adams WJ. Do Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn biomagnify in aquatic ecosystems? *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 226* 2013:101-22.
- [23] Vieira MC, Torronteras R, Córdoba F, Canalejo A. Acute toxicity of manganese in goldfish *Carassius auratus* is associated with oxidative stress and organ specific antioxidant responses. *Ecotoxicology and environmental safety* 2012;78:212-7.
- [24] Marins K, Lazzarotto LMV, Boschetti G, Bertoncetto KT, Sachett A, Schindler MSZ, et al. Iron and manganese present in underground water promote biochemical, genotoxic, and behavioral alterations in zebrafish (*Danio rerio*). *Environmental Science and Pollution Research* 2019;26:23555-70.
- [25] Altenhofen S, Wiprich MT, Nery LR, Leite CE, Vianna MRMR, Bonan CD. Manganese (II) chloride alters behavioral and neurochemical parameters in larvae and adult zebrafish. *Aquatic Toxicology* 2017;182:172-83.
- [26] Vuori K-M. Direct and indirect effects of iron on river ecosystems. *Annales Zoologici Fennici: JSTOR*; 1995. p. 317-29.
- [27] Ekström SM, Regnell O, Reader HE, Nilsson PA, Löfgren S, Kritzberg ES. Increasing concentrations of iron in surface waters as a consequence of reducing conditions in the catchment area. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 2016;121:479-93.

- [28] Segneanu A, Macarie CA, Pop RO, Balcu I. Combined microwave-acid pretreatment of the biomass. *Progress in Biomass and Bioenergy Production Croatia: In Tech* 2011;223-38.
- [29] Balogh Z, Harangi S, Kundrát JT, Gyulai I, Tóthmérész B, Simon E. Effects of anthropogenic activities on the elemental concentration in surface sediment of oxbows. *Water, Air, & Soil Pollution* 2016;227:13.
- [30] Balogh Z, Harangi S, Gyulai I, Braun M, Hubay K, Tóthmérész B, et al. Exploring river pollution based on sediment analysis in the Upper Tisza region (Hungary). *Environmental Science and Pollution Research* 2017;24:4851-9.
- [31] Ódor L, Horváth I, Fügedi U. Low-density geochemical mapping in Hungary. *Journal of Geochemical Exploration* 1997;60:55-66.
- [32] Jain R, Thakur A, Kaur P, Kim K-H, Devi P. Advances in imaging-assisted sensing techniques for heavy metals in water: Trends, challenges, and opportunities. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2020;123:115758.
- [33] Zhang Y-n, Sun Y, Cai L, Gao Y, Cai Y. Optical fiber sensors for measurement of heavy metal ion concentration: A review. *Measurement* 2020;158:107742.
- [34] Zhou Q, Zhang J, Fu J, Shi J, Jiang G. Biomonitoring: an appealing tool for assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem. *Analytica chimica acta* 2008;606:135-50.
- [35] Cui R, Kwak JI, An YJ. Comparative study of the sensitivity of *Daphnia galeata* and *Daphnia magna* to heavy metals. *Ecotoxicology and environmental safety* 2018;162:63-70.
- [36] Lari E, Gauthier P, Mohaddes E, Pyle GG. Interactive toxicity of Ni, Zn, Cu, and Cd on *Daphnia magna* at lethal and sub-lethal concentrations. *Journal of hazardous materials* 2017;334:21-8.
- [37] Manakul P, Peerakietkhajorn S, Matsuura T, Kato Y, Watanabe H. Effects of symbiotic bacteria on chemical sensitivity of *Daphnia magna*. *Marine environmental research* 2017;128:70-5.
- [38] Gutiérrez JC, Martín-González A, Díaz S, Ortega R. Ciliates as a potential source of cellular and molecular biomarkers/biosensors for heavy metal pollution. *European journal of protistology* 2003;39:461-7.
- [39] Kvitek L, Vanickova M, Panacek A, Soukupova J, Dittrich M, Valentova E, et al. Initial study on the toxicity of silver nanoparticles (NPs) against *Paramecium caudatum*. *The Journal of Physical Chemistry C* 2009;113:4296-300.
- [40] Rao JV, Srikanth K, Arepalli S, Gunda V. Toxic effects of acephate on *Paramecium caudatum* with special emphasis on morphology, behaviour, and generation time. *Pesticide biochemistry and physiology* 2006;86:131-7.
- [41] Alves HC, Javaroti DdCD, Ferreira JR, Selegim MHR. Optimized culture and growth curves of two ciliated protozoan strains of *Paramecium*

caudatum Ehrenberg, 1833 to use in ecotoxicological assays. *Revista Brasileira de Zoociências* 2016;17.

[42] Gong ZL, Chen Y, Yan Y, Pei SY, Wu D, Zhang M, et al. Toxicity of three heavy metal pollutants of the pharmaceutical wastewater to *Paramecium caudatum*. *Advanced Materials Research: Trans Tech Publ*; 2014. p. 571-7.

[43] Vilas-Boas JA, Cardoso SJ, Senra MVX, Rico A, Dias RJP. Ciliates as model organisms for the ecotoxicological risk assessment of heavy metals: A meta-analysis. *Ecotoxicology and environmental safety* 2020;199:110669.

