



**SAPIENTIA ERDÉLYI MAGYAR TUDOMÁNYEGYETEM
KOLOZSVÁRI KAR
KÖRNYEZETTUDOMÁNY TANSZÉK**

**A JOGILAG NEM SZABÁLYOZOTT, ÚJONNAN MEGJELENŐ
MIKROSZENNYEZŐ ANYAG ELTÁVOLÍTÁSA VIZES KÖZEGBŐL
NEM HAGYOMÁNYOS ELJÁRÁSSAL**

37. ORSZÁGOS TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI KONFERENCIA

Kiss Ágota

Környezettudomány szak

Témavezetők: Dr. habil. Tonk Szende-Ágnes egyetemi docens
Dr. Rápó Eszter egyetemi adjunktus

TARTALOMJEGYZÉK

KIVONAT	3
1. ELMÉLETI BEVEZETŐ	4
1.1. A népességnövekedés hatásai a környezetre	4
1.2. A vízszennyezés forrásai és vízszennyező anyagok	5
1.3. Szennyezőanyagok vízből való eltávolítása	13
1.4. A Tc eltávolítása szennyvizekből	16
Hipotézis	20
Célkitűzések	20
2. KUTATÁS MÓDSZERTANA	22
2.4. Zérustöltés	24
2.5. Matematikai modellek	25
2.5.1. Izoterma modell	25
2.5.2. Kinetikai modell	25
3. KUTATÁSI EREDMÉNYEK BEMUTATÁSA ÉS TÁRGYALÁSA	27
3.1. Kiindulási koncentráció hatása	27
3.2. Tömegfüggés	28
3.3. pH-függés	28
3.4. Hőmérsékletfüggés	30
3.5. Termodinamikai számítások	31
3.6. Az adszorbens kezelésének hatása	32
3.7. Izoterma és kinetikai vizsgálatok	33
4. KÖVETKEZTETÉSEK	35
5. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	36
6. IRODALOMJEGYZÉK	37
7. MELLÉKLETEK	45
7.1. Saját eredmények	45

KIVONAT

Tudományos víztisztítási kutatások végzésekor és releváns irodalom áttanulmányozásakor gyakran ütközünk a feltörekvő szennyezők (EP - emerging pollutants), újonnan megjelenő szennyezők, mikroszennyezők (MP - micropollutants) kifejezésekbe. Ezen tény rávilágít arra, hogy környezetünket, ivóvizeinket eddig nem ismert és nem vizsgált anyagok, elsősorban szintetikus szerves/szervetlen vegyi anyagok szennyezik.

Az Európai Unió 2020 decemberében elfogadta az átdolgozott ivóvízirányelvet, amely 2021 januárjában lépett hatályba. A EU hivatalos platformjain levő információk alapján a tagállamoknak 2023. január 12-ig kellett átültetniük az irányelvet a nemzeti jogba, és meg kell felelniük az irányelv rendelkezéseinek. Az átdolgozott ivóvíz-irányelv a korszerűsített vízminőségi előírásokat vezetett be az endokrin rendszert károsító és a mikroműanyagokra. Célja az emberi egészség védelme és a még tisztább csapvíz biztosítása. A figyelőlistán szerepelnek az irányértékek, és lehetséges elemzési módszerek. Az (EU) 2020/2184 irányelv 13. cikkének (8) bekezdésével összhangban a 17-béta-ösztadiol (1 ng/l) és a nonilfenol (300 ng/l) van fenn az első megfigyelési listán, az endokrin-romboló tulajdonságaik és az emberi egészségre jelentett kockázatuk miatt.

Megfigyelhető, hogy az antibiotikumok nagy családja nem szerepel az előbb bemutatott irányelvek között, tehát nem állnak rendelkezésünkre irányértékek, határérték koncentrációk, kimutatási, illetve talán a legfontosabb, hogy nincsenek eltávolítási, semlegesítési módszerek.

TDK dolgozatom témájául, a kutatókat gyakran foglalkoztató antibiotikumok mesterséges szennyvízből való remediációját tanulmányoztam. A hagyományos víztisztítási eljárásokkal ellentétben alternatív módszer hatékonyságát és optimalizációját vizsgáltam.

A munkám során a kutatócsoportunk előzetes módszereit és eredményeit felhasználva bizonyítottam, hogy a szennyvíz tisztítható az általunk használt antibiotikumtól, újonnan megjelenő mikroszennyezőtől, illetve a módszer alkalmazható lehet a későbbiekben és belefoglalható az irányelvekbe.

1. ELMÉLETI BEVEZETŐ

1.1. A népességnövekedés hatásai a környezetre

A Föld népessége folyamatosan növekszik, 2022.11.15-én elértük a 8 milliárdot, amely jogalap számos politikai, gazdasági, egészségügyi és környezeti kérdést vet fel.

„Miközben üdvözljük az emberi család 8 milliárdodik tagját, előre kell gondolkodnunk. 2050-re a világ népessége megközelíti a 10 milliárdot. A G20-ak fellépése - vagy tétlensége - fogja meghatározni, hogy mindenki fenntarthatóan és békésen élhet-e egy egészséges bolygón.” (Antonio Guterre, 2022).

A világ népessége évente körülbelül 1,1%-kal nő, amely 83 millió egyeddel növeli a már meglévő emberi populációt (Daghrir and Drogui, 2013). Felmérések és vizsgálatok alapján a fejlődő országokban többen növekszik a populáció, mint a fejlett országokban. A múltban a gyilkosságok, a járványok és az éhezés korlátozta a népesség növekedését, viszont mára a fejlett orvostudománynak köszönhetően állandóan növekszik az átlag életkor és a népesség. Elmondható viszont, hogy rendelkezünk olyan tudományosan megalapozott módszerekkel, amelyekkel tudatosan tudjuk korlátozni a születések számát, illetve növelni tudjuk az átlagos elhalálozási életkort is (Jargin, 2021).

A világ népességét 1950 óta követik nyomon két tendenciának köszönhetően: (i) az átlagos emberi élettartam fokozatos növekedése, amely az alábbiaknak köszönhető: a táplálkozás, a higiénia és orvostudomány fejlődése, az átlagéletkor növekedése és az egészségügy fokozatos fejlődése; (ii) másrészt pedig a tartósan fennálló termékenység magas szintjének fennmaradása számos országban (Wilmoth et al., 2022).

Az emberi túlnépesedésnek biológiai hátrányai is ismertek, mégpedig a biológiai sokféleség állandó csökkenése, az élőhelyek csökkenése miatt (Cafaro et al., 2022). A népességnövekedés miatt állandóan növekszik az ipar, a mezőgazdaság és a háztartási tevékenységek, amelyek a vizek és ökoszisztémák szennyezéséhez vezetnek (Vievard et al., 2023).

A népességnövekedés egyre nagyobb nyomást gyakorol a környezetre. Növekszik a táplálékigény, kifogyunk a természetes forrásokból, növekszik a vízigény, az emberek egyre türelmetlenebbek a természettel szemben (Smith et al., 2016).

1.2. A vízszennyezés forrásai és vízszennyező anyagok

Az embert körülvevő világ egyik alapvető alkotóeleme a víz, amely elengedhetetlen az általunk ismert élethez, azaz a szén alapú élethez (Westall and Brack, 2018). A víz segít összekötni a szárazföldeket, óceánokat és a légkört. Hidrológiai körforgása egy véget nem érő körforgás, melynek része a párolgás, a fagyás és a lecsapódás. Ezen körforgás részét képezik mind a szennyvizek, mind ivóvizek is (Mishra and Dubey, 2015).

A vízszennyezés két fajtáját azonosították és tartják számon (1. ábra): pontforrás (a szennyezés közvetlenül a környező területet szennyezi be) és nem pontszerű forrás (amelyben a szennyező anyagok különböző eredetűek, különböző helyekről származnak, és nagyobb területeket szennyeznek be) (Vievard et al., 2023).



1. ábra. Vízszennyező típusok előfordulása (Forrás: Linquip Team, 2023)

Napjainkban, a víztesteket különböző típusú szennyezőanyagok sokasága teszik károsná a környezetre, például szerves szennyező anyagok (tápanyag szénhidrogének, valamint gyógyszeripari és testápolási termékek), mikrobiális szennyeződések, radioaktív és termikus szennyező anyagok. Az említett szennyezők koncentrációja állandóan növekszik és ez negatív hatással van az ember által is fogyasztott ivóvízre, így az emberi egészségre, az élővilágra és a növényekre nézve egyaránt (Borah et al., 2020).

Ahhoz, hogy a vízszennyezés globális problémáját leküzdhessük, a vízkészlet értékelésére van szükség. A vízszennyezés világszerte, naponta 14 000 ember halálát vagy megbetegedését okozza (Chaudhry and Malik, 2018). Azokban a városokban, ahol külön csatornahálózattal rendelkeznek,

a szennyvizet közvetlenül a felszíni vizekbe engedik, kezelés nélkül. Pozitív rendszerek is ismertek, ahol a keletkező szennyvizet szennyvíztisztító telepeken kezelik (Vievard et al., 2023). Ilyen Kolozsvár metropolitán övezete is (Alhafez et al., 2012).

A vízminőség megfelelő szinten való tartása a XXI. században az emberiség egyik legnagyobb kihívása (Schwarzenbach et al., 2010). A releváns irodalom áttanulmányozásakor, a mai környezeti, vízszennyezők között gyakran ütközünk a feltörekvő szennyezők (EP – emerging pollutants), újonnan megjelenő szennyezők, mikroszennyezők (MP – micropollutants) kifejezésekbe (2. ábra).

Ezen tény rávilágít arra, hogy környezetünket, ivóvizeinket eddig nem ismert és nem vizsgált anyagok, elsősorban szintetikus szerves/szervetlen vegyi anyagok szennyezik (Metz and Ingold, 2014).



2. ábra. Új szennyezőanyag típusok a természetes víztestekben
(Forrás: Chaudhry and Garg, 2022)

Ilyen újonnan megjelenő szennyezők, amelyek bekerülhetnek víztestekbe, a textiliparból, a papírgyártásból, az élelmiszeriparból származnak (Farhan Hanafi and Sapawe, 2020). Harmadszor, az aromás szénhidrogének természetes és antropogén tevékenységek során keletkezhetnek (Vievard et al., 2023).

Következő forrás a mezőgazdaság, hiszen az itt felhasznált vegyszerek és a keletkezett hulladék is jelentősen hozzájárul a vízszennyezéshez. Leginkább a növényvédőszer (gyomirtók, gombaölők és rovarirtók) gyakori használata, amely a növekvő népesség eltartásához, az

élelmiszertermeléshez szükséges. Az esőzések során ezek a hatóanyagok nagy távolságokra jutnak el, beszennyezve a környező természetes területeket (Hoyer, 1987).

Meg kell említenünk a gyógyszeripari vegyületeket is, amelyek az emberi és állati ürülék, illetve az ipar gyártási hulladékából kerülnek a természetes vizeinkbe. Ide tartoznak a kórházi szennyvizek is, a nagy gond leginkább a fejlett országokban van, ahol az emberek könnyedén hozzájutnak a gyógyszerekhez és napi rendszerességgel fogyasztják azokat. Ugyanakkor egyre nagyobb aggodalomra ad okot, hogy a gyógyszerek és vegyi anyagok nem megfelelő kezelése milyen hatással lehet az emberi egészségre és a környezetre nézve (Emmanuel et al., 2009).

Ezen újonnan megjelenő szennyezők közül számunkra a gyógyszeriparból származott szennyvíz okozza a legnagyobb gondot, illetve a lejárt szavatosságú gyógyszerek nem megfelelő feldolgozása, raktározása. A gyógyszereket "pseudo-perszisztensnek" nevezik, mivel folyamatosan bekerülnek az ökoszisztémába, annak ellenére, hogy lebomlanak (Kirova et al., 2021).

A természetben e szennyező anyagok többsége szerves eredetű, és jellemzően nyomnyi mennyiségben fordulnak elő a trillió rész per billió (ppt vagy ng/l) és a milliárd rész per milliárd (ppb vagy µg/l) tartományban (Rodriguez-Narvaez et al., 2017). Ezeket az újonnan megjelenő szennyezőanyagokat "emerging contaminants" mikroszennyezőknek (micropollutants) is nevezik.

A **mikroszennyezők**, olyan anyagok, amelyek mesterséges úton, emberi tevékenységek által kerülnek a környezetbe és nagy veszélyt jelentenek az élővilág és a környezetre. Knisz Judit szerint a mikroszennyezőket a következő módon csoportosíthatjuk: veszélyességi faktorjukat három tényező alapján határozhatjuk meg: kémiai tulajdonságaik, koncentrációjuk és az idő intervallumuk, hogy mennyi ideig maradnak meg az adott környezetben, mivel vannak olyan mikroszennyezők is, melyek hosszú távon nem maradnak meg, lebomlanak, így ezek veszélyességi faktora alacsonyabb, a többihez viszonyítva, viszont ezzel ellentétben a legtöbb mikroszennyező hosszú időig képes megmaradni a környezetben, súlyos károkat okozva (Knisz Judit and Vadkerti Edit, 2021).

A mikroszennyezők két fő csoportja, a szerves és szervetlen szennyezők (Endre Salamon et al., 2021).

- A *szervetlen mikroszennyezők* leginkább pontszennyezők és a felszín alatti vizekben fordulnak elő. A vízben jelentős koncentrációban (1-1 000 mg/l) fordulnak elő, például a nátrium, kalcium, kálium, magnézium, szulfát, klorid és nitrát (Endre Salamon et al., 2021).

- A *szerves mikroszennyezők* felszín alatti és felszíni vizekben egyaránt megtalálhatóak, ismertetőjük, hogy már nagyon kis mennyiségben (1 µg/l) is veszélyesek az élővilágra és az ökoszisztémára nézve. A szerves mikroszennyezők köre igen jelentős számú és eltérő tulajdonságú vegyületet foglal magába, ami megnehezíti vizsgálatukat, eltávolítási lehetőségüket (Chauhan and Srivastava, 2020).

