

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

**TRANSPORTFOLYAMATOK ÉLŐ ÉS ÉLETTELEN
PORÓZUS KOLLOID RENDSZEREKBEN**

Antal Károly

Debreceni Egyetem
Természettudományi Kar
Debrecen
2000.

I. Bevezetés, célkitűzések

A biológiai rendszerek egyik legfőbb jellemzője, hogy működésük kolloid állapothoz kötött. Ez a kolloidális állapot a molekuláris szintről kezdődően az egyedfölötti, ökológiai szinteken is jellemzi az élővilágot.

A biológiai rendszerekben valamennyi kolloid állapot- és folyamat szinte egy időben fellelhető. Ezért a kolloidális alrendszerekből felépülő, különféle szerveződési szintű biológiai egységek – megfelelő feltételek és korlátok mellett – a kolloidkémia módszereivel is tanulmányozhatók.

Vizsgálataim talajokban és talajmodellekben, továbbá növényi mintákban lezajló passzív transzportfolyamatokra terjedtek ki.

- A talaj egyértelműen biológiai képződmény, mert azon túlmenően, hogy az élővilággal szoros kölcsönhatásban alakul ki, abban különféle élőlények, és az általuk létrejövő biomolekulák, valamint azok származékai a diszpergált alapkőzettel és ásványokkal együttesen egy dinamikus, többszörösen összetett, nyitott kolloid rendszert alkotnak. A talajokban lejátszódó kolloidkémiai jelenségek tanulmányozásához ezt a bonyolult rendszert le kell egyszerűsíteni, és előtérbe kell helyezni a kolloidkémiai szempontból fontos szerkezeteket és jelenségeket. Ezt a talajmodellek kialakításával érhetjük el.
- Az agyag-humusz komplexek megfelelő egyszerűsítések figyelembevételével talajmodellként vizsgálhatók. Maga a humusz, eredetét tekintve biológiai makromolekulákból, biokolloidokból származtatható, noha közvetlen kialakulása már nem biológiai folyamat eredménye.
- Általában az agyag-humusz szerkezetek kialakulását és szerkezetét híg szuszpenziókban tanulmányozzák. Ez a vizsgálati mód azonban nem ad minden tekintetben lehetőséget arra, hogy közelebb kerüljünk a valódi talajok szerkezetének jobb megismeréséhez, és a bennük lezajló transzportfolyamatok értelmezéséhez. Vizsgálataimat ezért agyagásványokból kialakított vékony rétegekben végeztem, vastagságuk néhány mikrométer volt. Vizsgálati módszerként a Tanszéken hagyományosan folyó ciklikus voltametriás és radioabszorpciós eljárásokat alkalmaztam.
- A másik, általam vizsgált biokolloid rendszere a növényi levél volt. A levél már egy élő, heterodiszperz, porózus kolloid rendszer, amelynek valamennyi funkciója kolloidális rendszerben valósul meg. A napenergia megkötése az asszociációs kolloid felépítésű membránnal határolt, durva diszperz méretű sejtek belső határfelületeihez kötött folyamat. A sejtekben és a sejtek közötti pórusrendszerekben történik a tápanyagok mozgása és a gázcsere ... stb. Ezekben a bonyolult biokolloid rendszerekben a transzportfolyamatok vizsgálata alapvető fontosságú az alapkutatásokon túlmenően a Földre jutó napenergia biológiai hasznosításában, a mezőgazdaságban, az egyre inkább előtérbe kerülő ökológiai és környezetvédelmi problémák megelőzésében, kezelésében.
- **Munkám elsődleges célja** az volt, hogy elektrokémiai és radiokémiai módszerekkel tanulmányozzam és jellemezzem néhány kiválasztott valós, vagy modellezett biokolloid rendszerben, alrendszerben a transzportfolyamatokat, és azokból visszakövetkeztessenek a vizsgált rendszerek szerkezeti sajátosságaira. Mindkét kolloid rendszerről nyert újabb adatok az alapkutatás kérdéseinek megválaszolásán túlmenően, gyakorlati feladatok megoldásában is hasznosak lehetnek.
- **Célul tűztem ki továbbá**, hogy az általam használt, kevésbé ismert, speciális vizsgálati módszereket továbbfejlesszem, és hozzájárulhassak azok szélesebb szakmai fórumokon történő jobb megismeréséhez és elfogadtatásához.

II. Módszerek

A; Ciklikus voltammetriás eljárás

- Ciklikus voltammetriás transzportfolyamat méréseket ún. agyag módosított elektródok felhasználásával végeztem. Az általam alkalmazott agyag-módosított elektród lényegét tekintve Pt-felszínen kialakított, jól rendezett szerkezetű H-montmorillonit xerogél volt.
- Ezt a xerogélt különböző koncentrációjú humuszoldatokba merítettem, mely során abból duzzadás által liogél alakult ki, miközben az a humuszrészecskékkel kölcsönhatásba lépett. A humusz oldat koncentrációjától függően más-más rétegszerkezet alakult ki az elektród felszínén. A transzport függ a Pt-elektrod felületét borító agyagréteg mikro-, mezo- vagy makropórusaitól, és az azokat kitöltő vizes fázis összetételétől. A transzportfolyamat sebességét a potenciálváltozás különböző sebességeinél mért katódos csúcsáramokkal lehet jellemezni. Az agyagfilm módosított elektródon mért katódos csúcsáramok értékei kisebbek a "csupasz", borítatlan elektródokon mérhető csúcsáramok értékeinél.
- Ennek alapján vizsgáltam a humuszkoncentráció függvényében H-montmorillonittal borított Pt-elektrodon a semleges töltésű parabenzokinon próbamolekula esetén mérhető katódos csúcsáramok értékeit. Ezt a relatív áramot a Randles-Sevcik egyenlet segítségével adhatjuk meg, amely a következő:

$$R = \frac{I_{p,c}}{I_{p,c,b}} = \frac{A' \cdot D_{agy}^{1/2} c_{agy}}{A \cdot D_{old}^{1/2} c_{old}} \quad (1.)$$