[44] Bownik A. *Daphnia* swimming behaviour as a biomarker in toxicity assessment: A review. *The Science of the total environment* 2017;601-602:194-205.

[45] Araujo GS, Pavlaki MD, Soares AMVM, Abessa DMS, Loureiro S. Bioaccumulation and morphological traits in a multi-generation test with two *Daphnia* species exposed to lead. *Chemosphere* 2019;219:636-44.

[46] Theegala CS, Suleiman AA, Carriere PA. Toxicity and biouptake of lead and arsenic by *Daphnia pulex*. *Journal of Environmental Science and Health Part A* 2007;42:27-31.

[47] An D, Na J, Song J, Jung J. Size-dependent chronic toxicity of fragmented polyethylene microplastics to *Daphnia magna*. *Chemosphere* 2021;271:129591.

[48] Lu K, Qiao R, An H, Zhang Y. Influence of microplastics on the accumulation and chronic toxic effects of cadmium in zebrafish (*Danio rerio*). *Chemosphere* 2018;202:514-20.

[49] Zhang J, Hamza I. Zebrafish as a model system to delineate the role of heme and iron metabolism during erythropoiesis. *Molecular genetics and metabolism* 2019;128:204-12.

[50] Fernández I, Gavaia PJ, Laizé V, Cancela ML. Fish as a model to assess chemical toxicity in bone. *Aquatic toxicology (Amsterdam, Netherlands)* 2018;194:208-26.

[51] Haghighat F, Kim Y, Sourinejad I, Yu IJ, Johari SA. Titanium dioxide nanoparticles affect the toxicity of silver nanoparticles in common carp (*Cyprinus carpio*). *Chemosphere* 2021;262:127805.

[52] Buschmann J. The OECD guidelines for the testing of chemicals and pesticides. *Teratogenicity testing* 2013:37-56.

[53] Stoyanova S, Georgieva E, Velcheva I, Iliev I, Vasileva T, Bivolarski V, et al. Multi-Biomarker Assessment in Common Carp (*Cyprinus carpio*, Linnaeus 1758) Liver after Acute Chlorpyrifos Exposure. *Water* 2020;12:1837.

[54] Skjolding LM, Winther-Nielsen M, Baun A. Trophic transfer of differently functionalized zinc oxide nanoparticles from crustaceans (*Daphnia magna*) to zebrafish (*Danio rerio*). *Aquatic Toxicology* 2014;157:101-8.

- [55] Bhuvaneshwari M, Iswarya V, Vishnu S, Chandrasekaran N, Mukherjee A. Dietary transfer of zinc oxide particles from algae (*Scenedesmus obliquus*) to daphnia (*Ceriodaphnia dubia*). *Environmental research* 2018;164:395-404.
- [56] Zhu X, Wang J, Zhang X, Chang Y, Chen Y. Trophic transfer of TiO₂ nanoparticles from daphnia to zebrafish in a simplified freshwater food chain. *Chemosphere* 2010;79:928-33.
- [57] Harangi S, Baranyai E, Fehér M, Tóth CN, Herman P, Stündl L, et al. Accumulation of Metals in Juvenile Carp (*Cyprinus carpio*) Exposed to Sublethal Levels of Iron and Manganese: Survival, Body Weight and Tissue. *Biological trace element research* 2017;177:187-95.
- [58] Økelsrud A, Lydersen E, Fjeld E. Biomagnification of mercury and selenium in two lakes in southern Norway. *Science of The Total Environment* 2016;566-567:596-607.
- [59] Rubio-Franchini I, López-Hernández M, Ramos-Espinosa MG, Rico-Martínez R. Bioaccumulation of Metals Arsenic, Cadmium, and Lead in Zooplankton and Fishes from the Tula River Watershed, Mexico. *Water, Air, & Soil Pollution* 2015;227:5.
- [60] Oberholster PJ, Myburgh JG, Ashton PJ, Coetzee JJ, Botha AM. Bioaccumulation of aluminium and iron in the food chain of Lake Loskop, South Africa. *Ecotoxicology and environmental safety* 2012;75:134-41.
- [61] Rajeshkumar S, Li X. Bioaccumulation of heavy metals in fish species from the Meiliang Bay, Taihu Lake, China. *Toxicology Reports* 2018;5:288-95.
- [62] Jitar O, Teodosiu C, Oros A, Plavan G, Nicoara M. Bioaccumulation of heavy metals in marine organisms from the Romanian sector of the Black Sea. *New Biotechnology* 2015;32:369-78.
- [63] Hwang D-W, Kim S-S, Kim S-G, Kim D-S, Kim T-H. Erratum to: Concentrations of heavy metals in marine wild fishes captured from the Southern Sea of Korea and associated health risk assessments. *Ocean Science Journal* 2017;52:467-.
- [64] Nyeste K, Dobrocsi P, Czeglédi I, Czédli H, Harangi S, Baranyai E, et al. Age and diet-specific trace element accumulation patterns in different tissues of chub (*Squalius cephalus*): Juveniles are useful bioindicators of recent pollution. *Ecological Indicators* 2019;101:1-10.
- [65] Qu R-J, Wang X-H, Feng M-B, Li Y, Liu H-X, Wang L-S, et al. The toxicity of cadmium to three aquatic organisms (*Photobacterium phosphoreum*, *Daphnia magna* and *Carassius auratus*) under different pH levels. *Ecotoxicology and environmental safety* 2013;95:83-90.
- [66] Malato S, Fernández-Ibáñez P, Maldonado MI, Blanco J, Gernjak W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis today* 2009;147:1-59.