Mikroszennyezőknek tekintik a gyógyszereket és testápolási termékeket, peszticideket, felületaktív anyagokat, égésgátlókat, égési termékeket és melléktermékeket, üzemanyag-adalékanyagokat, perfluorozott anyagokat (PFC), élelmiszer-adalékanyagokat, poliklórozott bifelnileket, biszfenolokat, algatoxinokat (Hope et al., 2012, Luo et al., 2018).

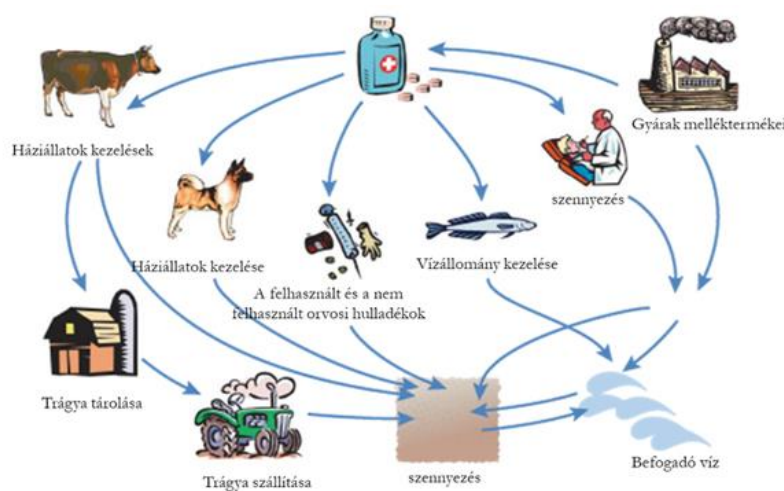
Mikroszennyezők sorába tartoznak az **antibiotikumok** is, összetételükben szerves anyagok. Az "antibiotikumok" kifejezés bevezetése Selman Waksman amerikai mikrobiológus és csapata úttörő munkájának eredménye volt. Olyan vegyszerek, amelyek elpusztítják vagy gátolják a baktériumok növekedését, és bakteriális fertőzések kezelésére használják (Muteeb et al., 2023). Az antibiotikumokat terápiás gyógyszerként használják, és sikeresen alkalmazzák az állattenyésztésben növekedés serkentőként és a takarmány hatékonyságának javításában. Míg az Európai Unióban tilos az állatok növekedését javító takarmányokban való felhasználásuk, az Amerikai Egyesült Államokban, Kanadában és Kínában használatuk igen elterjedt. A globális antibiotikum-fogyasztás napjainkban nagymértékben megnőtt. 2000 és 2015 között 65%-os növekedést regisztráltak a meghatározott napi adagok tekintetében, ami az antibiotikum-fogyasztás akár 39%-os növekedését is eredményezte. Kína évente akár 180 000 tonna antibiotikumot is felhasznál emberi és mezőgazdasági célokra (Ahmad et al., 2021).

Az antibiotikumok természetes termékek, több mint 50 éve jó szolgálatot tesznek a fertőző baktériumok és gombák elleni küzdelemben (Demain, 2009). Az első antibiotikumot, a szalvarsánt 1910-ben vetették be. Alig több, mint 100 év alatt az antibiotikumok drasztikusan megváltoztatták az orvostudományt, és meghosszabbították az átlagos emberi élettartamot (Nicolaou and Rigol, 2018).

Az antibiotikumok felfedezésével sok ember életét mentette meg az orvostudomány és sok ember életét könnyíti meg napjainkban is (Travis, 1994). Az antibiotikumok lényegében a baktériumokkal veszik fel a harcot. Az emberi szervezetben a fehérvérsejtek látják el ezt a szerepet, ám amikor már a szervezet immunrendszere nem képes az ellenállásra antibiotikumokra van szükség. Az antibiotikumok nem hatnak a vírusokkal szemben, sőt ezekkel szembeni alkalmazásuk

mellékhatásokkal járhat (Silva, 2022). A baktériumok *antibiotikum rezisztenssé válhatnak*, ami annyit jelent, hogy nem reagálnak az adott antibiotikumra, emiatt nagyon fontos, hogy csak szükség esetén és csak a megfelelő dózisban, orvos ajánlására szedjük (Hameed et al., 2016). Gyakori a túlzott felhasználásuk és az antibiotikum-szennyezéssel járó kockázatok nagymértékben érintik az embereket (Kraemer et al., 2019).

A gyógyszeripari antibiotikumokat, amelyek az orvosi terápiában és a mezőgazdaságban az egyik leggyakrabban használt gyógyszer-csoport, gyakran kimutatták a talajban, a felszíni és felszín alatti vizekben, valamint az ivóvízben is. A szennyvízben előforduló antibiotikumok forrásait a 3. ábra mutatja be. A legtöbb antibiotikumot az emberek és az állatok nem tudják teljes mértékben hasznosítani és lebontani, ezért a gyógyszermaradványok visszakerülnek a szennyvízbe, majd a természetes víztestekbe (Hameed et al., 2016).



3. ábra. A szennyvízben előforduló antibiotikumok forrásai (Forrás: Boxall, 2004)

Az antibiotikumok **természetes xenobiotikumok**, gombák termelik, ugyanakkor mérgező anyagok. Ezeket az anyagokat, már azonosították szennyvíztisztítók kifolyó vizeiben, felszíni és talaj- vizekben, csapadékban, és alkalmanként ivóvizekben is nagyon alacsony mennyiségben. Ezek a mérgező tényezők megtalálhatóak, mind a lebegő részecskékben, mind az aljzat üledékében (Arnold et al., 2014).

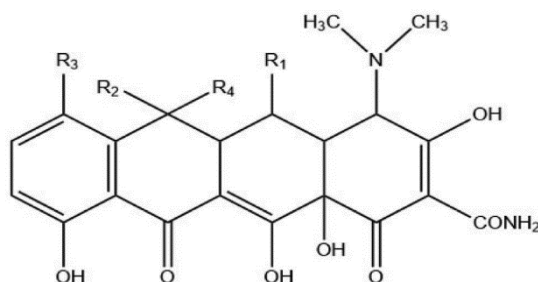
Azért azonosították ivóvizekben is, mivel számos ilyen vegyület még nem szerepel a szennyvíztisztítási jogszabályokban (2000/60/EK irányelv, 2008/56/EK irányelv, 2013/39/EU irányelv), így a szennyvíztisztító telepek nem kifejezetten a felszámolásukra irányulnak. Annak ellenére, hogy mekkora veszélyt jelentenek a környezetre és az élővilágra, még napjainkban sem

dolgoztak ki határértékeket. Az Európai Unió 2020 decemberében elfogadta az átdolgozott ivóvízirányelvet, amely 2021 januárjában lépett hatályba. A EU hivatalos platformain levő információk alapján a tagállamoknak 2023. január 12-ig kellett átültetniük az irányelvet a nemzeti jogba, és meg kell felelniük az irányelv rendelkezéseinek. Az átdolgozott ivóvíz-irányelv a korszerűsített vízminőségi előírásokat vezetett be az endokrin rendszert károsító és a mikroműanyagokra. Célja az emberi egészség védelme és a még tisztább csapvíz biztosítása. A figyelőlistán szerepelnek az irányértékek, és a lehetséges elemzési módszerek. Az (EU) 2020/2184 irányelv 13. cikkének (8) bekezdésével összhangban a 17-béta-ösztadiol (1 ng/l) és a nonilfenol (300 ng/l) van fenn az első megfigyelési listán, az endokrin-romboló tulajdonságaik és az emberi egészségre jelentett kockázatuk miatt (Ågerstrand et al., 2023; “Water signals”).

Forrásaik nem csak az emberi iparágak és mezőgazdasági létesítmények, hanem a gyógyszerészet és az antibiotikum származékok is (3. ábra). Az említett mérgező anyagok akut toxicitása kevesebb, mint 1 mg/l. Jelenlétük különösen aggasztó, hiszen toxikus hatásaik mellett, keverékeikben még inkább mérgező és káros hatással lehetnek az élővilágra és az ökoszisztémára (Arnold et al., 2014).

Egy antibiotikum, amelyet nagyon gyakran használunk a gyógyászatban a **tetraciklin** (Tc; Összegképlet: $C_{22}H_{24}N_2O_8$, Moláris tömeg: 444,43 g/mol; 4. ábra).

A tetraciklin széles spektrumú hatást fejt ki a baktériumokkal, mikoplazmákkal, gombákkal (chlamydia) és parazitákkal szemben (Osman et al., 2023). A Tc a második legtöbbet gyártott és fogyasztott antibiotikum világszerte, mivel olcsón előállítható, kisebb toxicitás és széles spektrumú aktivitás jellemzi, szájon át is beadható (Priya and Radha, 2017).



4. ábra. A Tc szerkezeti képlete (Forrás: Dai et al., 2020)

Az olyan antibiotikumok, mint a Tc, komoly veszélyt jelentenek a környezetre, mivel nem tartják számon az állatok szubterápiás növekedésének elősegítésére felhasznált dózisokat, illetve az emberi kezelésekre felhasznált mennyiségeket. Az antibiotikumok környezeti sorsa a 21.

században kutatási témaként jelent meg a probléma kezelése érdekében. A Tc hosszú távú káros hatásai ökológiai egyensúlyhiányhoz vezetnének, mivel a Tc a jelenlegi kezelési folyamatok során nem megfelelően bomlik le. Rendkívül fontos a környezetszennyezéshez kapcsolódó Tc-k elleni fellépés, mert a baktériumok rezisztenciájának kialakulása miatt súlyosan befolyásolja az emberi egészséget. A nem hatékony szennyvíz rendszerek az antibiotikumok forrását jelölik a táplálék hálózatban, ami tovább rontja az emberi egészséget. Azért, hogy csökkentsék mennyiségét a környezetben, különböző eltávolítási stratégiákat dolgoztak ki a Tc-k lebontására (Chopra and Roberts, 2001).

Az elmúlt évtizedekben a gyógyszereknek a vízi környezetbe való kibocsátása súlyos egészségügyi kockázatot eredményezett. Túlzott felhasználása, hosszabb felezési ideje és magas toxicitása miatt a Tc antibiotikumot az egyik legmaradandóbb és legveszélyesebb szennyezőanyagnak tekintik (Sözbir et al., 2023).

A használati utasítások számos része szinte minden esetben hiányos, ami a gyógyszerek túladagolásához és toxicitásához vezet (Tonk et al., 2015).

Széles körben vonzzák a kutatók figyelmét, mivel számos antibiotikumot kimutattak a talajban, a felszíni és felszín alatti vizekben, valamint a talajvízben, sőt még az ivóvízben is az utóbbi években. Az antibiotikumokat az egyik leghatásosabb szennyező anyagként tartják számon, állandóan növekvő túlhasználatuk miatt. Az antibiotikumok többsége rosszul metabolizálódik és szívódik fel, emiatt a kezelt emberek és állatok nagy részénél a vizelettel és a széklettel ürül ki. Az antibiotikum-szennyezés lehetséges veszélyt jelent az emberi egészségre. Így az antibiotikumok eltávolítása kritikus kérdéssé vált (Daghrir and Drogui, 2013).

A Tc-k különböző *Streptomyces* fajokból származnak, és összesen húsz vegyületet hoztak forgalomba antibiotikumként. Az alapvető szerkezeti elem egy tetraciklusos gyűrűrendszer, különböző hidroxil-, metil-, keto- és dimetil-amino funkciós csoportokkal. A Tc-ket, alacsony előállítási költségük, kiváló minőségük és nagy tisztaságuk miatt, széles körben használják a humán terápiában, az akvakultúrában és az állattenyésztésben (Osman et al., 2023).

A Tc nehezen szívódik fel az emberi (kb. 60-80%) és állati szervezetben, emiatt nagymértékben kerül ki a természetbe felhasználatlanul. Ha a tetraciklint szájon át alkalmazzák, a gyógyszernek csak egy része szívódik fel és kerül a véráramba, úgy az az emberekben, mint az állatokban egyaránt. Az emberi szervezet által felszívódó tetraciklin százalékos aránya számos tényezőtől függően változhat, beleértve a gyógyszer konkrét összetételét, az egyéni fiziológiát és azt, hogy

étellel együtt veszik-e be. Az ivóvizek tetraciklintől való tisztítása nincs kellő módon kezelve, a szennyvíztisztítás után is akár 80%-ban kimutatható (Kirova et al., 2021).

Bár a Tc számos előnnyel jár az emberek és az állatok gyógyászatában, túlzott használata az embereknél allergiás reakciókat és baktérium-rezisztenciát válthat ki. A Tc-k nehéz metabolizációja az emberi és állati emésztőrendszerben előidézi, hogy kikerüljön az emberi széklettel és az állati ürülékkel akár 50-80%-ban a környezetbe. A kórházak, a gyógyszeripar és az állattenyésztés is hozzájárul a Tc felhalmozódásához a szennyvízrendszerekben. A háztartási szennyvíz alacsony, míg a kórházi szennyvíz viszonylag magasabb, Tc-koncentrációt tartalmazhat. A fel nem szívódott tetraciklin környezetbe jutása hozzájárulhat a baktériumok antibiotikum-rezisztenciájának kialakulásához, valamint a talajra és a vízi ökoszisztémákra gyakorolt lehetséges ökológiai hatásokhoz. Ezért fontos, hogy az antibiotikumokat felelősségteljesen használjuk, és megfelelően kezeljük ártalmatlanításukat, hogy minimálisra csökkentsük környezeti hatásukat.

A Tc számos paramétere megnehezítheti eltávolítását a szokásos szennyvízkezelési módszerekkel:

- Stabilitás – A Tc-ről ismert, hogy viszonylag stabil vizes környezetben, ami akadályozhatja lebomlását és eltávolítását a hagyományos szennyvízkezelési eljárásokkal, például biológiai kezeléssel vagy oxidációval.
- Szorpció – A Tc hajlamos a szennyvízben lévő szilárd részecskékre és felületekre adszorbeálódni, így kevésbé hozzáférhető standard kezelési módszerekkel, például eleveniszapos eljárásokkal.
- Oldékonyság – A Tc mérsékelten vízdékony, ami azt jelenti, hogy a kezelés során nem feltétlenül válik szét az iszapfázisban, ami a vizes fázisból való hiányos eltávolításhoz vezet.
- Komplexáció – A Tc komplexeket képezhet a szennyvízben jelenlévő fémionokkal, ami megzavarhatja a kémiai kicsapódást vagy a szennyeződések eltávolítására jellemzően alkalmazott koagulációs-flokkulációs folyamatokat.
- Biohasznosulás – A szennyvízben lévő Tc-maradványok olyan formában is jelen lehetnek, amely biológiai tisztítórendszerekben mikroorganizmusok által nem könnyen lebontható, csökkentve a biológiai lebontási folyamatok hatékonyságát.