ahol: A : a (borítatlan)módosítatlan Pt elektród felülete(m^2); A' : módosított elektród szabad felülete, azaz az elektród felszínére merőleges kapilláris rendszer összes felülete (m^2); D_{agy} és D_{old} (m^2s^{-1}): a próbarészecske agyagásványfilmbeli és oldatbeli diffúziós együtthatója; c_{agyag} és c_{old} a próbamolekula film és oldatbeli koncentrációja($mól m^{-3}$). Továbbá figyelembe kell venni, hogy a $c_{agy} = \kappa c_{old}$; ahol a κ a próbarészecske megoszlási együtthatója az oldat, és a szilárd fázis között; valamint a $D_{agy} = \tau D_{old}$, ahol a τ : az agyagásványfilm pórusszerkezetének tekervényessége, azaz tortuozitása. A τ a rétegen belül bekövetkező mozgás valódi hosszát, az l_{eff} (m) hosszát jellemzi, s a koherens film vastagságától is függ. Ekkor felírható: $\tau = l_{eff} l^{-1}$.

- Rendezett, ideális filmben az elektródra merőleges kapilláris rendszerben $\tau = l$. $A' = A\Theta$, ahol Θ a film felületi porozitásának mértéke. Így a relatív áramot a következőképpen is kifejezhetjük.

$$R = \Theta \kappa \tau^{1/2} \quad (2.)$$

A Θ : a térfogati porozitás a porodin liogél összes térfogatából(V_f) és az N számú összes nyitott pórusra eső térfogatának(V_p) a hányadosával adható meg.

$$\Theta = (V_{makro} + V_{átmeti} + V_{mikro}) V_f^{-1} \quad (3.)$$

- A ciklikus voltammetriás méréseket számítógéppel összekapcsolt, Elektroflex EF 427B végeztem. Valamennyi elektrokémiai mérés ún. három-elektrodás, nem osztott elektrokémiai mérőcellában, nitrogén-atmoszférában történt.

Ellenelektrodként platinahálót használtam, és Ag / AgCl kettős diffúziós rétegű (10^{-1} moldm $^{-3}$ NaCl) elektródot alkalmaztam referenciaelektrodként. Valamennyi kísérlet során 40 cm^{-3} oxigénmentesített, 5×10^{-3} moldm $^{-3}$ 1,4-benzokinon 10^{-1} moldm $^{-3}$ vizes NaCl oldatában dolgoztam. A méréseket $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -on végeztem.

- A mérés elve a következő: Ciklikus voltammogramokat veszek fel üres platina, agyagásványfilmmel borított platina és különböző koncentrációjú humátoldatokkal kezelt agyagásványfilmmel fedett Pt elektródokkal.

B; Radioabszorpciós módszer

- Tanszékünkön Varró T. által kifejlesztett radioabszorpciós módszert használtam. Ez alkalmas arra, hogy radioaktív izotópok felhasználásával különféle pórusos membrán és kapilláris rendszerekben követhessük a jelzett anyagok mozgását. Ilyen rendszerek lehetnek a növényi részek, a talajalkotó ásványok és talajok. A módszer használata két detektor egyidejű alkalmazását jelenti a minta két oldalán, mely kiküszöböli az önabszorpciós, geometriai eredetű szóródási és visszaverődési stb. mérési hibákat. A mérés elvi lényege a következő
- Pórusos közegekben az oldott anyagok mozgása és eloszlása a szorpció által befolyásolt diffúzióval történik. Az anyagáramlás leírása, a diffúziós együttható meghatározása a Fick féle II. ("módosított") törvényből kiindulva lehetséges, amely szerint:

$$c = c_0 \frac{h}{l} \left(1 + 2 e^{-(\pi/l)^2 D_{eff} t} \cos \frac{\pi x}{l} \right) \quad (4.)$$

ahol: c : az anyag koncentrációja a porózus réteg belsejének valamely x helyén, melynek időbeli változása a koncentráció gradiensnek a hellyel való változásától függ az adott t időpontban. D_{eff} a látszólagos diffúziós együttható, amely a diffúziós transzportfolyamatot befolyásoló tényezőket is magában foglalja

Mivel konvekciós folyamatok az általunk vizsgált rendszerekben nincsenek.

Így:

$$D_{eff} = \frac{D_o}{1 + k_d} \quad (5.)$$

ahol: a D_o a diffúziós, és k_d a megoszlási együttható.

Radioabszorpciós mérőrendszer kísérleti körülményei között a mérési adatok feldolgozását, és a D^{eff} diffúziós együtthatók meghatározását lehetővé tevő egyenlet formailag egy összetett folyamat, több részfolyamat szuperpozíciójaként (a csatolt reakciók kinetikai egyenletének analógiájára) jelenik meg.

A transzport összetett, több, egymástól eltérő sebességű részfolyamat eredménye. Ezek az aggregátumok közötti makropórusokban és az aggregátumokon belüli mezo- és mikropórusokban történő diffúziós folyamatok, adszorpciós és ioncserefolyamatok együttes eredőjeként jelennek meg. Vagyis a 4. összefüggésnek megfelelő tagok szuperpozíciójából áll elő a 6. egyenlet:

$$\frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = A_1 \exp\left(-\frac{D_{1\text{eff}} \pi^2 t}{l^2}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{D_{2\text{eff}} \pi^2 t}{l^2}\right) + \dots \quad (6.)$$

ahol, I_1 : az egyik mérőfejen mért radioaktív intenzitás, I_2 : a másik mérőfejen mért radioaktivitás, és l : a minta vastagsága, és t : a mérés ideje, A_1 : és A_2 : az ún. sugár – önabszorpciós állandók, $D_{1\text{eff}}$ és $D_{2\text{eff}}$ látszólagos diffúziós együtthatók, melyek a különböző méretű pórusokban az oldott anyagok transzportját jellemzik.

Ezen az elven további részfolyamatok D_{neff} értékei is meghatározhatóvá válnak. Ezeket a műveleteket a görbék grafikus vagy numerikus kiértékelésével végezhetjük.