- [67] Kang G-d, Cao Y-m. Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: a review. *Water research* 2012;46:584-600.
- [68] Dionisi D. Potential and limits of biodegradation processes for the removal of organic xenobiotics from wastewaters. *ChemBioEng Reviews* 2014;1:67-82.
- [69] Holt PK, Barton GW, Mitchell CA. The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. *Chemosphere* 2005;59:355-67.
- [70] Özverdi A, Erdem M. Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ adsorption from aqueous solutions by pyrite and synthetic iron sulphide. *Journal of hazardous materials* 2006;137:626-32.
- [71] Rengaraj S, Yeon K-H, Moon S-H. Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. *Journal of hazardous materials* 2001;87:273-87.
- [72] Chiarle S, Ratto M, Rovatti M. Mercury removal from water by ion exchange resins adsorption. *Water Research* 2000;34:2971-8.
- [73] Farooq U, Kozinski JA, Khan MA, Athar M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature. *Bioresource Technology* 2010;101:5043-53.
- [74] Pümpel T, Schinner F. Native fungal pellets as a biosorbent for heavy metals. *FEMS Microbiology Reviews* 1993;11:159-63.
- [75] Chuah TG, Jumariah A, Azni I, Katayon S, Thomas Choong SY. Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. *Desalination* 2005;175:305-16.
- [76] Javanbakht V, Alavi SA, Zilouei H. Mechanisms of heavy metal removal using microorganisms as biosorbent. *Water Science and Technology* 2014;69:1775-87.
- [77] Ayangbenro AS, Babalola OO. A New Strategy for Heavy Metal Polluted Environments: A Review of Microbial Biosorbents. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2017;14:94.
- [78] Kónya J, Nagy NM. Sorption of dissolved mercury (II) species on calcium-montmorillonite: an unusual pH dependence of sorption process. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2011;288:447-54.
- [79] Yuan X, Meng Y, Zeng G, Fang Y, Shi J. Evaluation of tea-derived biosurfactant on removing heavy metal ions from dilute wastewater by ion flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2008;317:256-61.
- [80] Polat H, Erdogan D. Heavy metal removal from waste waters by ion flotation. *Journal of hazardous materials* 2007;148:267-73.
- [81] Koyuncu I, Sengur R, Turken T, Guclu S, Pasaoglu M. *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment, Materials, Processes and Applications*. Woodhead Publishing Series in Energy: Sawston, Cambridge, UK; 2015.

- [82] Mohammad AW, Teow Y, Ang W, Chung Y, Oatley-Radcliffe D, Hilal N. Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. *Desalination* 2015;356:226-54.
- [83] Kyzas GZ, Matis KA. Nanoadsorbents for pollutants removal: a review. *Journal of Molecular Liquids* 2015;203:159-68.
- [84] Grieger KD, Fjordbøge A, Hartmann NB, Eriksson E, Bjerg PL, Baun A. Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for in situ remediation: Risk mitigation or trade-off? *Journal of Contaminant Hydrology* 2010;118:165-83.
- [85] Hua M, Zhang S, Pan B, Zhang W, Lv L, Zhang Q. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *Journal of hazardous materials* 2012;211-212:317-31.
- [86] Pyrzynska K. Removal of cadmium from wastewaters with low-cost adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2019;7:102795.
- [87] Vareda JP, Valente AJM, Durães L. Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review. *J Environ Manage* 2019;246:101-18.
- [88] Huang Y, Zeng X, Guo L, Lan J, Zhang L, Cao D. Heavy metal ion removal of wastewater by zeolite-imidazolate frameworks. *Separation and Purification Technology* 2018;194:462-9.
- [89] Kabbashi NA, Atieh MA, Al-Mamun A, Mirghami ME, Alam M, Yahya N. Kinetic adsorption of application of carbon nanotubes for Pb (II) removal from aqueous solution. *Journal of Environmental Sciences* 2009;21:539-44.
- [90] Li Y, Liu F, Xia B, Du Q, Zhang P, Wang D, et al. Removal of copper from aqueous solution by carbon nanotube/calcium alginate composites. *Journal of hazardous materials* 2010;177:876-80.
- [91] Gupta VK, Nayak A, Agarwal S. Bioadsorbents for remediation of heavy metals: current status and their future prospects. *Environmental engineering research* 2015;20:1-18.
- [92] García-González CA, Budtova T, Durães L, Erkey C, Del Gaudio P, Gurikov P, et al. An opinion paper on aerogels for biomedical and environmental applications. *Molecules* 2019;24:1815.
- [93] Fu Y, Jiang J, Chen Z, Ying S, Wang J, Hu J. Rapid and selective removal of Hg (II) ions and high catalytic performance of the spent adsorbent based on functionalized mesoporous silica/poly (m-aminothiophenol) nanocomposite. *Journal of Molecular Liquids* 2019;286:110746.
- [94] Štandeker S, Veronovski A, Novak Z, Knez Ž. Silica aerogels modified with mercapto functional groups used for Cu (II) and Hg (II) removal from aqueous solutions. *Desalination* 2011;269:223-30.
- [95] Sun J, Chen Z, Ge M, Xu L, Zhai M. Selective adsorption of Hg (II) by γ -radiation synthesized silica-graft-vinyl imidazole adsorbent. *Journal of hazardous materials* 2013;244:94-101.