- Versenyképesség más szennyező anyagokkal – Különböző szennyező anyagok keverékét tartalmazó szennyvízben a Tc versenyezhet más vegyületekkel az eltávolítási helyek vagy a kezelési mechanizmusok tekintetében, ami potenciálisan csökkenti teljes eltávolítási hatékonyságát.

Összefoglalva, a szennyvíz kezelésére irányuló hagyományos módszerek nem képesek hatékonyan eltávolítani a nagy mennyiségű Tc-t. Így a Tc széles körben kimutatható a szennyvízben, a felszíni vizekben, a talajvízben, az iszapban és az üledékekben (Daghrir and Drogui, 2013).

Tekintettel a fenti kihívásokra, olyan fejlett kezelési technológiákra lehet szükség, mint az membránszűrés, fejlett oxidációs folyamatok vagy adott szorbensekre való adszorpció a tetraciklin szennyvízből történő hatékony eltávolításához. Ezen túlmenően a forrásellenőrzési intézkedések, mint például a gyógyszerhulladék jobb kezelése és az antibiotikumok megfontolt használatának elősegítése, elsősorban csökkenthetik a tetraciklin és más gyógyszerek szennyvízrendszerekbe jutását.

A Tc, mint újonnan megjelenő és erős szennyező anyagok közé sorolt anyag, a gyógyszerekkel való visszaélés (túlhasználat, nem megfelelő kezelése a lejárt gyógyszereknek, víztisztítás) miatt kerül a környezetbe (Jiang et al., 2013). Akut és krónikus toxicitást, a vízi fotoszintetizáló szervezetek károsodását, az őshonos mikrobapopulációkra gyakorolt hatást, valamint a mikroorganizmusok antibiotikum-rezisztens génjeinek károsodását okozhatja. Így az antibiotikum-maradékok jelenléte a vízben komoly kockázatot jelent az emberre és a környezetre nézve, és komoly aggodalomra ad okot (Hanna et al., 2018). Ezek alapján vált közérdekű céllá az antibiotikumok, a tetraciklin szennyvizekből való eltávolítása.

1.3. Szennyezőanyagok vízből való eltávolítása

A vízben található szerves anyagok eltávolítására napjainkban számos módszer alkalmaznak, mint pl. biológiai kezelések, kémiai kicsapás, ioncsere, membrán eljárás, kémiai oxidáció vagy redukció, koaguláció vagy flokkuláció, fordított ozmózis, és adszorpció. A felsoroltak közül a legtöbb módszer igen hatékony a szennyező anyagok eltávolításában, vízből, de vannak olyanok is, amelyek nem célravezetőek, hiszen több hátránnyal járnak, mint amennyi előnnyel (Osman et al., 2023).

Az **adszorpció** (vagy felületi dúsulás) *atomok, ionok, molekulák megkötődését jelenti szilárd felület aktív centrumain* – (Tonk and Rápó, 2020) az egyik leghatékonyabb technikának számít a szerves szennyeződések eltávolítására. Az adszorpció egy egyszerű folyamat, alacsony az energiaigénye, és magas az alkalmazkodóképessége a különböző típusú szennyező anyagokhoz (Vievard et al., 2023).

Az adszorpció során egy adott anyag felületére rátapadnak, megkötődnek a molekulák.

Az adszorpció kétféle lehet (5. ábra): fizikai, amikor az adszorbens felületén fizikai kötések által történik a megkötés, vagy lehet kémiai adszorpció, melyet más néven, kemisorpciónak/ kémiai adszorpciónak is nevezünk. A kemisorpció során az adszorbens és az adszorbens között kémiai kötés alakul ki, mely sokkal erősebb és tartósabb, mint a fizikai kötés (Dash, 2012).



5. ábra. Adszorpció típusai (Forrás: Rápó and Tonk, 2021)

A **deszorpció** az adszorpcióval ellentétes irányú folyamat. A fizikai adszorpció egyik jellegzetes sajátossága a megfordíthatóság, ilyenkor az adszorpció és a deszorpció egymás mellett, ellentétes irányban játszódik le, és egyensúlyra vezet (Xia et al., 2019).

Az adszorbensekkel szemben támasztott feltételek:

- képesség a több szennyvíz paraméter mellett való működésre;
- költséghatékonyság;
- különböző szennyező anyagok eltávolítási képessége;
- nagy adszorpciós kapacitás;
- nagy szelektivitás különböző koncentrációk esetén;

- nagy porozitás és fajlagos felület;
- magas fokú tartósság;
- az adszorbens újrafelhasználhatósága, könnyű regenerálhatósága;
- gyors kinetika;
- nagy mennyiségben való jelenlét (Mok et al., 2020; Rápó and Tonk, 2021).

Az adszorbensek lehetnek: szénbázisúak (például aktív szén különböző formái), amelyek hidrofóbok, ezért kiválóan alkalmasak szerves oldószerek és más apoláros vegyület adszorpciójára; oxidbázisúak (például szilikagél, zeolit), amelyek hidrofil jellegűek, és elsősorban poláros anyagok adszorbeálására alkalmasak; szelektív tulajdonságú polimerek, amelyeknek poláros, illetve apoláros funkciós csoportjaik egyaránt segíthetik a felületi megkötést (Vievard et al., 2023).

A hagyományos szintetikus adszorbensek előállításának költségei nagyon magasak, ami korlátozza a felhasználásukat (befolyásolják: nyersanyag, munka és energiaigény, felhasznált eszközök, minőségellenőrzés, fejlesztés). Ez megnövelte a természetes adszorbensek utáni kutatást, más néven új bioszorbensek felfedezését. Különböző anyagok lehetnek bioszorbensként hasznosíthatók: ide tartozik a fa biomasszája, a mezőgazdasági hulladék, például növényi és erdei maradványok, valamint állati hulladékok, mint például halpikkelyek, rák héjak és csirke tollak (Osman et al., 2023).

A bio alapú anyagokkal történő adszorpció számos előnnyel jár, és az egyik leghatékonyabbnak és leggazdaságosabbnak tekinthető szennyezőanyag-eltávolítási módszer (Torres, 2020).

A bioszorbenseknek más előnyeik is vannak, nem csak a víztisztításban segítenek, hanem felhasználásuk által csökkenthetjük a mezőgazdaságban és iparban keletkezett hulladékokat. A körforgásos gazdaság koncepciójának elfogadása a nemzeti fejlesztési tervekben számos országban megkönnyítette a hulladék termékek különböző célokra történő felhasználását (Osman et al., 2023).

A mezőgazdaságban keletkezett hulladékok előnyei közé tartozik, hogy széles körben elérhetőek és környezetbarát anyagok. Emiatt célravezetően bioszorbenssé alakíthatók egyszerű eljárásokkal, mint pl. mosással, szárítással és őrléssel. A mezőgazdasági hulladékokból származó bioszorbensek hatékonyak szerves vagy szervetlen anyagok eltávolítására és ezzel egyidőben minimalizálható a kibocsátott hulladék mennyisége (Osman et al., 2023).

A körforgásos gazdaság a hulladékok tervezésének és az erőforrás-felhasználás csökkentésének koncepciójára utal azáltal, hogy a termékeket és anyagokat a lehető leghosszabb ideig használatban

tartja. Ami a szennyvízkezelésben használt abszorbenseket illeti, a körkörös gazdaságban olyan abszorbenseket kell használni, amelyek többszörösen regenerálhatók és újrafelhasználhatók, mielőtt végül újrahasznosítanak vagy fenntartható módon ártalmatlanítanak őket. Ez magában foglalhatja a megújuló vagy biológiailag lebomló anyagokból készült abszorbenseket, valamint hatékony hulladékkezelési gyakorlatok megvalósítását a kezelési folyamatban használt abszorbensek környezeti hatásának minimalizálása érdekében. A körkörös gazdaság megközelítésével a szennyvíztisztító ipar csökkentheti az egyszer használatos abszorbensektől való függőségét, és elmozdulhat a fenntarthatóbb és erőforrás-hatékonyabb gyakorlatok felé.

1.4. A Tc eltávolítása szennyvizekből

Jelenleg számos technológiát fejlesztettek ki a tetraciklin vízből való eltávolítására, például mesterséges vizes élőhelyek technika, adszorpció, biológiai kezelések, mikroalga-technika, fejlett oxidációs eljárások (fotolízis és kémiai oxidáció) és membrántechnológia (Hoslett et al., 2021).

A szennyvízben lévő antibiotikumok klórozással kezelhetők, de a klórozott melléktermékek azonban veszélyesebbek lehetnek, mint maguk az antibiotikumok. Az ózonozás alternatívát jelenthet, de a képződése miatt nem tekinthető praktikusnak, mivel biológiailag aktív kémiai komponensek képződhetnek, illetve a pH-szintek szabályozásának nehézségei miatt sem. Mindazonáltal, míg ezek az említett kezeléseknek számos korlátja van, ezekhez képest az adszorpciós adalékolás bizonyult a legelőnyösebbnek: könnyen kezelhető, egyszerű és költséghatékony (Osman et al., 2023).

Az oldott anyag adszorpciója során három szállítási folyamatot vesznek figyelembe: a szennyező ionok mozgatása a külső oldatba; az oldott anyagok szállítása a külső felületről a felszíni részecskékről a belső helyre pórus diffúzióval, és végül az oldott anyag adszorpciója az aktív helyekre az adszorbens részecskéin (Díaz-Blancas et al., 2020).

A közelmúltban különböző mezőgazdasági anyagokat vizsgáltak potenciális adszorbensként, például pisztácia héja, mogyorószalma, narancshéj, banánhéj, rizshéj, dióhéj, őrölt dió, tojásbéj és fűrészpor (Sulyman et al., 2017). A por alapú adszorbenseket hatékonyak találták, a szennyező anyagok szennyvízből való eltávolítására. A leghatékonyabb megközelítés az volt, hogy az adszorbens felületét bevonják nanorészecskékkal, ami az adszorbens mechanikai tulajdonságait, felületét és adszorpció kapacitását javítja (Dlamini et al., 2020).

Ahhoz, hogy minél hatékonyabb eredményeket tudjanak elérni a por alapú adszorbenseket különböző vegyszerekkel kezelték, arannyal, timfölddel és cink-oxiddal szintetizáltak, vas-oxidból, ón-oxidból, titán-oxidból, réz-oxidból és egyes ötvözetekből. A tiszta nanorészecskék nem mutatkoztak költséghatékonyak és számos alkalmazásban nem előnyös adszorbensek (Nasar and Mashkoor, 2019). A cink-oxid (ZnO) kiváló eredményeket mutat számos alkalmazásban, nem csak az adszorbensek kezelésében (Al-Arjan, 2022).

Számos kutató keres alternatív adszorbenseket, amelyek olcsók, könnyen hozzáférhető anyagok és egyszerűen alkalmazhatók. E tényezők közül igen fontos szerepet tölt be, hogy az adszorbenshez könnyen hozzáférhessünk és olcsón juthassunk hozzá. Emiatt kiemelt előnyben részesülnek a mezőgazdasági folyamatok által keletkezett hulladékok, amelyek újrahasznosítása nem csak a szennyvizeknek jelentene megoldást, hanem a mezőgazdaságban keletkező hulladék gazdálkodása is megoldódna (Kirova et al., 2021).

Egy fontos bioszorbens, amelyet széles körben vizsgálnak nagy biodegradációs és megkötő képességei miatt, az a *Saccharomyces cerevisiae* (S.c.).

A biomassza laboratóriumi körülmények között is előállítható/tenyészthető (tiszta törzs), viszont különböző iparágak nagy mennyiségben keletkező hulladéka vagy mellékterméke. Ezért könnyen hozzáférhető és nagy eltávolítási kapacitást biztosít. Számos tanulmány alátámasztja, hogy a legtöbbet tanulmányozott élesztőtörzs és alkalmazott bioszorbens, az a *Saccharomyces cerevisiae* (Ulas and Ergun, 2019). Legfőképpen azért, mert biztonságosnak tekinthető, ezért a lakosság által széles körben elfogadott és a gyakorlatban is alkalmazható. Ráadásul ideális modellorganizmus, amely segíthet a mechanizmusok azonosításában (Rápó, 2022; Ulas and Ergun, 2019; Wang and Chen, 2006).

Mint ilyen, alkalmazni lehetne a tetraciklin vizes közegből való adszorpciójánál (Nagy et al., 2013). A S.c. egy egysejtű gomba, amely évezredek óta tenyésztett, és erjedésen megy keresztül, mely során hozzájárul a sörgyártáshoz és a pékipar elengedhetetlen komponense a kenyérsütéshez. A S.c. gyorsan szaporodó eukariótaként széles körben használt modellorganizmus, amely lehetővé tette a tudósok számára, hogy jobban megértsék a molekuláris, sejtes és biokémiai folyamatokat (Rusu et al., 2021).

Az élesztő a talajban és a vízi környezetben, például a folyókban, tavakban, édesvizekben, tengervizekben, sőt még az ivóvízben is elterjedt. A természetben nagy gyakorisággal fordulnak

elő és fontos szerepet játszanak a tápanyagok körforgásában és a vegyi anyagok szállításában, a sejten belüli felszívódás vagy a sejten kívüli felszívódás révén (Mun et al., 2023).

Az élesztő a természetes közegeken kívül a sörgyártó iparból nyerhető vagy laboratóriumi körülmények között tenyésztett. Ezért könnyen hozzáférhető és magas eltávolítási kapacitást biztosít.

A kutatások azt mutatták, hogy a **kezelt élesztő**nek (adszorbenseknek) nagy bioszopciós kapacitása van (Tang et al., 2018).