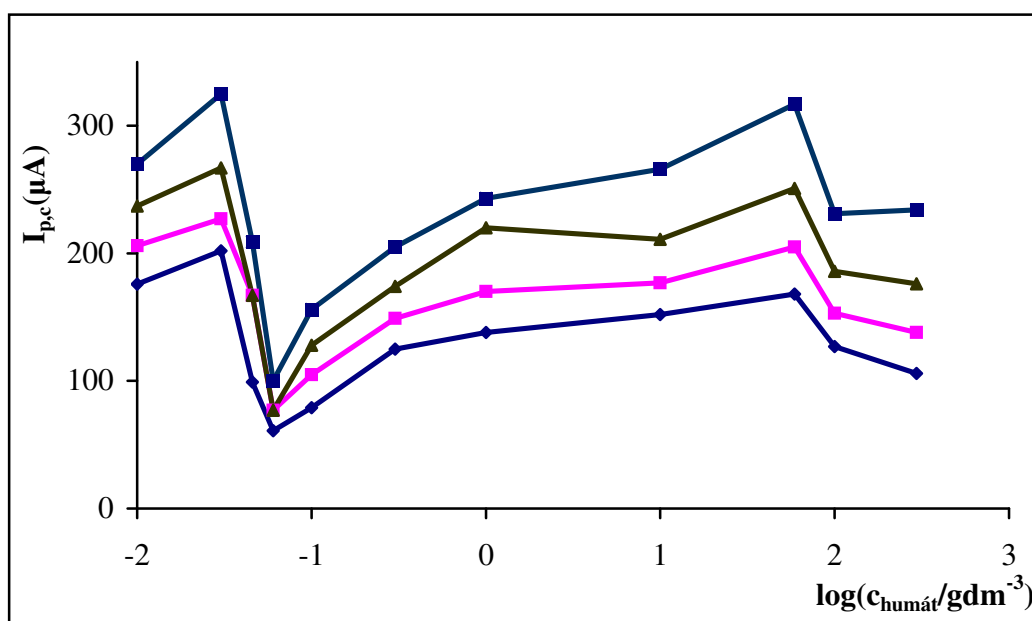
- A mérőfejek által szolgáltatott impulzusokat a jel megfelelő illesztése után digitalizálva számítógéppel dolgoztuk fel. Az analóg egységek az MTA Atommagkutató Intézetben, Debrecen, és a Debreceni Egyetem Izotópalkalmazási Tanszékén, a feldolgozó program a Debreceni Egyetem, TTK, Izotópalkalmazási Tanszékén készült.
- A 6. egyenlet bal oldalának természetes logaritmusát ábrázolva a mérési idő függvényében, egyszerű folyamat esetén egy egyenest kapunk. Az egyenes iránytangenséből a t idő és az l rétegvastagság ismeretében a transzportfolyamat diffúziós együtthatója meghatározható. Ez igaz lehet ideális homogén, folytonos közegekben, pl. fémekben, egykristályokban, félvezetőkben... stb.
- Azonban nem ideális, heterogén, porózus rendszerekben az előbb említett ábrázolási mód görbét eredményez, amelyről matematikailag bizonyítható, hogy a függvény több egyenessel leírható folyamat összege. A transzport ebben az esetben több, egymással párhuzamosan futó, eltérő sebességű egymásra szuperponálódó részfolyamatot tartalmaz.

III. Új tudományos eredmények

1; Agyag-humusz rendszerekben végzett mérések eredményei

A; Elektrokémiai módszerrel kapott eredmények

- Meglepő volt az, hogy a katódos csúcsáramok értékei ($I_{p,c}$) a módosított elektródon valamennyi potenciálváltozás esetében sem mutattak monoton változást a humáttartalom függvényében. Ezt láthatjuk az 1. ábrán:



1. ábra. A katódos csúcsáramok értékei a humátoldatok koncentrációjának logaritmusára függvényében különböző potenciál-változtatási sebességek mellett: $\blacklozenge\blacklozenge\blacklozenge\blacklozenge$: 50 mVs⁻¹; $\blacksquare\blacksquare\blacksquare\blacksquare$: 70 mVs⁻¹; $\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$: 100 mVs⁻¹; $\times\times\times\times$: 150 mVs⁻¹. Az oldat összetétele: 5×10^{-3} moldm⁻³ 1,4-benzokinon $0,1$ moldm⁻³ NaCl-ban. pH = $6,7 \pm 0,3$.