- [96] Liu C, Bai R, San Ly Q. Selective removal of copper and lead ions by diethylenetriamine-functionalized adsorbent: Behaviors and mechanisms. *Water Research* 2008;42:1511-22.
- [97] Bo S, Luo J, An Q, Xiao Z, Wang H, Cai W, et al. Efficiently selective adsorption of Pb(II) with functionalized alginate-based adsorbent in batch/column systems: Mechanism and application simulation. *Journal of Cleaner Production* 2020;250:119585.
- [98] Sun Y, Liu Y, Lou Z, Yang K, Lv D, Zhou J, et al. Enhanced performance for Hg (II) removal using biomaterial (CMC/gelatin/starch) stabilized FeS nanoparticles: Stabilization effects and removal mechanism. *Chemical Engineering Journal* 2018;344:616-24.
- [99] Lone S, Yoon DH, Lee H, Cheong IW. Gelatin–chitosan hydrogel particles for efficient removal of Hg (II) from wastewater. *Environmental Science: Water Research & Technology* 2019;5:83-90.
- [100] Jiang J, Zhang Q, Zhan X, Chen F. A multifunctional gelatin-based aerogel with superior pollutants adsorption, oil/water separation and photocatalytic properties. *Chemical Engineering Journal* 2019;358:1539-51.
- [101] Zhao S, Malfait WJ, Guerrero-Alburquerque N, Koebel MM, Nyström G. Biopolymer aerogels and foams: Chemistry, properties, and applications. *Angewandte Chemie International Edition* 2018;57:7580-608.
- [102] Ma F, Qu R, Sun C, Wang C, Ji C, Zhang Y, et al. Adsorption behaviors of Hg (II) on chitosan functionalized by amino-terminated hyperbranched polyamidoamine polymers. *Journal of hazardous materials* 2009;172:792-801.
- [103] Monier M, Abdel-Latif D. Preparation of cross-linked magnetic chitosan-phenylthiourea resin for adsorption of Hg (II), Cd (II) and Zn (II) ions from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials* 2012;209:240-9.
- [104] Zhang D, Wang L, Zeng H, Yan P, Nie J, Sharma VK, et al. A three-dimensional macroporous network structured chitosan/cellulose biocomposite sponge for rapid and selective removal of mercury (II) ions from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* 2019;363:192-202.
- [105] Zeng H, Wang L, Zhang D, Wang F, Sharma VK, Wang C. Amido-functionalized carboxymethyl chitosan/montmorillonite composite for highly efficient and cost-effective mercury removal from aqueous solution. *Journal of colloid and interface science* 2019;554:479-87.
- [106] Rodríguez-Mata V, González-Domínguez JM, Benito AM, Maser WK, García-Bordejé E. Reduced graphene oxide aerogels with controlled continuous microchannels for environmental remediation. *ACS Applied Nano Materials* 2019;2:1210-22.
- [107] Rahman MT, Kabir MF, Gurung A, Reza KM, Pathak R, Ghimire N, et al. Graphene oxide–silver nanowire nanocomposites for enhanced sensing of Hg²⁺. *ACS Applied Nano Materials* 2019;2:4842-51.