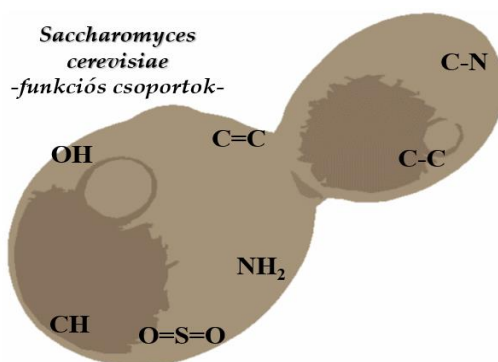
A savval kezelt gombák 100%-os fémadszorpciós kapacitást mutattak, szemben a kezeletlen biomasszával, amelynek kapacitása csupán 26,64% volt (Mohammed, and Kareem, 2019).

Továbbá a kutatások sora kimutatta, hogy a hőkezelt élesztő is hatékonyabb biomassza, mint a kezeletlen élesztő, mellyel a sörgyártást követően kísérleteztek. A kezelés egy másik formája a mikrohullámú és ultrahangos besugárzás. A mikrohullámok energiáját közvetlenül az anyagokba juttatják a molekuláris kölcsönhatáson keresztül elektromágneses mezővel. A mikrohullámok olyan elektromágneses hullámok, amelyek frekvenciája 300 MHz és 300 GHz (Kirova et al., 2021).

A mikrohullámokat számos kutatási területen alkalmazzák, például az orvosi hulladékok sterilizálására, a szerves bomlásokra, az élelmiszerek fertőtlenítésére, fűtésre és kémiai szintézisekre. A mikrohullámú sugárzás gyors, egyenletes és szelektív melegítésének köszönhető

A mikrohullámú kezelések mellett meg kell említenünk az élesztő ultrahangos kezelését is. Az ultrahang, amely az emberi hallás fölé hangolt frekvenciákkal érzékelteti hatását. Az ultrahangot a frekvencia szerint lehet osztályozni: lehet nagy frekvenciájú és kis teljesítményű ultrahang (2-10 MHz tartományban), valamint alacsony frekvenciájú és nagy teljesítményű (20-100 kHz) ultrahang, amelyeket tisztításra és hegesztésre használnak (Nishimura et al., 2003).

A *Saccharomyces cerevisiae* főként poliszacharidokból, fehérjékből és lipidekből álló sejtfa-
számos olyan funkciós csoportból áll, amelyek képesek megkötni a fémionokat, például karboxilát-, hidroxil, szulfát-, foszfát- és aminocsoportokat. Ezeken a funkcionális kötő csoportokon kívül a poliszacharidok gyakran ioncserélő tulajdonságokkal is rendelkeznek. A sejtek felszínén különböző funkcionális csoportok, (6. ábra) a nehézfémekhez hasonlóan képesek a szerves mikroszennyező anyagokat adszorbeálni, megkötni (Tonk et al., 2015). A funkciós csoportok különös szerepet játszanak a gyógyszerek és a testápolási termékek adszorbeálásában (Mun et al., 2023).



6. ábra. A *Saccharomyces cerevisiae* sejtek felszínén lévő funkciós csoportok (Forrás: Rápó, 2022)

Elmondható, hogy a biomassa **fizikai vagy kémiai úton vagy térhálósítással történő előkezelése** köztudottan javítja a biomassa bioszorpciók képességét (Martín-Lara et al., 2008).

„A szorbens szorpciók képességének jelentős javulása érhető el kémiai kezeléssel vagy a funkcionális csoportok módosításával. (...) Nem elhanyagolandó tény, hogy az adszorpciók mechanizmus tanulmányozásában is nagy szerepet játszik, lehetőséget teremt a mechanizmus megértésére.” (Tonk and Rápó, 2020).

Az adszorpciók folyamatok egyik feltörekvő területe a nanorészecskékkel történő adszorbens felületi módosítás a szennyező anyagok eltávolítása érdekében. A felületmódosított adszorbensek tulajdonságai új területet nyitnak meg a viszonylag nagy adszorpciók kapacitás miatt. A felületmódosításhoz olcsó, könnyen kezelhető és ismert nanorészecskéket, mint például a titánium-dioxidot, mangán-oxidot, grafént, vas-oxidot vagy cink-oxidot alkalmazhatunk (Mahmoodi and Najafi, 2012; Manyangadze et al., 2020).

A cink-oxid (ZnO)-al kezelt élesztő magas adszorpciók hatékonyságot mutatott. Nanorészecskéi az antibiotikum-szekvenció fontos adszorbeálójának tekinthetők az alacsony előállítási költség és a különböző területeken való felhasználhatóság miatt (Mohammed et al., 2020).

A mikroszennyezők adszorpciója az élesztők típusának függvényében, illetve koncentrációjától függően változik; ezért a köztük lévő adszorpciót kell megvizsgálni, ahhoz, hogy az élesztő tulajdonságait felfedhessük. Figyelembe kell venni a mikroszennyező anyagok szerkezeti és koncentrációs hatásait. A koncentrációs hatásokat izoterma kísérletekkel lehet jellemezni, a szerkezeti hatások pedig azáltal jellemezhetők, hogy hogyan reagálnak a mikroszennyezőkkel.

Problémát jelent azonban, hogy a kísérleti meghatározás módszer önmagában korlátozott a mikroszennyezők széles skálájára, mivel sok mérést igényel (Osman et al., 2023).

Ebben a tanulmányban a tetraciklin, mindenki számára ismert és nagymértékben gyártott, felhasznált antibiotikum eltávolítását vizsgáljuk mesterségesen előállított szennyvízből. Az általam használt módszer az adszorpció, ahol optimalizáltam az adszorpciós folyamatot és az adszorbenst fizikailag és kémiaiilag különböző vegyszerekkel kezeltem, a nagyobb hatásfok elérése érdekében.

Hipotézis

Hipotézisünk az, hogy a tetraciklin antibiotikum adszorpciós eljárással eltávolítható mesterséges szennyvízből, amelyet ez úton sikerült bebizonyítani.

Célkitűzések

A fenntartható fejlődést szemünk előtt tartva feladatunk, hogy a 8 milliárd ember víz, gyógyszer szükségleteit biztosítsuk. A sajtóban is többször vitatott tény, amelyre a kutatók már évek óta felhívják a figyelmet, hogy a hagyományos víztisztítási technológiák mellett, az ivó és szennyvíztelepekre beérkező, újonnan megjelenő szerves szennyezőket, esetünkben a orvosságokat tartalmazó víz a kezelést követően még tartalmaz gyógyszermaradványokat. Ennek legfőbb oka, hogy nincsenek irányértékek, melyeket követni kellene.

A ma használt módszerek érzékenysége nem erre volt kifejlesztve, lévén hatályos törvénykezésekben sincs leszabályozva ezek megengedett határértéke természetes/ivó/szennyvizekben. Mára számos hétköznapi példa, de laboratóriumi kutatás is bizonyította, hogy a *S.c.* modell organizmus számos felhasználási móddal rendelkezik, köszönhetően tulajdonságainak. Számunkra a biotisztításban, remediációban, víztisztításban betöltött tagadhatatlanul nagy hatékonyságú szennyező eltávolítási képessége miatt érdekelt.

Célunk, a *Saccharomyces cerevisiae*, alternatív sörgyári hulladékok felhasználásának kifejlesztése (elősegítve a körkörös gazdálkodást), amelyek akár iparilag is alkalmazhatóak a szennyvíztisztításban. A hulladék biomassza, mint nagy felületű, hatékony adszorbens előállítása és használata a célunk úgy, hogy egy egyszerű költséghatékony technológiát hozzunk létre. Az adszorbens hatékonyságának növelése érdekében tanulmányoztuk az egyes fizikai-kémiai kezeléseket, amely az adszorbens felületi módosításához vezetett. Az adszorpciós eljárás során lehetőségünk van ezen hulladék széleskörű tetraciklin eltávolítási vizsgálatok elvégzésére. A módszer, más remediációs technikákkal szemben egyszerű kivitelezésű és olcsó, nem igényel különleges műszerezettséget és paramétereket a hatékony működéshez. A szakirodalomban leírtak

és a korábbi kutatásaink eredményei alapján kidolgozott módszertani lépéseket alkalmazva szeretnénk a kutatást kivitelezni, annak érdekében, hogy eredményeink reprezentatívak és reprodukálhatók legyenek.

A kutatás így 3 fő tevékenységet foglal magába:

1. Az adszorbens beszerzése, kezelése, jellemzése;
2. Adszorpciós tanulmányok – optimalizáció: Tc vizes oldat koncentrációja, bioszorbens mennyisége, a vizes oldat pH értéke, az oldat hőmérséklete, az adszorbens felületi kezelésének hatása;
3. Az adszorpciós folyamat mechanizmusának vizsgálata – az eredmények számítógépes feldolgozása: hatékonyság, egyensúlyban maximálisan megkötött anyagmennyiség és biokoncentrációs faktor kiszámítása, matematikai izoterma és kinetika modellek linearizált változatának meghatározása.

E három tevékenységet keretként veszi körül az alapos irodalmi áttekintés, első ízben a kutatás felépítése és a módszer megismerése érdekében, a kutatás végén, pedig az eredmények összehasonlításáért.

2. KUTATÁS MÓDSZERTANA

2.1. Adsorbens és adszorptívum

A kutatás során felhasznált élesztőt alaposan átmostuk deionizált vízzel, a szennyezéstől való mentesítés érdekében, majd 80 °C kemencében (Nabertherm 30-30 000) 12 órán át szárítottuk. Ledaráltuk és szitáltuk, míg elértük a kívánt szemcseméretet, 160 µm, majd légmentesen zárt műanyag tasakban tároltuk további felhasználásig.

A kontroll biomasszát (5 g szárított és 160 µm-re porított) különböző módon előkezeltük, külön-külön a szakirodalomban leírt két recept alapján, HCl, metanol, etanol, aceton, NaOH segítségével:

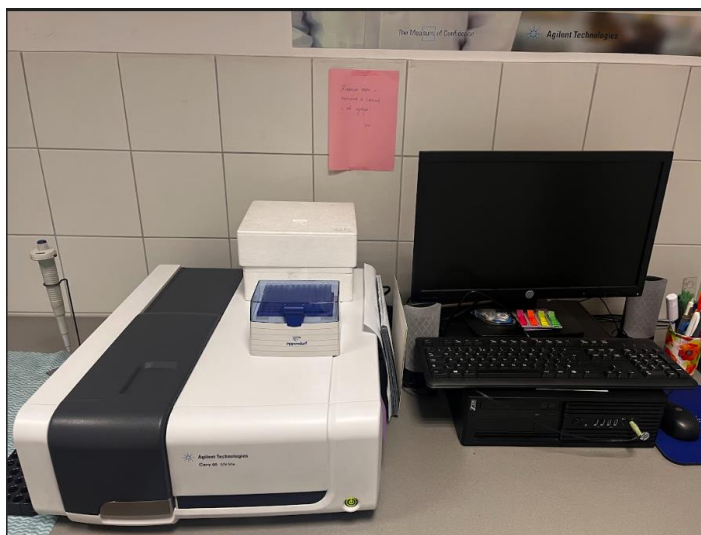
- 100 ml 0,1 mol/l HCl-ban 250 rpm-en 6 órán keresztül kevertettük. Ennek következtében a biomassza (S.c.) protonálódott.
- 250 rpm-en 30 percig kevertettük 100 ml metanolban.
- 250 rpm-en 30 percig kevertettük 100 ml 95%-os (v/v) etanolban. Hasonlóan a metanolos kezeléshez, ebben az esetben is a karboxil-csoportok észtereződtek.
- 250 rpm-en 30 percig kevertettük 100 ml acetonban. A folyamat következtében az aminos-csoportok módosultak.
- 110 °C-on 15 percig forraltuk 100 ml 1 mol/l NaOH-t. Ezen folyamat a sejtmembrán megrepesztéséhez vezetett (Kirova et al., 2021).

A HCl-ban való kezeléssel a biomassza (S.c.) protonálódott. A ZnO nanorészecskéket megfelelő diszpergálószerrel (aceton) kevertük össze egy ultrahangos készülékben 30 percig. Ezután különböző tömegű szárított élesztőt adtunk a ZnO nanorészecskékhez 5:1; 7:1 és 9:1 (S.c.: ZnO) (g^{-1}) százalékos arányban, és a S.c. + ZnO létrehozásának elősegítése érdekében ultrahangos készülékben kevertettük 30 percig. Ezután különböző tömegű szárított élesztőt adtunk a ZnO nanorészecskékhez 5:1; 7:1 és 9:1 (S.c.:ZnO)(g^{-1}) százalékos arányban, és a S.c. + ZnO létrehozásának elősegítése érdekében ultrahangos készülékben hagytuk még 30 percig, ezt követően szűrőpapír és Berzelius-pohár segítségével leszűrtük, majd szárítottuk (Mohammed, and Kareem, 2019). A kezelést követően a ZnO bevonatot képezett az élesztő felületén, ezáltal a Tc molekulák adszorpciók képessége megnövekedett.

Az összes előkezelt mintát 4 000 rpm-en (MPW-260R) 10 percig tartó centrifugálással gyűjtöttük össze, többször mostuk deionizált vízzel semleges pH-ig, majd 80 °C-on 12 órán át szárítottuk. Az analitikai minőségű és nagy tisztaságú vegyszereket minden további tisztítás nélkül használtuk. A tetraciklin-hidrokloridot $\geq 98,0\%$ (összegképlet: $C_{22}H_{24}N_2O_8 \cdot HCl$), (MW=480,90 g/mol) az Alfa Aesar cégtől vásároltuk. Mivel a Tc-oldatok instabilak, az oldatot minden esetben frissen készítettük el, úgy, hogy a szükséges mennyiségű porított tetraciklint a szükséges mennyiségű desztillált vízben feloldottuk, majd a törzsoldatokat hígítottuk.