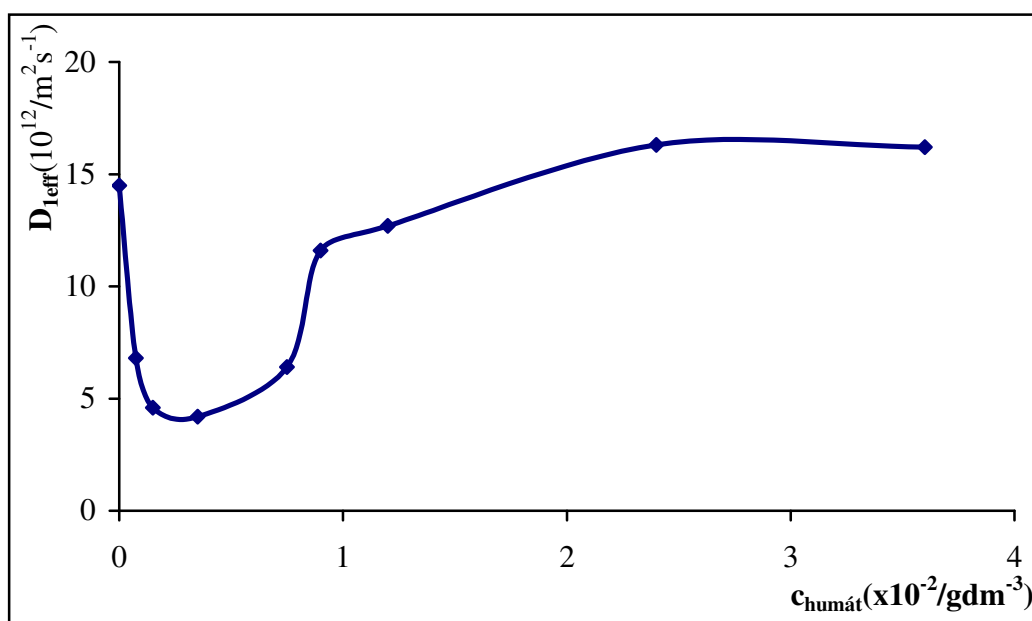
- Kevés humáttartalom esetén (1×10^{-2} gdm⁻³ – 3×10^{-2} gdm⁻³) az $I_{p,c}$ értékében kismértékű növekedés tapasztalható, amely a film permeabilitásának kismértékű növekedésére utal. Ekkor a kis molekulatömegű humusz molekulák még ebben a koncentrációban kevés számban vannak jelen, de be tudnak hatolni a filmet alkotó T.O.T. rétegek közé, és jelenlétük eredményeképpen megnő a réteglapok d_{001} távolsága. Ezáltal a próbamolekulák transzportja nemcsak a részecskék közötti üregekben és pórusokban, hanem a rétegek közötti térben is lehetséges.
- A humáttartalom további növekedése (3×10^{-2} gdm⁻³ – 5×10^{-2} gdm⁻³) hatására viszont a katódos csúcsáramok értékei jelentősen lecsökkennek. Ezt a humusz benzokinonra gyakorolt enkapszulációs folyamatának, és a kisméretű “humuszmolekulák” póruseltömő hatásának köszönhetjük. Ilyen esetben a rétegek között a humusz lazító hatásából eredő átjárhatóság növekedés, és az egyre nagyobb mennyiségben található humuszmolekulák rétegek közötti póruseltömő hatása mellett a humuszmolekulák felszíni póruselzáró hatása is érvényesül.

- Az agyagásvány film felszínén az aggregáció a humuszanyagok- és az agyagásvány film kölcsönhatásának az eredménye, mely során admicellák, vagy hemimicellák keletkeznek.
- A humát tartalom növekedésével azonban a katódos csúcsáramok ismét növekednek, vagyis a réteg átjárhatósága nagyobb lesz – és egy telítési görbe mentén – a legnagyobb értéket a $6 \times 10^1 \text{ gdm}^{-3}$ humáttartalomnál éri el. Ennek az oka az, hogy a nagyobb humáttartalmú kezelő oldatokban fokozatos aggregálódás következik be, amely során nagy méretű humuszstruktúrák alakulnak ki, szferokolloidális szerkezettel. Ezek a felszínen aggregálódva már nem okoznak teljes borítottságot, így több lesz a felszíni szabad pórusbejárat.
- A humáttartalom még további növelése során az $I_{p,c}$ értékei ismét lecsökkennek. Ekkor már az aggregálódott, nagyméretű szferokolloidok száma nő meg jelentősen a felszínen és a felszínnel összeköttetésben levő pórusok bejáratait zárják el, amelynek eredményeképpen csökken a réteg átjárhatósága.
- Az elektrokémiai mérések értelmezése szerint a réteg átjárhatóságát a humusz szerkezete határozza meg, amely nagyban függ a humusz oldatbeli koncentrációjától.
- A feltételezéseket a humusz oldatok felületi feszültség mérésével, viszkozimetriás mérésekkel támasztottam alá.
- Megállapítottam, hogy a Na-humáttal, a mérés folyamán megnövelt Na^+ ion koncentrációnak a montmorillonit rétegszerkezetre gyakorolt hatására visszavezethetően nem befolyásolta döntően az $I_{p,c}$ értékek alakulását.
- A mérések eredményeinek értelmezésén túlmenően az agyag film felszínéről különböző humáttartalmú oldatokban történő kezelések után készített fény-, -elektron és atomerő mikroszkópos felvételek meggyőzően igazolták a rétegszerkezetről tett megállapításaimat.
- Összefoglalva: a transzportfolyamat e sajátos viselkedéséért a Na-humát póruseltömő hatásai a felelősek.

B; Radioabszorpciós módszerrel kapott eredmények

- Radioabszorpciós módszerrel agyagásványok és humuszanyagok összekeverésével készített, nagyobb humát-, és folyadéktartalmú pasztaszerű rétegeket tanulmányoztam, melyek elektrokémiai módszerrel már nem vizsgálhatók.
- Fick II. törvényéből kiindulva, a szorpciót, porozitást, ioncserét figyelembe véve látszólagos (D_{eff}) diffúziós együtthatókat határozhatunk meg.
- A transzportfolyamat méréseket $^{137}\text{Cs}^+$ izotóppal végeztem, amely hosszú felezési idejű izotóp lévén a méréseket leegyszerűsíti, ezen túlmenően az általa kapott adatok hasznosíthatóak a sugárszennyeződések vizsgálatai során, mivel a ^{137}Cs a környezetünkben a nukleáris tevékenységek által jelenik meg, mint környezetszennyező anyag.

- A ^{137}Cs ion mozgását ezeknél a vizsgálatoknál szintén a réteg szerkezete határozza meg, azaz a pórusok mérete és azok telítettsége különböző oldott anyagok által. Ezeknél a méréseknél már viszonylag nagy humátkoncentrációt alkalmaztam, amely során főleg nagyméretű aggregátumok voltak jelen.
- A humáttartalom függvényében vizsgáltam a D_{1eff} értékeket, H-, Na- és Ca-bentonitban kis móltömegű Na-fulváttal és a nagy molekulatömegű Na-humáttal.
- H-bentonit esetében a Na-humát hatása a következő volt: A humáttartalom kezdeti növekedésével ($10^{-2} \text{ gdm}^{-3} - 1,5 \times 10^1 \text{ gdm}^{-3}$) (Még a humát CMC-je alatt) a makropórusokra jellemző D_{1eff} értékek csökkennek, majd ezt követően egy telítési görbe mentén növekednek $\sim 2,5 \times 10^2 \text{ gdm}^{-3}$ humát-tartalomig (A humát \approx CMC értéke) majd ezt követően egy újabb telítési görbe jelleggel a "tisza" humát-gélben mérhető értéket érik el. A $D_{\text{1eff}}-c_{\text{humát}}$ görbe H-bentonit/Na-humát rendszerben a következő.