- [108] Yap PL, Kabiri S, Tran DN, Losic D. Multifunctional binding chemistry on modified graphene composite for selective and highly efficient adsorption of mercury. *ACS applied materials & interfaces* 2018;11:6350-62.
- [109] Zhuang Y-T, Zhang X, Wang D-H, Yu Y-L, Wang J-H. Three-dimensional molybdenum disulfide/graphene hydrogel with tunable heterointerfaces for high selective Hg (II) scavenging. *Journal of colloid and interface science* 2018;514:715-22.
- [110] Cui H, Qian Y, Li Q, Zhang Q, Zhai J. Adsorption of aqueous Hg (II) by a polyaniline/attapulgite composite. *Chemical Engineering Journal* 2012;211:216-23.
- [111] Fu W, Chen H, Yang S, Huang W, Huang Z. Poly (diallyldimethylammonium-MoS₄) based amorphous molybdenum sulphide composite for selectively mercury uptake from wastewater across a large pH region. *Chemosphere* 2019;232:9-17.
- [112] Ballav N, Das R, Giri S, Muliwa AM, Pillay K, Maity A. L-cysteine doped polypyrrole (PPy@ L-Cyst): a super adsorbent for the rapid removal of Hg²⁺ and efficient catalytic activity of the spent adsorbent for reuse. *Chemical Engineering Journal* 2018;345:621-30.
- [113] Feng L, Chen W-M, Li J-L, Day G, Drake H, Joseph E, et al. Biological antagonism inspired detoxification: removal of toxic elements by porous polymer networks. *ACS applied materials & interfaces* 2019;11:14383-90.
- [114] Shetty D, Boutros S, Eskhan A, De Lena AM, Skorjanc T, Asfari Z, et al. Thioether-crown-rich calix [4] arene porous polymer for highly efficient removal of mercury from water. *ACS applied materials & interfaces* 2019;11:12898-903.
- [115] Tian H, He J, Hu M. A selectivity-controlled adsorbent of molybdenum disulfide nanosheets armed with superparamagnetism for rapid capture of mercury ions. *Journal of colloid and interface science* 2019;551:251-60.
- [116] Yang Z, Li H, Liao C, Zhao J, Feng S, Li P, et al. Magnetic rattle-type Fe₃O₄@ CuS nanoparticles as recyclable sorbents for mercury capture from coal combustion flue gas. *ACS Applied Nano Materials* 2018;1:4726-36.
- [117] He F, Wang W, Moon J-W, Howe J, Pierce EM, Liang L. Rapid removal of Hg (II) from aqueous solutions using thiol-functionalized Zn-doped biomagnetite particles. *ACS applied materials & interfaces* 2012;4:4373-9.
- [118] Kabiri S, Tran DN, Azari S, Losic D. Graphene-diatom silica aerogels for efficient removal of mercury ions from water. *ACS applied materials & interfaces* 2015;7:11815-23.
- [119] Li X, Cao W-c, Liu Y-g, Zeng G-m, Zeng W, Qin L, et al. Property variation of magnetic mesoporous carbon modified by aminated hollow

magnetic nanospheres: synthesis, characterization, and sorption. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2017;5:179-88.

[120] Kabiri S, Tran DN, Cole MA, Losic D. Functionalized three-dimensional (3D) graphene composite for high efficiency removal of mercury. *Environmental Science: Water Research & Technology* 2016;2:390-402.

[121] Lázár I, Forgács A, Horváth A, Király G, Nagy G, Len A, et al. Mechanism of hydration of biocompatible silica-casein aerogels probed by NMR and SANS reveal backbone rigidity. *Applied Surface Science* 2020;531:147232.

[122] Kéri M, Forgács A, Papp V, Bányai I, Veres P, Len A, et al. Gelatin content governs hydration induced structural changes in silica-gelatin hybrid aerogels – Implications in drug delivery. *Acta Biomaterialia* 2020;105:131-45.

[123] Lázár I, Kalmár J, Peter A, Szilágyi A, Györi E, Ditrói T, et al. Photocatalytic performance of highly amorphous titania–silica aerogels with mesopores: The adverse effect of the in situ adsorption of some organic substrates during photodegradation. *Applied Surface Science* 2015;356:521-31.

[124] Veres P, Kéri M, Bányai I, Lázár I, Fábrián I, Domingo C, et al. Mechanism of drug release from silica-gelatin aerogel—Relationship between matrix structure and release kinetics. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 2017;152:229-37.

[125] Fricke J. Aerogels — highly tenuous solids with fascinating properties. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1988;100:169-73.

[126] Aegerter MA, Leventis N, Koebel MM. *Aerogels handbook*: Springer Science & Business Media; 2011.

[127] Pierre AC, Pajonk GM. *Chemistry of Aerogels and Their Applications*. *Chemical Reviews* 2002;102:4243-66.

[128] Akimov YK. Fields of Application of Aerogels (Review). *Instruments and Experimental Techniques* 2003;46:287-99.

[129] Jones SM. Aerogel: space exploration applications. *Journal of sol-gel science and technology* 2006;40:351-7.

[130] Bellunato T, Braem A, Buzykaev A, Calvi M, Chesi E, Danilyuk A, et al. Aerogel as Cherenkov radiator for RICH detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 2003;502:227-30.

[131] Gorle BS, Smirnova I, McHugh MA. Adsorption and thermal release of highly volatile compounds in silica aerogels. *The Journal of Supercritical Fluids* 2009;48:85-92.