2.2. Analitikai meghatározás

Elkészítettük a kalibrációt a Tc kalibráló törzsoldattal, amelyet 250 mg/l, deionizált vízzel készítettünk. Az oldatok elkészítését követően a legkoncentráltabb oldatnak (100 mg/l) felvettük a spektrumát Agilent Cary 60 UV-Vis spektrofotométerrel. A szakirodalomnak megfelelően $\alpha = 357$ nm-en mértük az abszorbancia értékeket a kalibrációs görbe/egyenes módszerét használva ($A = 0,039 \cdot C$, $R^2 = 0,999$). A TC koncentrációját az oldatban a bioszorpció előtt és után hígított savas oldatban (0,1 mol/l HCl) határoztuk meg.



7. ábra. Cary 60 UV-Vis spektrofotométer

2.3. Az adszorpciós folyamat optimalizálása

A tetraciklin élesztő felületén való megkötődését számos kiindulási tényező befolyásolhatja. Az optimális, tehát legnagyobb hatékonyságú kísérleti körülmények meghatározása érdekében tanulmányoztuk a kiindulási paraméterek – tetraciklin koncentráció, élesztő mennyiség, élesztő kezelés, pH és hőmérséklet – hatásait. Minden esetben Heidolph Multi Reix rázógéppel rázattuk 12 órán keresztül az előkészített mintákat, az egyensúlyi érték beálltáig (1. Táblázat).

1. Táblázat. Vizsgált függések

	C (mg/l)	m (g)	pH	T (°C)	Ø (µm)	V (ml)	rpm	t (h)
C (mg/l)	1-150	1	6	20	160	50	350	12
m (g)	100	0,1 – 1,5						
pH		0,1	2 – 4 – 6 – 8 – 9 – 10 – 12					
T (°C)			6	20 – 30 – 40				

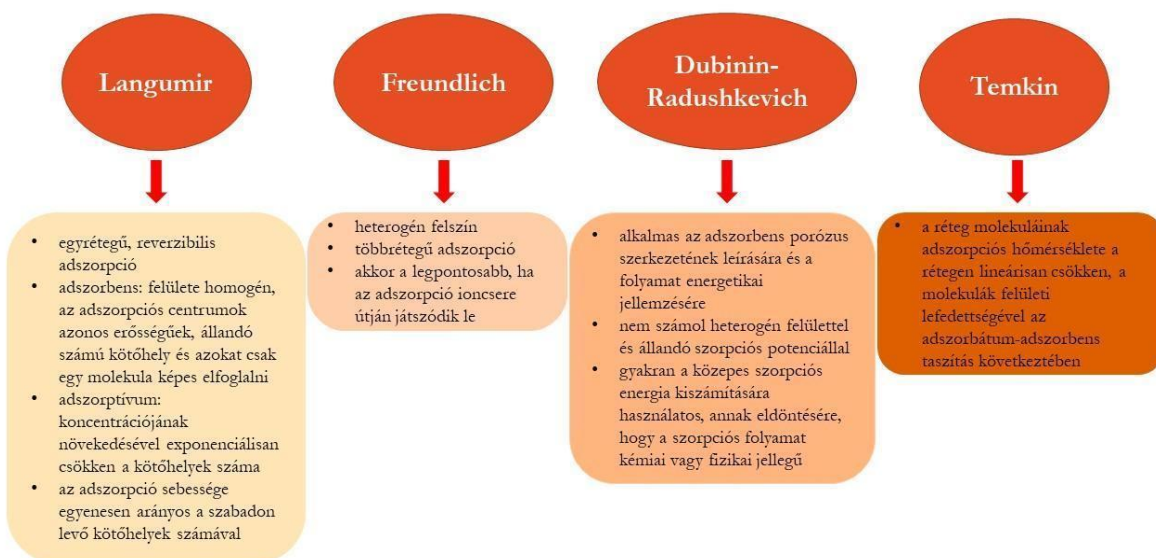
2.4. Zérustöltés

A Tc adszorbensek meghatározásához 50 ml NaCl (0,1 M) oldatot készítettünk, (0,1 M) és NaOH vagy HCl segítségével szabályoztuk, hogy a pH-érték a (2-12) tartományban legyen. Ezután 0,5 g S.c.-t adtunk az oldathoz, és 48 órán át rázó gépbe helyeztük. A mintákat a rázás után szintén megszűrtük, és a végső oldat pH-ját megvizsgáltuk. A S.c. adszorbens pzc (point of zero charge) pH-ját a végső vs. kezdeti pH metszetéből kaptuk (Mohammed, and Kareem, 2019; Soori et al., 2016).

2.5. Matematikai modellek

2.5.1. Izoterma modell

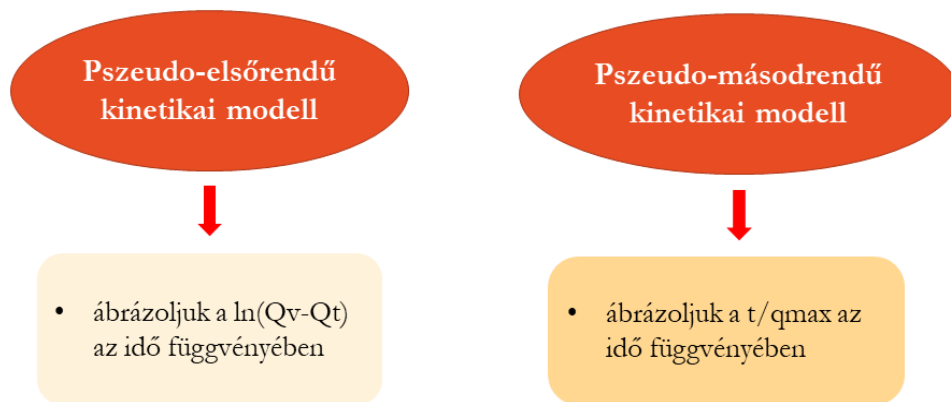
Az adszorpciós izotermák leírják a teljesítményt és az adszorbeátum és az adszorbens kölcsönhatását. Az adszorpció egyensúlyi jellegének meghatározására négy izoterma modellt (Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich) használtunk. A négy modell jellemzői a 8. ábrán találhatóak.



8. ábra. Az izoterma modellek jellemzői (saját szerkesztésű ábra)

2.5.2. Kinetikai modell

A Tc, S.c. által végzett adszorpciós mechanizmusának jobb megértése érdekében különböző kinetikai modelleket alkalmaztunk. A kinetikai adszorpciós modellek megállapítják az idő hatását az adszorpcióra, és meghatározzák a Tc-S.c. adszorpció sebességét. A kísérletben kapott egyensúlyi adatokat a pszeudo-elsőrendű (Lagergen) és pszeudo-másodrendű (Ho & McKay) kinetikai modellek meghatározásához linearizált formában ábrázoltuk, képlet segítségével (9. ábra), majd a kapott egyenes egyenlete és képletek alapján kiszámoltuk a modellek paramétereit.

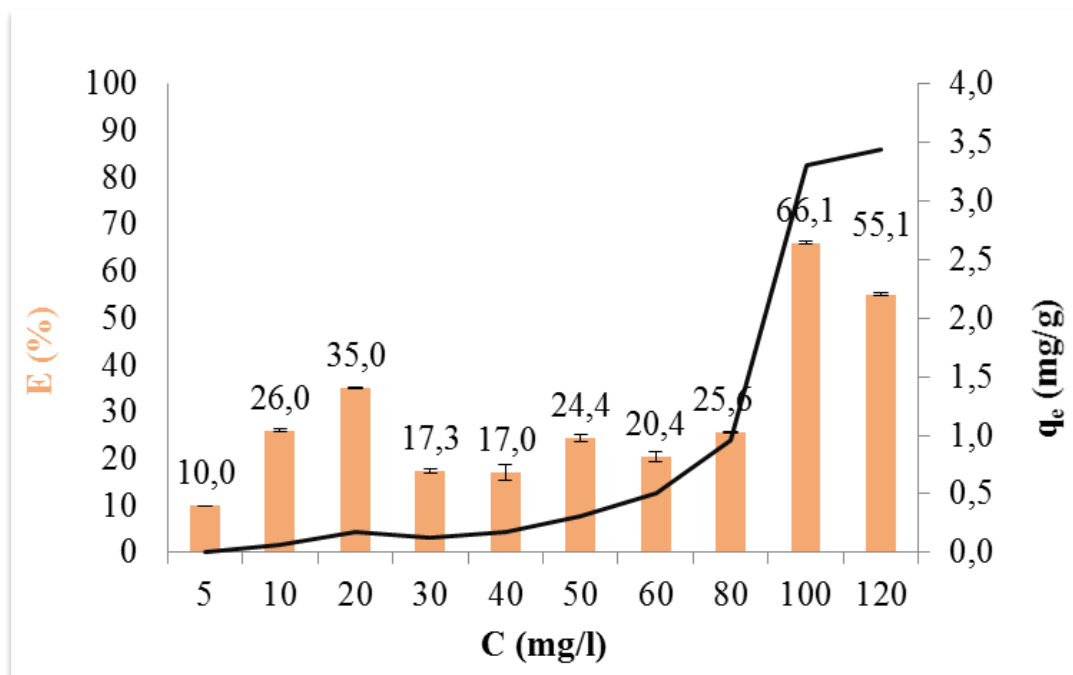


9. ábra. A kinetikai modellek ábrázolási módjai (saját szerkesztésű ábra)

3. KUTATÁSI EREDMÉNYEK BEMUTATÁSA ÉS TÁRGYALÁSA

3.1. Kiindulási koncentráció hatása

Elemzéseink során vizsgáltuk a kiindulási Tc koncentráció (1-125 mg/l) hatását az adszorpciós folyamatra $T = 20 \pm 0,5$ °C, állandó keverés közben (350 rpm), 1 g élesztővel, semleges pH értékű oldatban. A 10. ábrán szemléltetett eredmények mutatják az egyensúlyban maximálisan megkötött anyagmennyiséget $q_e = 3,45$ mg/g a 125 mg/l-es Tc oldatban. Megfigyelhető a 10. ábrán, hogy a legmagasabb hatékonyságot 100 mg/l-re kaptuk, ahol $E = 66,1\%$ volt a hatékonyság. Az eredmények nagymértékben megegyeztek 15-20 mg/l-es koncentrációnál. A legkisebb hatékonyságot pedig, 1 mg/l-nél mértük (10%).

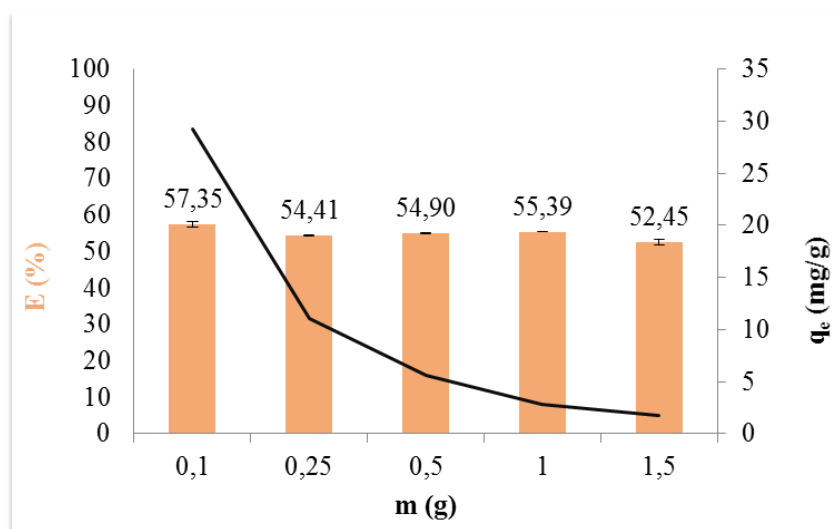


10. ábra. A Tc kiindulási koncentrációjának hatása az adszorpciós folyamatra: $C_i = 1-125$ mg/l, 1 g élesztő, 350 rpm, pH=6, $T = 20 \pm 2$ °C, ahol az oszlopok az E%, a hatékonyságot, a vonal, q_e az egyensúlyban megkötött anyagmennyiséget jelölik (saját szerkesztésű ábra)

3.2. Tömegfüggés

Az élesztő adszorpciós hatékonysága állandó Tc koncentráció mellett, növelve a biotömeg mennyiségét enyhén csökkenő tendenciát mutatott ($E_{0,1}=57,35\%$, $E_{1,5}=52,45\%$), viszont megfigyelhető az egyértelmű csökkenés a q_e -nél (11. ábra).

A biotömeg adagolás (0,1-1,5 g) hatásának vizsgálatát, szakaszos szorpciós vizsgálatok rögzített kezdeti koncentráció mellett 100 mg/l, pH = 6, és 12 h kontaktidő mellett végeztünk. A Tc eltávolításának százalékos aránya 57,35 %-ról csökkent 52,45%-ra miközben a biotömeg 0,1 g-ról 1,5 g-ra nőtt. Az egyensúlyban maximálisan megkötött anyagmennyiség 29,25 mg/g-ról 1,78-re csökkent a tömeg növekedésével.