2. ábra A H-bentonit/Na-humát keverékben végzett mérések D_{1eff} értékei

- A D_{1eff} értékek kezdeti csökkenése összhangban van a nagy humáttartalmú filmekben mért elektrokémiai módszerrel meghatározott transzportfolyamatok változásaival. A rétegben ekkor is csökken az átjárhatóság, a humusz kitölti a pórusok közötti teret, s reológiai mérések szerint ebben a koncentrációban igen erős kölcsönhatás alakul ki az agyagszerkezet és a humuszmolekulák között.
- A humát mennyiségét növelve ($C > 1,5 \times 10^1 \text{ gdm}^{-3}$) a pórusokat egyre nagyobb mértékben humát liogél tölti ki, és az ásványi szemcsék egyre eltávolodnak egymástól, mígnem a rendszer porozitása gyakorlatilag meg is szűnik.
- Ezt követően a transzportfolyamat során már a humát-liogélben történő diffúzió lesz a meghatározó
- A víztartalom nem egyformán hat a D_{1eff} értékeire a különböző humáttartalmú rétegekben. Megállapítható, hogy a humátot nem tartalmazó rétegben a D_{1eff} értékei lényegesen függenek a víztartalomtól, míg a $1,5 \times 10^1 \text{ gdm}^{-3}$ humátot tartalmazó rétegben

alig. Azonban a nagy humáttartalmú ($C > 2,5 \times 10^2 \text{ gdm}^{-3}$) rétegben a víztartalom ismét jelentősen befolyásolja a D_{eff} értékeit. Ennek az oka az, hogy $1,5 \times 10^{-1} \text{ gdm}^{-3}$ humusztartalom esetén kevés "szabad" víz található a rendszerben. Megvizsgálva a Na-humát hatását a Na- és Ca-bentonittal történő összekeveréssel nyert rendszerekben, ugyancsak a fenti jelenségekkel találkoztam, melyek hasonló módon magyarázhatók.

- A minták viszkozitása annál a humusztartalomnál mutatott maximum értéket, amelynél a D_{eff} értéknek minimuma volt. Azt jelenti, hogy a réteg elemei között erős kölcsönhatás lép fel, amely gátolja a transzportfolyamatot.
- Részletesen tanulmányoztam humuszanyag-mentes bentonitokban a $^{137}\text{Cs}^+$ ion D_{eff} értékeit a minta víztartalmának függvényében. A következő eredményeket kaptam: 30-60% víztartalom között a transzportfolyamatok sorrendje a következő: H-, Na-, Ca-bentonit.
- A legporózusabb minta a Ca-bentonit volt, ennek ellenére a transzportfolyamatok sebessége ebben volt a legkisebb. Ennek magyarázatául szolgálhat, hogy az irodalom szerint a $^{137}\text{Cs}^+$ ion adszorpciójának a sorrendje agyagásványok esetében Ca-, Na-, K-montmorillonit.
- Tehát a cézium adszorpciója nagyobb mértékben határozza meg a transzportfolyamat sebességét, mint a minta porozitása.
- Ezzel a különbséggel a humuszanyagot tartalmazó bentonit mintáknál nem találkoztam. Minden bizonnyal az az irodalomból már jól ismert jelenség dominált, hogy a humuszanyagok a Cs^+ ion adszorpcióját gátolják az agyagásványokon. Ekkor ugyanis csak a minták porozitása fogja a transzportfolyamat sebességét meghatározni.
- A Na-fulvát és humát összekeverése során nőtt a minták Na^+ -ion tartalma. A Na^+ ion duzzasztó és üledéktérfogat növelő hatása az agyagásványok esetében igen jól ismert. Ezért megmértem a bentonitok üledéktérfogatát Na-tartalmú semleges elektrolit, a NaCl esetén, valamint Na-fulvát és Na-humát hozzáadás hatására. Megállapítottam, hogy a humusz anyagok a Na^+ ion üledéktérfogatonövelő hatását gátolják. A humuszanyagokkal bevitt Na^+ -ion tartalom nem befolyásolja a $^{137}\text{Cs}^+$ ion transzportfolyamatait.
- Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a radioabszorpciós mérések során kapott D_{eff} -humusztartalom összefüggés nem lineáris viselkedése a $^{137}\text{Cs}^+$ ion adszorpciójától és az azt befolyásoló humuszanyagok koncentrációjától, valamint a minta porozitásától függ és független a minták Na^+ ion tartalmától.

2; Növényekben mért transzportfolyamatok eredményei

- Növények levelében a passzív transzportfolyamatokat a fentebb említett radioabszorpciós módszerrel mértem. A növény levelét transzportfolyamat szempontjából – a növény levél anatómiai felépítéséből adódóan bizonyos feltételek mellett szintén egy szorpciós helyekkel rendelkező pórusos testnek tekintettem.