- [132] Hrubesh LW, Coronado P, Satcher Jr J. Solvent removal from water with hydrophobic aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2001;285:328-32.
- [133] Maleki H. Recent advances in aerogels for environmental remediation applications: A review. *Chemical Engineering Journal* 2016;300:98-118.
- [134] Ogata T, Narita H, Tanaka M. Adsorption behavior of rare earth elements on silica gel modified with diglycol amic acid. *Hydrometallurgy* 2015;152:178-82.
- [135] Wang D, Silbaugh T, Pfeffer R, Lin YS. Removal of emulsified oil from water by inverse fluidization of hydrophobic aerogels. *Powder Technology* 2010;203:298-309.
- [136] Štandeker S, Novak Z, Knez Ž. Adsorption of toxic organic compounds from water with hydrophobic silica aerogels. *Journal of colloid and interface science* 2007;310:362-8.
- [137] Vareda JP, Valente AJ, Durães L. Heavy metals in Iberian soils: Removal by current adsorbents/amendments and prospective for aerogels. *Advances in Colloid and Interface Science* 2016;237:28-42.
- [138] Maleki H, Hüsing N. Aerogels as promising materials for environmental remediation—A broad insight into the environmental pollutants removal through adsorption and (photo) catalytic processes. *New polymer nanocomposites for environmental remediation: Elsevier*; 2018. p. 389-436.
- [139] Knapp G. Sample preparation techniques—an important part in trace element analysis for environmental research and monitoring. *International journal of environmental analytical chemistry* 1985;22:71-83.
- [140] Gyula Z, Gábor MV. *Az elemanalitika korszerű módszerei. Akadémiai Kiadó*2018.
- [141] József P. *Atomabszorpciós spektrometria.*
- [142] Enikő T, Gyula Z. *Környezetminősítés. Typotex Kiadó*2012.
- [143] György P, Róbert GE, András S, László B, György H, Viola H, et al. *Analitikai Kémia. Typotex Kiadó*2011.
- [144] Uysal K, Emre Y, Köse E. The determination of heavy metal accumulation ratios in muscle, skin and gills of some migratory fish species by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) in Beymelek Lagoon (Antalya/Turkey). *Microchemical journal* 2008;90:67-70.
- [145] Türkmen M, Ciminli C. Determination of metals in fish and mussel species by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Food Chemistry* 2007;103:670-5.
- [146] Murray R, Miller DJ, Kryc K. Analysis of major and trace elements in rocks, sediments, and interstitial waters by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES). 2000.

- [147] Balaram V. Microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES) and its applications—A critical review. *Microchemical Journal* 2020;105483.
- [148] Ozbek N, Akman S. Microwave plasma atomic emission spectrometric determination of Ca, K and Mg in various cheese varieties. *Food Chemistry* 2016;192:295-8.
- [149] Li W, Simmons P, Shrader D, Herrman TJ, Dai SY. Microwave plasma-atomic emission spectroscopy as a tool for the determination of copper, iron, manganese and zinc in animal feed and fertilizer. *Talanta* 2013;112:43-8.
- [150] Anderson MJ. Distance-based tests for homogeneity of multivariate dispersions. *Biometrics* 2006;62:245-53.
- [151] Tukey JW. Comparing individual means in the analysis of variance. *Biometrics* 1949:99-114.
- [152] Veres P, López-Periago AM, Lázár I, Saurina J, Domingo C. Hybrid aerogel preparations as drug delivery matrices for low water-solubility drugs. *International journal of pharmaceutics* 2015;496:360-70.
- [153] Lázár I, Fábrián I. A continuous extraction and pumpless supercritical CO₂ drying system for laboratory-scale aerogel production. *Gels* 2016;2:26.
- [154] Maleki H, Montes S, Hayati-Roodbari N, Putz F, Huesing N. Compressible, thermally insulating, and fire retardant aerogels through self-assembling silk fibroin biopolymers inside a silica structure—an approach towards 3D printing of aerogels. *ACS applied materials & interfaces* 2018;10:22718-30.
- [155] Maleki H, Whitmore L, Hüsing N. Novel multifunctional polymethylsilsesquioxane–silk fibroin aerogel hybrids for environmental and thermal insulation applications. *Journal of Materials Chemistry A* 2018;6:12598-612.
- [156] Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 2015;87:1051-69.
- [157] Liu C-b, Qu G-b, Cao M-x, Liang Y, Hu L-g, Shi J-b, et al. Distinct toxicological characteristics and mechanisms of Hg²⁺ and MeHg in *Tetrahymena* under low concentration exposure. *Aquatic Toxicology* 2017;193:152-9.
- [158] Madoni P, Esteban G, Gorbi G. Acute toxicity of cadmium, copper, mercury, and zinc to ciliates from activated sludge plants. *Bulletin of environmental contamination and toxicology* 1992;49:900-5.
- [159] Miyoshi N, Kawano T, Tanaka M, Kadono T, Kosaka T, Kunimoto M, et al. Use of *Paramecium* species in bioassays for environmental risk

management: determination of IC50 values for water pollutants. *Journal of health science* 2003;49:429-35.

[160] Nyberg D, Bishop P. High levels of phenotypic variability of metal and temperature tolerance in *Paramecium*. *Evolution* 1983;34:1-57.

[161] Fehér M, Baranyai E, Simon E, Bársony P, Szűcs I, Posta J, et al. The interactive effect of cobalt enrichment in *Artemia* on the survival and larval growth of barramundi, *Lates calcarifer*. *Aquaculture* 2013;414:92-9.

[162] Gabriel D, Riffel APK, Finamor IA, Saccol EMH, Ourique GM, Goulart LO, et al. Effects of Subchronic Manganese Chloride Exposure on Tambaqui (*Colossoma macropomum*) Tissues: Oxidative Stress and Antioxidant Defenses. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 2013;64:659-67.