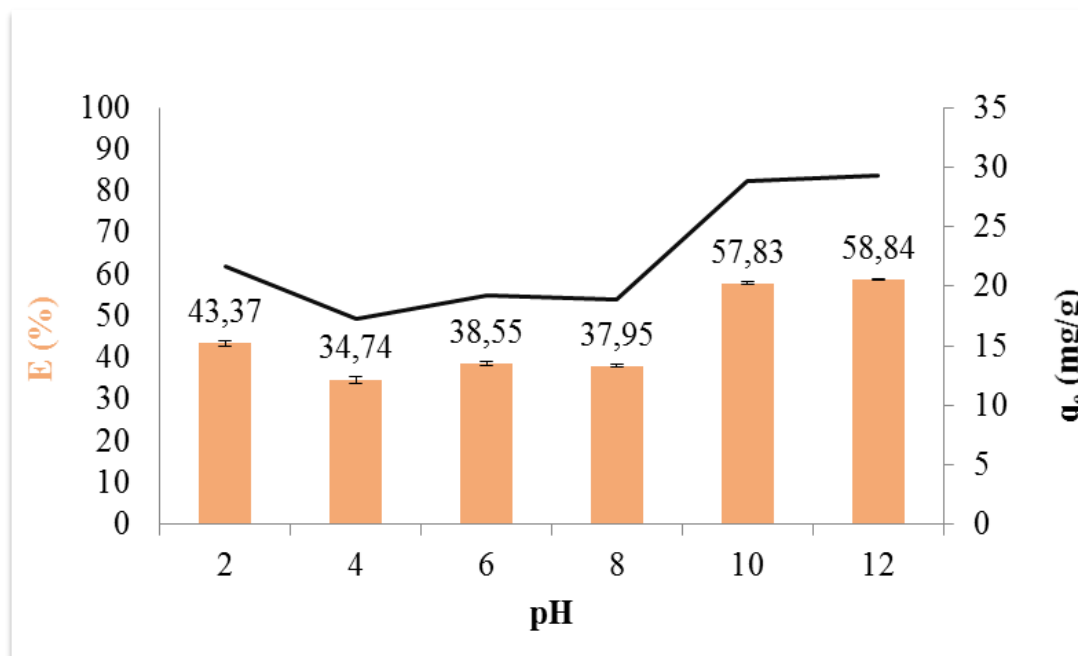


11. ábra. A S.c. kiindulási tömegének hatása az adszorpciós folyamatra: $C_i=100$ mg/l, 0,1-1,5 g élesztő, 350 rpm, pH=6, $T=20\pm 2$ °C (saját szerkesztésű ábra)

3.3. pH-függés

A vizsgálatok során az oldatok pH értékét 0,1 N-os NaOH és 0,1 N-os HCl segítségével állítottuk be a megfelelő értékekre (2, 4, 6, 8, 9, 10, 12), a többi paraméter állandó maradt ($C=100$ mg/l, 350 rpm, $T = 20$ °C). Eredményeink alapján (12. ábra) a 12-es pH értéknél, volt a legmagasabb a hatékonyság. Majdnem állandó hatékonyságot mutatott 6-8 és 10-12 közötti pH-tartományokban, ahol az eltávolítási hatások 38,55 – 37,95% és 57,83 – 58,84% között mozgott.

A pH 2-nél az eltávolítási hatékonyság kismértékű csökkenése volt tapasztalható és pH 4-nél az eltávolítás 34,74%-os volt.

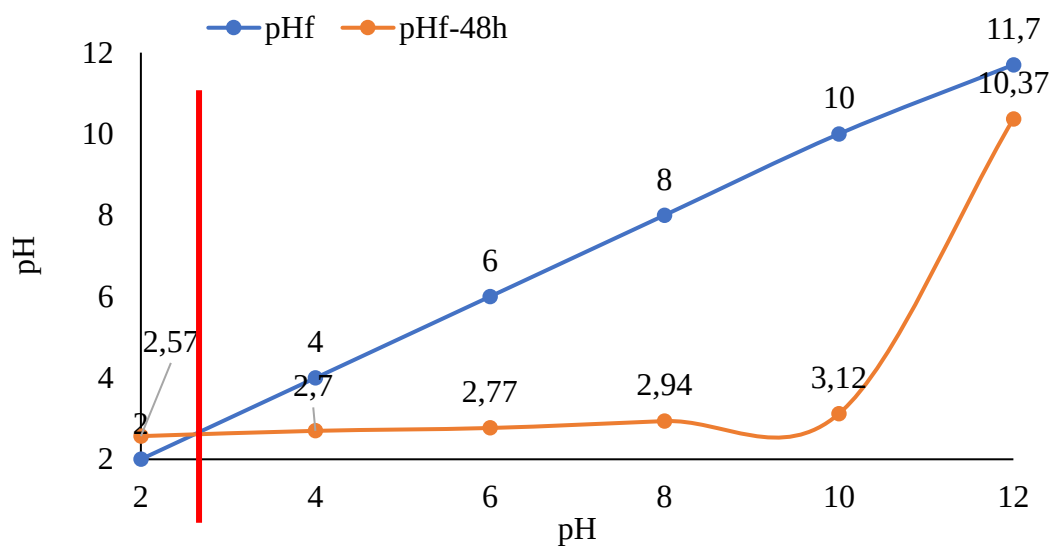


12. ábra. A Tc vizes oldat kémhatásának függése az adszorpciós folyamatra: $C_i=100$ mg/l, 0,1 g élesztő, 350 rpm, pH=2-12, $T = 20 \pm 2$ °C (saját szerkesztésű ábra)

A Tc 1%-os vizes oldatának pH-ja 1,8-2,8 között mozog. A Tc egy amfoter molekula három pKa értékkel (3,3; 7,7 és 9,7), így a Tc kationos, ikerionos és anionos formában is létezik (Hsu et al., 2018).

A pH-érték módosítása változást okoz az adszorbens felületi tulajdonságaiban és ionizációs fokában. A szárított és porított élesztő (S.c.) null töltéspontja (13. ábra) pH=2,6.

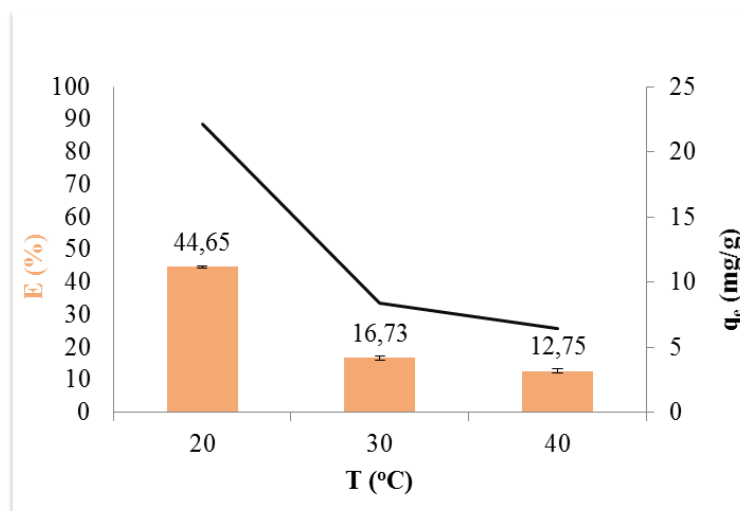
Ennek megfelelően ha a $pH < 2,6$ oldatokban a S.c. felülete nettó pozitív (+) töltést hordoz, míg ha a $pH > 2,6$ az adszorbens felülete negatív (-) töltést hordoz (Kumar et al., 2015; Mohammed, and Kareem, 2019; Soori et al., 2016).



13. ábra. A szárított és porított élesztő, S.c. felületének null töltéspontja

3.4. Hőmérsékletfüggés

A Tc adszorpció hatékonyságára vizsgált hőmérsékletváltozás során, azt az eredményt kaptuk, hogy a Tc bioszorpciójának adszorpció kapacitása és százalékos aránya a S.c. biomasszán a hőmérséklet növekedésével a hatékonyság csökkent (14. ábra). A maximális hatékonyság 44,65% volt 20 °C-on, míg 30 °C-on 16,73%, 40 °C-on pedig 12,75% (Abdulrahman et al., 2014; Bello and Ahmad, 2011).



14. ábra. A Tc vizes oldat hőmérsékletének hatása az adszorpciós folyamatra: $C_i=100$ mg/l, 0,1 g élesztő, 350 rpm, pH=6, $T = 20-40 \pm 2$ °C (saját szerkesztésű ábra)

3.5. Termodinamikai számítások

A hőmérséklet hatásának vizsgálata során elengedhetetlen a termodinamikai paraméterek meghatározása (Gibbs-szabad energia (ΔG_0), entalpia (ΔH) és entrópia (ΔS)), amelyek meghatározása az irodalomban leírt (Rápó and Tonk, 2021) Van't Hoff egyenlettel lettek meghatározva (2. Táblázat).

Eredményeink alapján, ahol a $\Delta H = 0,256$ kJ/mol (tehát $\Delta H < 84$ kJ/mol), az adszorpció egy endoterm folyamat, gyenge van der Waals és dipol erőknek tulajdonítható, ahol a kötések alapján fizikai adszorpció történik. Ennek magyarázata, hogy a molekulák hőmozgása megnő a hőmérséklet növekedésével, ami az adszorpció lassúságát, csökkenését okozza.

Látható továbbá, hogy az entrópia, $\Delta S = 0,056$ (J/mol·K). Az adszorpciós folyamat jellemzése az entrópia pozitív értéke által is megismerhető, hiszen azt mutatja, hogy az adszorpció véletlenszerűen megy végbe a szilárd/folyadék határfelületen.

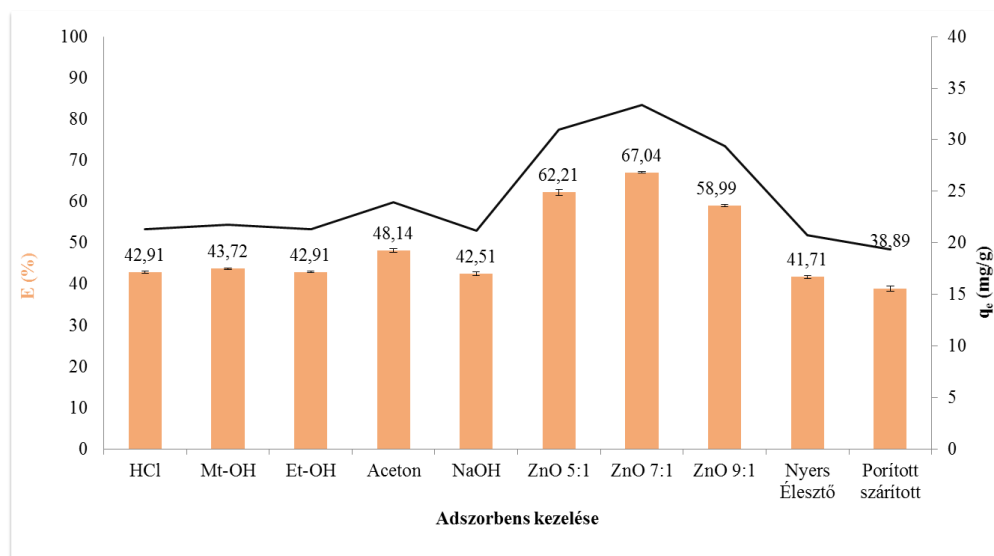
Végül, tanulmányozva a Gibbs-szabad energia számított értékeit, levonható a következtetés, hogy az adszorpciós folyamat spontánabb lesz a hőmérséklet növekedésével.

2. Táblázat. A termodinamika számított paraméterei

T (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol·K)
293	-16,097	0,256	0,056
303	-16,655		
313	-17,213		

3.6. Az adszorbens kezelésének hatása

Eredményeink alapján a nyers S.c. kisebb (41,71%) hatékonyságot mutatott, mint az előkezelt S.c. (57,35%) (15. ábra). A kezelt élesztő közül a legnagyobb hatékonyságot a ZnO-os kezelések mutatták, ezek közül is kiemelkedően hatékony volt a 7:1 százalékos arányban adagolt S.c. + ZnO-nak. A 7:1-es arányú kezelés során a hatékonyság 67,04%-os volt. A *kezelt S.c.* közül a legkisebb hatékonyságot a NaOH-os kezelés eredményezte, 42,51%-t.



15. ábra. Az adszorbens kezeléseinek hatása: $C_i=100$ mg/l, 0,1 g adszorbens, 350 rpm, pH=6, $T=20\pm 2$ °C (saját szerkesztésű ábra)

3.7. Izoterma és kinetikai vizsgálatok

Adszorpciós izotermákat használtunk a S.c. adszorpciós kapacitása és a reziduális oldatok Tc-koncentrációja közötti kapcsolat feltárására, az adszorpciós egyensúlyban. Négy adszorpciós izotermát, köztük a Langmuir, Freundlich, Temkin és Dubinin-Radushkevich izoterma modellt használtunk a kísérleti adatok illesztésére, amikor az adszorpciós egyensúlyt elértük (3. Táblázat). Az illesztés során a kezdeti Tc-koncentráció 5 és 125 mg/l között volt, míg $T = 20 \pm 2$ °C volt. A fenti négy izotermának megfelelő lineáris illesztések kapcsolódó paraméter értékeit a 3. táblázat tartalmazza.

A Langmuir izotermára az R^2 érték 0,971, ami azt jelzi, hogy a Langmuir izotermával sikerült leírni az adszorpciós viselkedést. A Langmuir izotermák homogén felületen történő adszorpciót ábrázolnak, ahol az adszorbensek monorétegekben vannak eloszlva az adszorbensek felületén. Más szóval, az adszorbeált réteg egy molekula vastag, és az adszorpció csak véges (rögzített) számú azonos és egyenértékű, véglegesen lokalizált helyen történhet. Továbbá az adszorbeált molekulák között nincs laterális kölcsönhatás, még a szomszédos helyeken sem.

3. Táblázat. A tetraciklin és élesztő adszorpciójára számított izoterma modellek

Langmuir				Freundlich		Dubinin-Radushkevich			Temkin		
K_L	q_{max}	R^2	n	K_f	R^2	β	E	R^2	A_T	B	R^2
(l/mg)	(mg/g)			($mg^{(1-1/n)} l^{1/n}/g$)		(mol^2/kJ^2)	(kJ/mol)		(l/g)	(J/mol)	
0,049	0,112	0,971	0,736	137,183	0,864	1×10^{-8}	7,07	0,862	2,5	2×10^{-5}	0,341

A Langmuir izotermában a K_L egy fontos értékelési paraméter, amely a kötőhelyek affinitásával kapcsolatos. Ha a K_L tartomány (0,049 l/mg) 0-1 között van és a hőmérséklet növekedésével nő, akkor a Tc adszorpciója az adszorbens felületén kedvezőnek tekinthető, különösen magas hőmérsékleten.

A Temkin modell szemlélteti, hogy az adszorpciós hő fordítottan arányos az adszorbens molekulák által lefedett felülettel, ami az adszorbens-adszorbens kölcsönhatásoknak köszönhető. A B_T az adszorpciós hővel kapcsolatos Temkin állandó, ahol a B_T pozitív értéke (2×10^{-5} J/mol) endoterm adszorpciós folyamatot jelez. Továbbá, a konstans kisebb 20 kJ/mol-nál, ez azt jelzi, hogy fizikai adszorpció történik, az S.c. adszorbens felületéhez a Tc gyenge kötésekkel kapcsolódik.