- A transzportfolyamat szempontjából jellegzetes vegyületek a következők voltak:
- A $^{137}\text{Cs}^+$ ion, amely mint környezetszennyező radionuklid, a leveleken s egyéb növényi részeken gyorsan felszívódhat, könnyen helyettesítve a K^+ -, és NH_4^+ ionokat, és akumulálódhat. Transzportfolyamata nem gátolt, három D_{eff} értékkel jellemezhető. A felszívódásra és a hasadásos járatokban, mint makropórusokban történő mozgására jellemző D_{1eff} értéke $\approx 1,2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.
 - A transzportfolyamat során az adszorpció fontosságára utaló mérési eredményei alapján a másik részletesen vizsgált ion a $^{59}\text{Fe}^{3+}$. Transzportfolyamata során adszorpció és/vagy komplexképződési folyamatokban a levélben megkötődhet. Azonban, ha citromsavval együtt adjuk, transzportfolyamata jelentősen felgyorsul.
 - A levél bórszöveten át történő, ún. késleltetett diffúziós folyamat a ^{14}C -glicin esetén figyelhető meg legjobban. A ^{14}C -glicin transzportfolyamata során egy igen lassú ($D_{\text{1eff}} = 1,5 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) felszívódási folyamatot, egy igen gyors transzlokációs folyamatot ($D_{\text{2eff}} = 5,5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) és egy lassú ($3,3 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) sejtekbe történő diffúziós folyamatot különíthetünk el.
 - A ^{14}C -karbamid a levéltrágyázásban fontos nitrogénforrás, azonban a levél ureáz enzimjének hatására elbomlik, $^{14}\text{CO}_2$ szabadul fel, amely a transzportfolyamat méréseket zavarja. Ugyanakkor a karbamid korai elbomlása levélszövetben a mezőgazdasági művelés során rontja a levéltrágyázás határfokát. Az ureáz enzim működése gátolható különböző adalékanyagokkal, melynek hatásossága transzportfolyamat mérésekkel kimutatható, elsősorban az által, hogy a $^{14}\text{CO}_2$ nem jelenik meg a levél környezetében, másrészt a transzportfolyamatok sebessége az adalékanyagok hatására szignifikánsan megváltozik.

IV. A mérési eredmények hasznosíthatósága

- Az általam használt transzportfolyamat-mérő módszerek alkalmasak táp-, nyomelemek és környezetszennyező anyagok transzportfolyamatainak mérésére kevés vizsgálandó anyagmennyiség mellett, kis koncentrációban, viszonylag rövid idő alatt. Ugyanakkor a transzportálódó anyag kémiai, fizikai sajátosságai, és a transzportfolyamat jellege, valamint a minta összetétele alapján a minta szerkezeti sajátosságai is jellemezhetőek.

V. Summary

- Transport properties of p-benzoquinone and $^{137}\text{Cs}^+$ ion were studied by cyclic voltammetric and radiopabsorption measurements in humate treated clay-layers. The organo-mineral complex on the permeability were investigated, as well.
- Diffusion processes of ^{14}C -urea, ^{14}C -glycine, $^{59}\text{Fe}^{3+}$ and $^{59}\text{Fe}^{3+}$ -citric acid complex and $^{137}\text{Cs}^+$ ion has been studied on corn leaf by radioabsorption method Equations of transport processes and morphology of leaf tissues has been compared and, thus active and passive transport were divided. Theoretical model were developed for diffusion of leaf tissues.

VI. Az értekezés anyagához szorosan kapcsolódó közlemények

- 1., **Antal K.**, Joo P., Varró T.;
Kémiai Közlemények, **1993**, 76. kötet, 235-242. old.
2. **Antal K.**, Joo P.;
J. Radioanal. and Nuclear Chem., Articles, **1995**, Vol 190, No.2, 251-256.
3. Joo P. and **Antal K.**;
Colloids and Surfaces A, **1998**, 141, 365-377.
4. **Antal K.**, Joo P.;
Magyar Kémiai Folyóirat, **1999**, 105, 49.
5. Joo P., Óri N., Lukács M., **Antal K.**;
Magyar Kémiai Folyóirat (közlés alatt)

VII. Az értekezés anyagához nem szorosan kapcsolódó közlemények

1. Bódi Zs., **Antal K.**, Szabad J.;
Acta. Biol. Acad. Sci. hung. **1981**, 32, 61.
2. **Antal K.**, Bányai I., Beck M.T.;
J. Chem.Soc. Dalton. Trans. **1985**, 1191-1193.
3. Dózsa L., **Antal K.**, Beck M.T.;
React. Kinet. Catal. Lett., Vol. **1992**,48, No.1, 273-278
4. Cseppentő Á., Ujfalusi A., **Antal K.**, J. Szegi J., Szabó J.Zs., Kovács P.;
Acta Phys. Hung. Vol. **1996**, 84 (3), pp. 183-184
5. Szentmiklósi A.J., Ujfalusi A., Cseppentő Á., **Antal K.**, Kovács P., Szabó J.Zs.;
Acta Phys. Hung. Vol. **1996**, 84 (3), pp. 247-249
6. Ujfalusi A., Cseppentő Á., **Antal K.**, Szabó J.Zs, Kovács P., Szentmiklósi A.J.;
Acta Phys. Hung. Vol. **1996**, 84 (3), pp. 253-254
7. Berenyi P., **Antal K.**;
RÜSCH SL-Cath: Clinical Experiences and their Surface Chemical ackground
J. Endourology (közlésre beküldve).

VIII. Konferencia előadások és poszterek

1. Bódi Zsuzsa, **Antal Károly**, Szabad János:
A nitroprusszid-nátrium mutagén hatásának vizsgálata A *sejtsztódás farmakológiája IX/2 konferencia*, Hajdúszoboszló, **1980**.
2. Bódi Zsuzsa, **Antal Károly**, Szabad János:
A nitroprusszid-nátrium mutagén hatásának vizsgálatai. A *sejtsztódás farmakológiája IX/2 konferencia*, Hajdúszoboszló, (Abstracts), **1980**.
3. Bódi Zsuzsa, **Antal Károly**, Szabad János:
Lack of mutagenicity of sodium nitroprusside (NP) A *sejtsztódás farmakológiája IX/2 konferencia*, Magyar Farmakológiai Társaság Kemoterápiai Szekciója, Hajdúszoboszló, (Abstracts), **1980**.
4. Dózsa L., **Antal K**:
A pentaciano-nitrozil-ferrát/III/ biotánzó reakciója *XXIII. Komplexkémiai Kollokvium*, Szeged, **1985**.
5. **Antal K**, Bányai I., Beck M.T., Dózsa L.:
A pentaciano-nitrozil-ferrát/III/ vérnyomáscsökkentő hatása és annak kémiai alapjai *XX. Komplexkémiai Kollokvium*, Esztergom, **1986**.
6. **K. Antal**, I. Bányai, L. Dózsa, M.T. Beck:
The reaction of Cystein with $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2^-$ komplex *XXVI. I.C.C.C. 1986. Athens. Abstract of papers p.604*.
7. **K. Antal**, L. Dózsa, M.T. Beck:
Hydrogen evolution in oxidation of ascorbic acid by nitrosylpentacyano-ferrate/III/ *XXVIII. I.I.I.C.C.C. Abstract of papers part.2. 1-67. (1990)*
8. **K. Antal**, M.T. Beck, L. Dózsa:
Hydrogen evolution in oxidation of ascorbic acid by nitrosylpentacyano-ferrate/III/ *33rd. I.U.P.A.C. Congress Budapest Abstract of papers p. 2082 (1991)*
9. **K. Antal**, P. Joó, T. Varró:
The transport processes on the corn leaf *6th Conference on Colloid Chemistry Balatonszéplak, September 16-19, 1992. Abstracts, 53*.
10. Varró T., **Antal K.**, és társai:
Komplex szerves műtrágyák előállítása hígtrágyák környezetkímélő csiramentesítésével *Környezetvédelmi kiállítás és konferencia Veszprém, 1993. március 2-11. Abstracts. 244. old.*