[163] Wu P, Kainz MJ, Bravo AG, Åkerblom S, Sonesten L, Bishop K. The importance of bioconcentration into the pelagic food web base for methylmercury biomagnification: A meta-analysis. *Science of The Total Environment* 2019;646:357-67.

[164] Mathews T, Fisher NS. Evaluating the trophic transfer of cadmium, polonium, and methylmercury in an estuarine food chain. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal* 2008;27:1093-101.

[165] Oweson C, Hernroth B. A comparative study on the influence of manganese on the bactericidal response of marine invertebrates. *Fish & shellfish immunology* 2009;27:500-7.

[166] Kawasaki L, Tarifeno-Silva E, Yu D, Gordon M, Chapman D. Aquacultural approaches to recycling of dissolved nutrients in secondarily treated domestic wastewaters—I Nutrient uptake and release by artificial food chains. *Water Research* 1982;16:37-49.

[167] Adolfsson-Erici M, Åkerman G, McLachlan MS. Measuring bioconcentration factors in fish using exposure to multiple chemicals and internal benchmarking to correct for growth dilution. *Environmental toxicology and chemistry* 2012;31:1853-60.

[168] Arnot JA, Gobas FA. A review of bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF) assessments for organic chemicals in aquatic organisms. *Environmental Reviews* 2006;14:257-97.

[169] Gasper JD, Aiken GR, Ryan JN. A critical review of three methods used for the measurement of mercury (Hg²⁺)-dissolved organic matter stability constants. *Applied Geochemistry* 2007;22:1583-97.

[170] Sarkar D, Essington M, Misra K. Adsorption of mercury (II) by variable charge surfaces of quartz and gibbsite. *Soil Science Society of America Journal* 1999;63:1626-36.

[171] Mangold JE, Park CM, Liljestrang HM, Katz LE. Surface complexation modeling of Hg (II) adsorption at the goethite/water interface

using the Charge Distribution Multi-Site Complexation (CD-MUSIC) model. *Journal of colloid and interface science* 2014;418:147-61.

[172] Soldo A, Van Wagtenonk W, Godoy G. Nucleic acid and protein content of purified endosymbiote particles of *Paramecium aurelia*. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Nucleic Acids and Protein Synthesis* 1970;204:325-33.

[173] Evans TC, Nelson DL. New mutants of *Paramecium tetraurelia* defective in a calcium control mechanism: genetic and behavioral characterizations. *Genetics* 1989;121:491-500.

[174] Nagy G, Baksa V, Kiss A, Turani M, Banfalvi G. Gadolinium induced effects on mammalian cell motility, adherence and chromatin structure. *Apoptosis* 2017;22:188-99.

8. FÜGGELÉK

Az értekezés alapját képző közlemények

Nemzetközi referált tudományos folyóiratokban megjelent közlemények

1. P. Herman, A. Kiss, I. Fábíán, J. Kalmár, G. Nagy:
In situ remediation of the model aquatic culture of unicellular *Paramecium caudatum* exposed to Hg(II) using advanced aerogel adsorbent.
Chemosphere 275, 1-8 (2021)
DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130019
IF (2020): 7,086; D1
2. P. Herman; M. Fehér; Á. Molnár; S. Harangi; L. Stündl; I. Fábíán; E. Baranyai:
Iron and manganese retention of juvenile zebrafish (*Danio rerio*) exposed to contaminated dietary zooplankton (*Daphnia Pulex*) – a Model Experiment.
Biological Trace Element Research 199 (2), 732-743 (2020)
DOI: 10.1007/s12011-020-02190-z
IF (2020): 3,738; Q2
3. P. Herman, I. Fábíán, J. Kalmár:
Mesoporous Silica–Gelatin Aerogels for the Selective Adsorption of Aqueous Hg(II).
ACS Applied Nano Materials 3 (1), 195-206 (2020)
DOI: 10.1021/acsanm.9b01903
IF (2020): 5,097; Q1
4. P. Herman, S. Harangi, M. Fehér, E. Baranyai:
The development of analytical methods for the elemental determination of biotic indicators present in aquatic ecosystems.
Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia 62 (2), 213-222 (2017)
DOI:10.24193/subbchem.2017.2.16
IF (2017): 0,305; Q4

Az értekezés anyagához szorosan nem kapcsolódó közlemények

Nemzetközi tudományos folyóirat közlemények

1. L. Juhász; K. Moldován; P. Herman; Z. Erdélyi; I. Fábíán; J. Kalmár; Cs. Cserháti: Synthesis and Stabilization of Support-Free Mesoporous Gold Nanoparticles.

Nanomaterials 10 (6), 1-11 (2020)

DOI: 10.3390/nano10061107

IF (2020): 5,076; Q1

2. Zs. Szabó; B. Buró; J. Szabó; Cs. A. Tóth; E. Baranyai; P. Herman; J. Prokisch; T. Tomor; Sz. Szabó: Geomorphology as a Driver of Heavy Metal Accumulation Patterns in a Floodplain.