Az adszorpciós kinetika leírja a kontaktidő és az adszorpciós hőmérséklet hatását a Tc adszorpciós sebességre. A kinetikai vizsgálatokat úgy végeztük el, hogy 0,1 g adszorbenst adtunk 50 ml 100 mg/l koncentrációjú Tc oldatba 20 °C hőmérsékleten. Ezenkívül két gyakran használt kinetikai modellt, köztük az pszeudo-elsőrendű és az pszeudo-másodrendű modellt használtuk az adszorpciós adatok illesztésére (4. Táblázat).

A pszeudo-elsőrendű modell esetében az R^2 értékek jelentősen alacsonyabbak voltak, mint 1. Arra a következtetésre jutottunk, hogy a modell nem tudta jól illeszteni a kísérleti adatokat. Mindazonáltal a pszeudo-másodrendű kinetikai modell magas R^2 értéket mutatott (0,8949-1).

A $q_{e,cal}$ értéket az pszeudo-másodrendű modell szerint számoltuk ki, és nagyon közel volt a $q_{e,exp}$ értékhez, ami arra utal, hogy az pszeudo-másodrendű kinetikai modell jól illeszkedett az adszorpciós adatokhoz. Valójában az pszeudo-másodrendű modellt jellemzően inkább a kemisorpciós folyamatok leírására használják, mint a fizikai felszívódás leírására.

Ezért az adszorpciós folyamat során a Tc és az S.c. adszorbens közötti elektron- vagy vegyértékcseré nem volt elhanyagolható.

4. Táblázat. A tetraciklin és élesztő adszorpciójára számított kinetika modellek

<i>Tetraciklin + Saccharomyces cerevisiae</i>							
		Pszeudo-elsőrendű			Pszeudo-másodrendű		
C (mg/l)	q_e (exp.) (mg/g)	k_1 (1/min)	q_e (calc.) (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg×min)	q_e (calc.) (mg/g)	R^2
5	1,00	0,009	6,506	0,386	0,914	1,41	0,9999
10	1,25	0,008	3,644	0,421	0,424	1,21	0,9993
15	1,20	0,012	3,710	0,590	0,418	0,96	0,9988
20	1,40	0,011	113,386	0,968	0,624	1,71	0,9997
25	1,45	0,009	3,197	0,968	0,400	1,56	0,9996
50	12,2	0,011	12,075	0,440	0,004	13,87	0,8949
75	6,30	0,011	1,723	0,854	0,311	7,07	1,0000
100	12,5	0,020	2,924	0,670	0,043	13,14	0,9998
125	17,1	0,025	3,523	0,825	0,040	16,72	0,9997

4. KÖVETKEZTETÉSEK

A kutatás során kapott eredmények bizonyítják, hogy a hagyományos víztisztítási eljárásokkal ellentétben a Tc, alternatív módszer alkalmazásával is hatékonyan eltávolítható a mesterségesen előállított szennyvízből, a *Saccharomyces cerevisiae* alkalmazásával, kezeletlen formában vagy akár fizikai/kémiai kezelés után is. A paraméterek vizsgálatakor minden esetben volt kiemelkedő hatékonyság.

Meghatároztuk az optimális kísérleti feltételeket, két esetben tapasztaltunk kiemelkedően magas hatékonyságot, $E=66\%$, ha $C_i=100$ mg/l, 1 g porított élesztő, 360 rpm, $pH=6$, $T = 20\pm 2$ °C, illetve hasonlóan magas százalékot kaptunk a 7:1-es ZnO-os kezelés során, $E=67\%$, ha a $C_i=100$ mg/l, 0,1 g adszorbens, 7:1 ZnO-os kezelés, 350 rpm, $pH=6$, $T = 20\pm 2$ °C. Az optimális kísérleti körülmények azt bizonyítják, hogy nincs szükség kémiai kezelésre és hőkezelésre, a tetraciklin vizes oldatból való eltávolításához. Az izoterma és kinetika modellek alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a tetraciklin eltávolítása mind kémiai, mind fizikai adszorpció révén megvalósulhat.

Kulcsfontosságú, tehát hogy az egészségügyi szolgáltatók, az állatorvosok, a lakosság és a politikai döntéshozók mérlegeljék az antibiotikumok használatának lehetséges környezeti következményeit, és olyan gyakorlatokat támogassanak, amelyek mérséklék az antibiotikumok terjedését a környezetbe. Ez magában foglalja a fel nem használt gyógyszerek megfelelő ártalmatlanítását, az antibiotikumok felelősségteljes használatát klinikai és mezőgazdasági körülmények között, valamint a kutatásba és innovációba való befektetést a környezetre kevésbé káros alternatív kezelési lehetőségek kifejlesztésére.

5. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Hálás köszönetemet fejezem ki vezetőtanárainnak, Dr. Tonk Szende-Ágnes egyetemi docensnek és Dr. Rápó Eszter egyetemi adjunktusnak, akik mindvégig támogatták kutató munkámat és a dolgozatom összeállítását.

Köszönöm a Sapientia Erdélyi Magyar Tudományegyetem állandó támogatását és a kutatásomhoz szükséges műszerek biztosítását.

Köszönöm, hogy részt vehettem a Márton Áron-Tehetséggondozó Ösztöndíjprogramban, a 2022/2023-es tanévben, és a támogatás által elvégezhettem kutatásomat, tapasztalatot szerezhettem és bemutathattam eredményeimet.

6. IRODALOMJEGYZÉK

Zoteroval

- Abdulrahman, I., Tijani, H.I., Mohammed, B.A., Saidu, H., Yusuf, H., Ndejiko Jibrin, M., Mohammed, S., 2014. From Garbage to Biomaterials: An Overview on Egg Shell Based Hydroxyapatite. *Journal of Materials* 2014, 1–6. <https://doi.org/10.1155/2014/802467>
- Ahmad, F., Zhu, D., Sun, J., 2021. Environmental fate of tetracycline antibiotics: degradation pathway mechanisms, challenges, and perspectives. *Environmental Sciences Europe* 33, 64. <https://doi.org/10.1186/s12302-021-00505-y>
- Al-Arjan, W.S., 2022. Zinc Oxide Nanoparticles and Their Application in Adsorption of Toxic Dye from Aqueous Solution. *Polymers* 14, 3086. <https://doi.org/10.3390/polym14153086>
- Alhafez, L., Nicoleta, M., Muntean, E., Mihaiescu, T., Mihaiescu, R., Dumitru, R., 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater sewerage system from the Cluj-Napoca area. *Environmental engineering and management journal* 11, 5–12. <https://doi.org/10.30638/eemj.2012.002>
- Arnold, K.E., Brown, A.R., Ankley, G.T., Sumpter, J.P., 2014. Medicating the environment: assessing risks of pharmaceuticals to wildlife and ecosystems. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 369, 20130569. <https://doi.org/10.1098/rstb.2013.0569>
- Bello, O.S., Ahmad, M.A., 2011. Removal of Remazol Brilliant Violet-5R dye using periwinkle shells. *Chemistry and Ecology* 27, 481–492.
- Borah, P., Kumar, M., Devi, P., 2020. Chapter 2 - Types of inorganic pollutants: metals/metalloids, acids, and organic forms, in: Devi, P., Singh, P., Kansal, S.K. (Eds.), *Inorganic Pollutants in Water*. Elsevier, pp. 17–31. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818965-8.00002-0>
- Boxall, A.B.A., 2004. The environmental side effects of medication: How are human and veterinary medicines in soils and water bodies affecting human and environmental health? *EMBO Reports* 5, 1110–1116. <https://doi.org/10.1038/sj.embor.7400307>
- Cafaro, P., Hansson, P., Götmark, F., 2022. Overpopulation is a major cause of biodiversity loss and smaller human populations are necessary to preserve what is left. *Biological Conservation* 272, 109646. <https://doi.org/10.1016/j.biocon.2022.109646>
- Chang, J., Shen, Z., Hu, X., Schulman, E., Cui, C., Guo, Q., Tian, H., 2020. Adsorption of Tetracycline by Shrimp Shell Waste from Aqueous Solutions: Adsorption Isotherm, Kinetics Modeling, and Mechanism. *ACS Omega* 5, 3467–3477. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03781>

- Chaudhry, F.N., Malik, F.M., 2018. Factors Effecting Water Pollution. *Journal of Ecosystem & Ecography* 7. <https://doi.org/10.4172/2157-7625.1000225>
- Chaudhry, S., Garg, S., 2022. Emerging Contaminants in Water and Remedial Techniques, in: Chakraborty, P., Snow, D. (Eds.), *Legacy and Emerging Contaminants in Water and Wastewater, Emerging Contaminants and Associated Treatment Technologies*. Springer International Publishing, Cham, pp. 203–229. https://doi.org/10.1007/978-3-030-95443-7_10
- Chauhan, R., Srivastava, V.C., 2020. Electrochemical denitrification of highly contaminated actual nitrate wastewater by Ti/RuO₂ anode and iron cathode. *Chemical Engineering Journal* 386, 122065. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122065>
- Chopra, I., Roberts, M., 2001. Tetracycline Antibiotics: Mode of Action, Applications, Molecular Biology, and Epidemiology of Bacterial Resistance. *Microbiol Mol Biol Rev* 65, 232–260. <https://doi.org/10.1128/MMBR.65.2.232-260.2001>
- Daghrir, R., Drogui, P., 2013. Tetracycline antibiotics in the environment: a review. *Environ Chem Lett* 11, 209–227. <https://doi.org/10.1007/s10311-013-0404-8>
- Dai, Y., Liu, M., Li, J., Yang, S., Sun, Y., Sun, Q., Wang, W., Lu, L., Zhang, K., Xu, J., Zheng, W., Hu, Z., Yang, Y., Gao, Y., Liu, Z., 2020. A review on pollution situation and treatment methods of tetracycline in groundwater. *Separation Science and Technology* 55, 1005–1021. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1577445>
- Dash, J.G., 2012. *Films on Solid Surfaces: The Physics and Chemistry of Physical Adsorption*. Elsevier.
- Demain, A.L., 2009. Antibiotics: Natural products essential to human health. *Med. Res. Rev.* 29, 821–842. <https://doi.org/10.1002/med.20154>
- Díaz-Blancas, V., Aguilar-Madera, C.G., Flores-Cano, J.V., Leyva-Ramos, R., Padilla-Ortega, E., Ocampo-Pérez, R., 2020. Evaluation of mass transfer mechanisms involved during the adsorption of metronidazole on granular activated carbon in fixed bed column. *Journal of Water Process Engineering* 36, 101303. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101303>
- Dlamini, D.S., Tesha, J.M., Vilakati, G.D., Mamba, B.B., Mishra, A.K., Thwala, J.M., Li, J., 2020. A critical review of selected membrane- and powder-based adsorbents for water treatment: Sustainability and effectiveness. *Journal of Cleaner Production* 277, 123497. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123497>

- Emmanuel, E., Pierre, M.G., Perrodin, Y., 2009. Groundwater contamination by microbiological and chemical substances released from hospital wastewater: Health risk assessment for drinking water consumers. *Environment International* 35, 718–726. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.01.011>
- Endre Salamon, Zoltán Goda, Tamás Papp, 2021. Possible applications of GIS tools in order to prepare for drinking water distribution network emergencies. *Security and Defence Quarterly* 34, 21–36.
- Farhan Hanafi, M., Sapawe, N., 2020. A review on the water problem associate with organic pollutants derived from phenol, methyl orange, and remazol brilliant blue dyes. *Materials Today: Proceedings*, 4th International Conference on Green Chemical Engineering and Technology: Materials Science 31, A141–A150. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.258>
- Hameed, A., Naveed S, Qamar F, Alam T, Abbas Ss, Sharif N, 2016. Irrational Use of Antibiotics, in Different Age Groups of Karachi: A Wakeup Call for Antibiotic Resistance and Future Infections. *Journal of Bioequivalence & Bioavailability* 8, 242–245. <https://doi.org/10.4172/jbb.1000302>
- Hanna, N., Sun, P., Sun, Q., Li, X., Yang, X., Ji, X., Zou, H., Ottoson, J., Nilsson, L.E., Berglund, B., Dyar, O.J., Tamhankar, A.J., Stålsby Lundborg, C., 2018. Presence of antibiotic residues in various environmental compartments of Shandong province in eastern China: Its potential for resistance development and ecological and human risk. *Environment International* 114, 131–142. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.02.003>
- Hope, B.K., Pillsbury, L., Boling, B., 2012. A state-wide survey in Oregon (USA) of trace metals and organic chemicals in municipal effluent. *Science of The Total Environment* 417–418, 263–272. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.12.028>
- Hoslett, J., Ghazal, H., Katsou, E., Jouhara, H., 2021. The removal of tetracycline from water using biochar produced from agricultural discarded material. *Science of The Total Environment* 751, 141755. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141755>
- Hoyer, R.D.L., George R. Hallberg, Bernard E., 1987. Impacts of Agricultural Chemicals on Ground Water Quality in Iowa, in: *Ground Water Quality and Agricultural Practices*. CRC Press.
- Hsu, L.-C., Liu, Y.-T., Syu, C.-H., Huang, M.-H., Tzou, Y.-M., Teah, H.Y., 2018. Adsorption of tetracycline on Fe (hydr)oxides: effects of pH and metal cation (Cu , Zn and Al) addition in various molar ratios. *R. Soc. open sci.* 5, 171941. <https://doi.org/10.1098/rsos.171941>
- Jang, H.M., Yoo, S., Choi, Y.-K., Park, S., Kan, E., 2018. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of tetracycline on Pinus taeda-derived activated biochar. *Bioresource Technology* 259, 24–31. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.013>