11. **K. Antal**, P.Joó, T.Varró:
The Transport Processes on the Corn Leaf *6th Conference on Colloid Chemistry* Balatonszéplak. September 16-19, **1992**. Proceedings, Budapest, 1993, 161-164
12. Attila Kovács, **Károly Antal**, and István Bányai:
Still on the Mechanism of the Reaction Between Nitroprusside and Cysteine *Inorganic Reaction Mechanisms Meeting 93 Wilhelm-Kemp Congress Center Wiesbaden-Naurod (Germany) December 13-15, 1993. Programme and Abstracts.*
13. **K. Antal**, Pál Berényi:
SL-Cath: Coated Indwelling Catheter Being More Resistant to Encrustation Euromed'94 Innovation East Exposition and Congress Leipzig, Germany, 24-27 marsch, **1994**. Programme
14. Lakatos Gy., **Antal K.**, Kiss M., Révész P., Tóth R.:
Cost effective Ecotoxicological Laboratory Experiments for Estimation of Treatment Efficiency in Case of Industrial Acidic astewater "Fourth SETAC-Europe Congress" Brussels, Belgium, 11-14 april, **1994** Abstract Book
15. Lakatos Gy., **Antal K.**, Kiss M., Révész P., Szabó M., Tóth R.:
Ecotoxicological Laboratory Test Methods for Evolution of Acidic Wastewater and its Treatment Internacional Society of Ecotoxicology and Enviromental Safety 3rd Meeting of Central and Eastern European Regional Section 14-19 May, **1994**. Balatonaliga, Hungary '94. Programme and Abstracts
16. Szentmiklósi A.J., Ujfalusi A., Cseppentő Á., Nosztray K., Guba K., **Antal K.**, Szabó Zs.J.:
Multireceptorialis purinerg hatások pulmonális artérián *Magyar Élettani Társaság 59. Vándorgyűlése* Budapest, **1994**. július 10-13. Az előadások és poszterbemutatók összefoglalásai
17. Paul Berényi, **Károly Antal**:
About our clinical experiences with "Rüsch" silver coated balloon catheters and their surface chemical background *XIth Congress of the European Association of Urology* 13-16 July, **1994**, ICC Berlin. (*Abstracts*)
18. **Károly Antal**, Pal Joó:
Fast Methods for Detection of Transport Processes in Plant Tissues by Radiotracing *Eötvös Workshops in Science: Nuclear Techniques in Structural Chemistry* August 31-September 4, **1994**, Budapest, Hungary Program & Abstracts
19. Cseppentő Á., Ujfalusi A., **Antal Károly**, Szabó Zs. J., Szentmiklósi A.J.:
Új hatásmechanizmus a prazosin farmakológiai effektusában *A magyar Élettani Társaság 60. Vándorgyűlése*. Előadások és poszterbemutatók összefoglalásai Budapest, **1995**. július 6-8.

20. **K. Antal**, L Dózsa, I.Bányai, Á. Cseppentő, A. J. Szentmiklósi:
New approach for the vasorelaxant action of sodium nitroprusside Regulation of myocardial contractility Crossroads in medicine Debrecen **1995**. Hortobágy, July 7-10. 1995.
21. **K. Antal**, L Dózsa, I.Bányai, Á. Cseppentő, A. J. Szentmiklósi:
Baza farmaco-chimica a efectului vasorelaxant a nitroprusiatului de sodiu. The pharmaco-chemical basis of the vasorelaxant effect of sodium itroprusside *Conferinta nationla de farmacologie si terapeutica Oradea-Baile felix, Romania, 22-23 Septembrie, 1995*.
22. **Karoly Antal**, Pal Joo:
Testing of an enzymatic urea-biosensor based on an ammonia-selective membrane electrode *47th Annual Meeting of the ISE* September 1-6, **1996** Veszprém-Balatonfüred, Hungary (Abstracts)
23. A. Ujfalusi, Á. Cseppentő, **K. Antal**, A.J. Szentmiklósi:
Can diazepam influence the hypoxic tolerance of guinea pig myocardium? *5th Joint Meeting of Hungarian, Italian and Polish Pharmacological Societies* 20-22 June **1996** Pécs, Hungary
24. Cseppentő Á., Ujfalusi A., **Antal K.**, Szabó Zs.J., Szentmiklósi A.J.,:
Action of chronic exposure to methylxanthines on hypoxia-tolerance and susceptibility to vasoactive substances
Joint Meeting of the Hungarian Physiological Society and The Romanian Society of Physiological Sciences Szeged, Hungary / June 30 - July 2, 1996 Timisoara, Romania / July 2-4, 1996
25. Szentmiklósi A.J., Ujfalusi A., **Antal K.**, Cseppentő Á., Szabó Zs.J.:
Prolonged treatment with adenosine receptor agonist and antagonist: Functional evidence for regulation of vascular adenosine receptor signaling mechanisms *Joint Meeting of the Hungarian Physiological Society and The Romanian Society of Physiological Sciences* Szeged, Hungary / June 30 - July 2, 1996 Timisoara, Romania / July 2-4, **1996**
26. **Antal K.**:
Rhizobium meliloti törzsek alkalmazkodása a DMSO-hoz
Magyar Kemoterápiás Társaság XI. Konferenciája.1996. június 4 - 6., Debrecen.
27. **Antal Károly**, Dózsa László, Szatmári Katalin, Szentmiklósi József:
A pectaciano-nitrozil-ferrát(II) és cisztein reakciótermékének előállítására NO forrás céljából.
Magyar Kemoterápiás Társaság XIII. Konferencia, Debrecen, **1998.** jún. 2-5. Debrecen
28. **Antal Károly**, Dózsa László:
A vérnyomáscsökkentő nitroprusszid-nátrium $[\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}]$ / hatása Ehrlich Ascites sejtekre.
Magyar Kemoterápiás Társaság XII. Konferencia, Debrecen, **1997.** jún.3-6. Debrecen