Water 12 (2), 1-16 (2020)

DOI: 10.3390/w12020563

IF (2020): 3,103; Q1

3. Zs. Sajtos; P. Herman; S. Harangi; E. Baranyai:

Elemental analysis of Hungarian honey samples and bee products by MP-AES method. *Microchemical Journal* 149, 1-8 (2019)

DOI:10.1016/j.microc.2019.103968

IF (2019): 3,594; Q2

4. A. Forgács; K. Moldován; P. Herman; E. Baranyai; I. Fábíán; G. Lente; J. Kalmár:

Kinetic Model for Hydrolytic Nucleation and Growth of TiO₂ Nanoparticles.

Journal of Physical Chemistry C 122 (33), 19161-19170 (2018)

DOI 10.1021/acs.jpcc.8b04227

IF (2018): 4,309; D1

5. S. Harangi, E. Baranyai, M. Fehér, Cs. N. Tóth, P. Herman, L. Stündl, I. Fábíán, B. Tóthmérész, E. Simon:

Accumulation of metals in juvenile carp (*Cyprinus carpio*) exposed to sublethal levels of iron and manganese: survival, body weight and tissue.

Biological Trace Element Research 177 (1), 187-195 (2017)

DOI 10.1007/s12011-016-0854-5

IF (2017): 2,399; Q2

Hazai referált tudományos folyóiratokban megjelent közlemények

1. Herman P.: Zooplankton szervezetek vas és mangán terhelésének vizsgálata atomspektroszkópiai módszerekkel.

Hidrológiai Közlöny 96/különszám 40-43. (2016)

2. Herman P., Harangi S., Simon E., Baranyai E.:

Zooplankton szervezetek nehézfém terhelésének vizsgálata atomspektroszkópiai módszerekkel.

Economica 8 128–136. (2015)

Az értekezés anyagához kapcsolódó előadások (lectures)

1. P. Herman, A. Kiss, G. Nagy, I. Fábíán, J. Kalmár:

Assessing in situ Remediation Efficacy of Advanced Aerogel Adsorbent by Using Model Aquatic Culture of Paramecium caudatum Exposed to Hg(II).

Athens Conference on Advances in Chemistry, 10-14 March 2021, Athens, Greece

2. Herman P., Baranyai E., Kalmár J., Fábíán I.:

Elemanalitikai kihívások a modern anyagtudományban.

62. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, 2019. november 11-13., Balatonszárszó

3. Herman P., Baranyai E., Harangi S., Fehér M., Fábíán I.:

Vízi ökoszisztémák fémdúsításának vizsgálata laboratóriumi körülmények között.

I. FKF Szimpózium, 2019, április 3-5., Debrecen

4. Bazsó L.*, Herman P., Fábíán I., Kalmár J.:

Szilika-zselatin aerogélek kölcsönhatása kétvegyértékű fémionokkal.

I. FKF Szimpózium, 2019, április 3-5., Debrecen

5. P. Herman, E. Baranyai, S. Harangi, M. Fehér, I. Fábíán:

The investigation of metal accumulation along the aquatic food chain.

XVI. Italian-Hungarian Symposium on Spectrochemistry, 3-6 October 2018, Budapest, Hungary

6. P. Herman, S. Harangi, E. Simon, E. Baranyai:
The investigation of heavy metal polluted water ecosystems by atomic spectrometric methods.

22nd International Conference on Chemistry, 3-6 November 2016, Temesvár, Romania

Az értekezés anyagához kapcsolódó poszterek (posters)

1. P. Herman, A. Kiss, G. Nagy, I. Fábíán, J. Kalmár: Assessing in situ Remediation Efficacy of Advanced Aerogel Adsorbent by Using Model Aquatic Culture of Paramecium caudatum Exposed to Hg(II). Online International Seminar on AEROGELS-2020, 16-18 September 2020, ONLINE

2. P. Herman, I. Fábíán, J. Kalmár: Mesoporous Silica–Gelatin Aerogels for the Selective Adsorption of Aqueous Hg(II). International Conference on Aerogels for Biomedical and Environmental Applications, 18-20 Februar 2020, Santiago de Compostela, Spain

3. P. Herman*, E. Baranyai, S. Harangi, M. Fehér, I. Fábíán: The investigation of iron and manganese polluted biotic indicators by atomic spectrometric methods. 23rd International Conference on Chemistry, 25-28 October 2017, Deva, Romania

4. P. Herman, S. Harangi, M. Fehér, E. Baranyai*: The examination of iron and manganese retention in the aquatic food chain by atomic spectrometric methods. Colloquium Spectroscopicum Internationale XL, 11-16 June 2017, Pisa, Italy

5. Herman P.*, Harangi S., Simon E., Baranyai E.: Zooplankton szervezetek nehézfém terhelésének vizsgálata atomspektroszkópiai módszerekkel. LVII. Hidrobiológus Napok, 2015. október 7-9., Tihany

6. P. Herman*, S. Harangi, E. Simon, E. Baranyai: The examination of heavy metal polluted zooplankton organisms by atomic spectrometric methods. XXI. Nemzetközi Környezetvédelmi és Vidékfejlesztési Diákkonferencia, 2015. május 29., Szolnok, Hungary