- Jargin, S., 2021. Environmental Damage and Overpopulation: Demographic Aspects. *J Environ Stud* 7. <https://doi.org/10.13188/2471-4879.1000032>
- Jiang, J.-Q., Zhou, Z., Sharma, V.K., 2013. Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water — A review from global views. *Microchemical Journal* 110, 292–300. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.04.014>
- Kirova, G., Velkova, Z., Stoytcheva, M., Gochev, V., 2021. Tetracycline removal from model aqueous solutions by pretreated waste *Streptomyces fradiae* biomass. *Biotechnology & Biotechnological Equipment* 35, 953–963. <https://doi.org/10.1080/13102818.2021.1938677>
- Knisz Judit, Vadkerti Edit, 2021. Szerves mikroszennyezők a környezetben. Ludovika Egyetemi Kiadó, Budapest, Hungary.
- Kraemer, S.A., Ramachandran, A., Perron, G.G., 2019. Antibiotic Pollution in the Environment: From Microbial Ecology to Public Policy. *Microorganisms* 7, 180. <https://doi.org/10.3390/microorganisms7060180>
- Kumar, T.K.M.P., Mandlimath, T.R., Sangeetha, P., Sakthivel, P., Revathi, S.K., Kumar, S.K.A., Sahoo, S.K., 2015. Highly efficient performance of activated carbon impregnated with Ag, ZnO and Ag/ZnO nanoparticles as antimicrobial materials. *RSC Adv.* 5, 108034–108043. <https://doi.org/10.1039/C5RA19945J>
- Linquip Team, 2023. 10 Types of Water Pollution in 2023. URL <https://www.linquip.com/blog/types-of-water-pollution/> (accessed 5.25.23).
- Luo, Y., Liu, X., Li, J., 2018. Updating techniques on controlling mycotoxins - A review. *Food Control* 89, 123–132. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2018.01.016>
- Mahmoodi, N.M., Najafi, F., 2012. Preparation of surface modified zinc oxide nanoparticle with high capacity dye removal ability. *Materials Research Bulletin* 47, 1800–1809. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.03.026>
- Manyangadze, M., Chikuruwo, N.H.M., Narsaiah, T.B., Chakra, C.S., Radhakumari, M., Danha, G., 2020. Enhancing adsorption capacity of nano-adsorbents via surface modification: A review. *South African Journal of Chemical Engineering* 31, 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2019.11.003>
- Martín-Lara, M.A., Pagnanelli, F., Mainelli, S., Calero, M., Toro, L., 2008. Chemical treatment of olive pomace: Effect on acid-basic properties and metal biosorption capacity. *Journal of Hazardous Materials* 156, 448–457. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.035>

- Metz, F., Ingold, K., 2014. Sustainable Wastewater Management: Is it Possible to Regulate Micropollution in the Future by Learning from the Past? A Policy Analysis. *Sustainability* 6, 1992–2012. <https://doi.org/10.3390/su6041992>
- Mirsoleimani-azizi, S.M., Setoodeh, P., Zeinali, S., Rahimpour, M.R., 2018. Tetracycline antibiotic removal from aqueous solutions by MOF-5: Adsorption isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6, 6118–6130. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.09.017>
- Mishra, R., Dubey, S., 2015. FRESH WATER AVAILABILITY AND IT'S GLOBAL CHALLENGE. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.20708.04483>
- Mohammed, A.A., Al-Musawi, T.J., Kareem, S.L., Zarrabi, M., Al-Ma'abreh, A.M., 2020. Simultaneous adsorption of tetracycline, amoxicillin, and ciprofloxacin by pistachio shell powder coated with zinc oxide nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry* 13, 4629–4643. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2019.10.010>
- Mohammed, A.A., Kareem, S.L., 2019. Adsorption of tetracycline fom wastewater by using Pistachio shell coated with ZnO nanoparticles: Equilibrium, kinetic and isotherm studies - ScienceDirect. *Alexandria Engineering Journal* 58, 917–928. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2019.08.006>
- Mok, C.F., Ching, Y.C., Muhamad, F., Abu Osman, N.A., Hai, N.D., Che Hassan, C.R., 2020. Adsorption of Dyes Using Poly(vinyl alcohol) (PVA) and PVA-Based Polymer Composite Adsorbents: A Review. *J Polym Environ* 28, 775–793. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01656-4>
- Mun, S.-B., Cho, B.-G., Jin, S.-R., Lim, C.-R., Yun, Y.-S., Cho, C.-W., 2023. Adsorption of organic micropollutants on yeast: Batch experiment and modeling. *Journal of Environmental Management* 334, 117507. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117507>
- Muteeb, G.; Rehman, M.T.; Shahwan, M.; Aatif, M. Origin of Antibiotics and Antibiotic Resistance, and Their Impacts on Drug Development: A Narrative Review. *Pharmaceuticals* 2023, 16, 1615. <https://doi.org/10.3390/ph16111615>
- Nagy, B., Tonk, S., Indolean, C., Maicaneanu, A., Majdik, C., 2013. Biosorption of Cadmium Ions by Unmodified, Microwave and Ultrasound Modified Brewery and Pure Strain Yeast Biomass.
- Nasar, A., Mashkoor, F., 2019. Application of polyaniline-based adsorbents for dye removal from water and wastewater-a review. *Environ Sci Pollut Res Int* 26, 5333–5356.
- Nicolaou, K.C., Rigol, S., 2018. A brief history of antibiotics and select advances in their synthesis. *J Antibiot (Tokyo)* 71, 153–184. <https://doi.org/10.1038/ja.2017.62>

- Nishimura, T., Nakagawa, S., Sakaguchi, T., Hosoi, H., 2003. Ultrasonic masker clarifies ultrasonic perception in man. *Hearing Research* 175, 171–177. [https://doi.org/10.1016/S0378-5955\(02\)00735-9](https://doi.org/10.1016/S0378-5955(02)00735-9)
- Osman, A.I., El-Monaem, E.M.A., Elgarahy, A.M., Aniagor, C.O., Hosny, M., Farghali, M., Rashad, E., Ejimofor, M.I., López-Maldonado, E.A., Ihara, I., Yap, P.-S., Rooney, D.W., Eltaweil, A.S., 2023. Methods to prepare biosorbents and magnetic sorbents for water treatment: a review. *Environ Chem Lett.* <https://doi.org/10.1007/s10311-023-01603-4>
- Priya, S.S., Radha, K.V., 2017. A Review on the Adsorption Studies of Tetracycline onto Various Types of Adsorbents. *Chemical Engineering Communications* 204, 821–839.
- Rápó, E., 2022. Removal of micro-pollutants from wastewater by bioremediation. *Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem, Gödöllő, Magyarország.*
- Rápó, E., Tonk, S., 2021. Factors Affecting Synthetic Dye Adsorption; Desorption Studies: A Review of Results from the Last Five Years (2017–2021). *Molecules* 26, 5419. <https://doi.org/10.3390/molecules26175419>
- Rodriguez-Narvaez, O.M., Peralta-Hernandez, J.M., Goonetilleke, A., Bandala, E.R., 2017. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal* 323, 361–380. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>
- Rusu, L., Grigoraş, C.-G., Simion, A.-I., Suceveanu, E.M., Şuteu, D., Harja, M., 2021. Application of *Saccharomyces cerevisiae*/Calcium Alginate Composite Beads for Cephalexin Antibiotic Biosorption from Aqueous Solutions. *Materials* 14, 4728. <https://doi.org/10.3390/ma14164728>
- Schwarzenbach, R.P., Egli, T., Hofstetter, T.B., Gunten, U. von, Wehrli, B., 2010. Global Water Pollution and Human Health. *Annual Review of Environment and Resources* 35, 109–136. <https://doi.org/10.1146/annurev-environ-100809-125342>
- Silva, H.M., 2022. Antibiotics against viruses: Brazilian doctors adrift. *Infection Control & Hospital Epidemiology* 43, 1992–1993. <https://doi.org/10.1017/ice.2021.434>
- Smith, P., House, J.I., Bustamante, M., Sobocká, J., Harper, R., Pan, G., West, P.C., Clark, J.M., Adhya, T., Rumpel, C., Paustian, K., Kuikman, P., Cotrufo, M.F., Elliott, J.A., McDowell, R., Griffiths, R.I., Asakawa, S., Bondeau, A., Jain, A.K., Meersmans, J., Pugh, T.A.M., 2016. Global change pressures on soils from land use and management. *Global Change Biology* 22, 1008–1028. <https://doi.org/10.1111/gcb.13068>

- Soori, M.M., Ghahramani, E., Kazemian, H., Al-Musawi, T.J., Zarrabi, M., 2016. Intercalation of tetracycline in nano sheet layered double hydroxide: An insight into UV/VIS spectra analysis. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 63, 271–285. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.03.015>
- Sözbir, M., Simsek, E.B., Mert, H.H., Kekevi, B., Mert, M.S., Mert, E.H., 2023. Renewable terpene-based highly porous polymer monoliths for the effective removal of persistent pharmaceuticals of tetracycline and ibuprofen. *Microporous and Mesoporous Materials* 354, 112509. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112509>
- Sulyman, M., Namiesnik, J., Gierak, A., 2017. Low-cost Adsorbents Derived from Agricultural By-products/Wastes for Enhancing Contaminant Uptakes from Wastewater: A Review. *Pol. J. Environ. Stud.* 26, 479–510. <https://doi.org/10.15244/pjoes/66769>
- Tonk, S., Nagy, B., Török, A., Indolean (Afloroaei), L., Majdik, C., 2015. Cd(II), Zn(II) and Cu(II) Bioadsorption on Chemically Treated Waste Brewery Yeast Biomass: The Role of Functional Groups. *Acta Chimica Slovenica* 2015, 736–746. <https://doi.org/10.17344/acsi.2014.1265>
- Tonk, S.Á., Rápó, E., 2020. Környezeti szennyezők, környezeti problémák, környezeti remediáció. EXIT Kiadó, Kolozsvár, Románia.
- Torres, E., 2020. Biosorption: A Review of the Latest Advances. *Processes* 8, 1584. <https://doi.org/10.3390/pr8121584>
- Travis, J., 1994. Reviving the Antibiotic Miracle?: As the development of antibiotic-resistant bacteria accelerates, research on new antibiotics lags. But a few promising lines of investigation remain open. *Science* 264, 360–362. <https://doi.org/10.1126/science.8153616>
- Ulas, B., Ergun, M., 2019. Biosorption of remazol orange RR from aqueous solution: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalination and water treatment* 163, 366–375. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24420>
- Vievard, J., Alem, A., Pantet, A., Ahfir, N.-D., Arellano-Sánchez, M.G., Devouge-Boyer, C., Mignot, M., 2023. Bio-Based Adsorption as Ecofriendly Method for Wastewater Decontamination: A Review. *Toxics* 11, 404. <https://doi.org/10.3390/toxics11050404>
- Wang, J., Chen, C., 2006. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. *Biotechnology Advances* 24, 427–451. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2006.03.001>
- Westall, F., Brack, A., 2018. The Importance of Water for Life. *Space Sci Rev* 214, 50. <https://doi.org/10.1007/s11214-018-0476-7>

- Wilmoth, J., Menozzi, C., Bassarsky, L., 2022. Why Population Growth Matters for Sustainable Development. Population Division/UNDESA. <https://doi.org/10.18356/27081990-130>
- Xia, M., Chen, Z., Li, Y., Li, C., M. Ahmad, N., A. Cheema, W., Zhu, S., 2019. Removal of Hg(ii) in aqueous solutions through physical and chemical adsorption principles. RSC Advances 9, 20941–20953. <https://doi.org/10.1039/C9RA01924C>

7. MELLÉKLETEK

7.1. Saját eredmények

Kutatásomban az antibiotikumok, pontosabban a Tc eltávolítását vizsgáltam adszorpció módszerrel. Az általam végzett vizsgálati módszerek:

- Ahhoz, hogy kutatásom eredményes legyen az adszorbensként felhasznált *Saccharomyces cerevisiae* (S.c.) -t előkészítettem és fizikai-kémiaiilag kezeltem. Alaposan átmostam ionmentes vízzel, majd a szakirodalomnak megfelelően 80 °C kemencében 12 órán át szárítottam. Ledaráltam és szitáltam, míg elértem a kívánt szemcseméretet, 160 µm-t. Majd külön-külön a szakirodalomban leírt receptek alapján kezeltem HCl, metanol, etanol, acetont, NaOH segítségével, illetve elvégeztem a ZnO nanorészecskékkal történő bevonást.
- Meghatároztam a lineáris izoterma-modellek számított paramétereit és a lineáris regressziós koefficiensét Excel programban. Az egyensúlyban kapott eredmények alapján meghatároztuk a pszeudo-I és pszeudo-II-rendű kinetikai modelleket.
- Elvégeztem a biotömeggének, hőmérsékletének, pH-jának, zérustöltésének hatásvizsgálatát.

Kutatási eredmények:

- Eredményeim alapján a nyers S.c. hasonló (66 %) hatékonyságot mutatott, mint az előkezelt S.c. (67 %). A kezelések közül a 7:1-es arányú ZnO kezelés során volt a legnagyobb a hatékonyság, 67,04 %-os.
- A tömeg függés során a hatékonyságot vizsgáltuk, növelve a biotömeggét. Ahogyan növeltük a biotömeggét, egyre inkább csökkent az eltávolítási hatékonyság. A maximális hatékonyságot 0,1 g-nál figyeltem meg, 57,35 %.
- A szárított és porított élesztő felületének null töltéspontja 2,6. Az oldatok kémhatását vizsgálva, azt az eredményt kaptam, hogy a 12-es pH értéknél, volt a legmagasabb a hatékonyság (58,84 %).
- A Tc adszorpció hatékonyságára vizsgált hőmérsékletváltozás során, azt az eredményt kaptam, hogy a hőmérséklet növekedésével a hatékonyság csökkent. A maximális hatékonyság 44,65% volt 20 °C-on.
- A termodinamikai számítások alapján az adszorpció egy endoterm folyamat, ahol gyenge van der Waals és dipól erő hatnak, ahol a kötések alapján fizikai adszorpció történik.
- Megállapítottam, hogy a tanulmányozott 4 izoterma közül a Langumir izoterma írja le a folyamat mechanizmusát. A B Temkin konstans kisebb mint 20 kJ/mol és az E energia (Dubinin-nél) kisebb mint 8 kJ/mol, így fizikai adszorpcióról beszélünk.
- A kinetikai modellek vizsgálata során kiszámítottam a pszeudo-első és másodrendű kinetikai modellek korrelációs együtthatóit. Ha az első és másodrendű kinetikai modellek korrelációs együtthatóit összehasonlítjuk, arra a következtetésre jutunk, hogy az élesztősejtek bioszorpciója pszeudo másodrendű kinetikai modell szerint következik be.