29. **Antal K.:**
Dimetil-szulfoxidban oldott lipidek hatása az Ehrlich-Ascites növekedésére.
Magyar Kemoterápiai Társaság, XIV. Konferencia, Hajdúszoboszló, 1999.
jun. 2-4.
30. Bódi Zsuzsa, **Antal Károly**, Szabad János:
A nitroprusszid-nátrium mutagén hatásának vizsgálata. *A sejtosztódás farmakológiája IX/2 konferencia, Hajdúszoboszló, 1980.* (előadás)
31. Bódi Zsuzsa, **Antal Károly**, Szabad János:
A nitroprusszid-nátrium mutagén hatásának vizsgálata. *A sejtosztódás farmakológiája IX/2 konferencia, Hajdúszoboszló, 1980.* (előadás).
32. **Antal Károly**, Kasza András, Lakatos Gyula:
Új módszer a víz alatti fénymérésre
Magyar Hidrobiológiai Társaság Limnológiai Szakosztály, Budapest, 1983.
(előadás)
33. Dózsa L., **Antal K.:**
A pentaciano-nitrozil-ferrát/II/ biotánzó reakciója *XXIII. Komplexkémiai Kollokvium, Szeged. 1985.* (előadás)
34. **Antal K**, Bányai I., Beck M.T., Dózsa L.:
A pentaciano-nitrozil-ferrát/II/ vérnyomáscsökkentő hatása és annak kémiai alapjai *XX. Komplexkémiai Kollokvium, Esztergom, 1986.* (előadás)
35. Ország István, **Antal Károly:**
Aromás olajok mikrobiológiai lebontása *HUNVIROMENT '91 Budapest, 1991.*
04. 22-24. (előadás)
36. **Antal K.:**
Bioszenzorok tervezésének kolloid- és felületkémiai problémái
Szerves kondenzált anyagok tavaszi iskola Balatonszéplak, 1993. május 27-29.
(előadás)
37. **K. Antal**, Pál Berényi:
SL-Cath: Coated Indwelling Catheter Being More Resistant to Encrustation
Euromed '94 Innovation East Exposition and Congress Leipzig, Germany, 24-27 marsch, 1994. Programme (előadás)
38. Paul Berényi, **Károly Antal:**
About our clinical experiences with “Rüsch” silver coated balloon catheters and their surface chemical background
XIth Congress of the European Association of Urology 3-16 July, 1994, ICC Berlin. (előadás)

39. **Karoly Antal**, Pal Joó:
Fast Methods for Detection of Transport Processes in Plant Tissues by Radiotracing *Eötvös Workshops in Science: Nuclear Techniques in Structural Chemistry* August 31-September 4, **1994**, Budapest, Hungary Program & Abstracts. (előadás)
40. **Antal K.**, Joó P.:
Transzportfolyamatok élő- és élettelen kolloid rendszerekben. MTA Kolloidkémiai Munkabizottság, Szeged, **1998**. október 29-30. (előadás)

IX. Szabadalmak

1. **Antal Károly**, Beck Mihály, Keszthelyi István, Ország István:
Eljárás perzselésmentes folyékony műtrágya kompozíciók előállítására
T/56 388, 89.09.11. SzKV **1991/8**. 1488.
2. **Antal Károly**, Ország István, Takács Zoltán:
Eljárás intenzív komposztáló oltóanyag előállítására és léptéknöveléses tenyésztésére T/55 333, 89.11.17. SzKV **1991/5**. 835.
3. **Antal Károly**, Beck Mihály, Nagy István Péter, Ország István:
Eljárás mikrobiológiai célokra alkalmas agar-agar készítmények előállítására
T/60 513, 90.08.03. SzKV **1992/9**. 1706.
4. **Antal Károly**, Berényi Pál:
Eljárás húgyutakba tartósan behelyezett, különböző katéterek és urétersínek felületére történő kőlerakódás megakadályozására.
T/66 124, 92.07.06. SzKV **1994/9**. 1434.
5. **Antal Károly**, Jakab Ildikó:
Eljárás alifás és aromás szénhidrogén-tartalmú eleveniszapokon adaptált mikroorganizmusok koncentrációjának előállítására, amelyek alkalmasak olajos talajok, iszapok és hulladékok mikrobiológiai ártalmatlanítására és komposztálására T/68 161, 92.11.26. SzKV **1995/5**. 763.
6. **Antal Károly**, Jakab Ildikó, Kállai Gábor, Ország István, Takács Zoltán:
Eljárás szilárd mikroorganizmus készítmény előállítására olajos iszapok, vagy talaj olajtartalmának lebontására és/vagy komposztálására.
207.692, 92.12.16. SzKV **1993/5**. 876.

X. Dr. univ disszertáció

1. **Antal Károly**:
"A pentaciano-nitrozil-ferrát/III/ vérnyomáscsökkentő hatása és annak kémiai alapja" Debrecen, **1985**.