

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

**Dél-kelet alföldi termálvizekből kinyert humuszanyagok
jellemezése**

Kovács Krisztina Éva

Témavezető:

Dr. Tombácz Etelka

Egyetemi tanár, MTA doktora

Környezettudományi Doktori Iskola
Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék
SZTE TTIK

2010.

Szeged

1. Bevezetés, az értekezés célkitűzései

A humuszanyagok elhalt növényi és állati szervezetek bomlási termékeiből fizikai, kémiai, valamint enzimatis és mikrobiológiai átalakulás, azaz a humifikáció útján felépülő nagy molekulatömegű, főként savas karakterű szerves molekulák keveréke. A természetes szerves anyagoknak ez a csoportja valamennyi környezeti rendszerben megtalálható oldott, precipitált vagy szervesetlen alkotókhöz kötött formában. A humuszanyagok a kolloid mérettartományban léteznek. Vizes oldataik egyaránt mutatják az asszociációs kolloidok és a polielektrolitok tulajdonságait, a körülmények viszonylag csekély változásával pedig a kolloid diszperziók jellegzetességeit. A humuszanyagok egyes frakciói savban, illetve lúgban való oldódásuk alapján műveletileg meghatározottak. A fulvósav (FA) a teljes pH tartományban oldható, míg a huminsav (HA) savban kicsapódik, csak lúgos pH-n oldható. A humuszanyagok számos előnyös hatással bírnak, például növelik a talaj termékenységét, sőt fémkomplexeiknek humán felhasználása is köztudott. Hátrányos tulajdonságuk azonban, hogy szerves és fémszennyezőkkel kölcsönhatva növelik ezen szennyezők oldhatóságát, ezáltal komoly környezeti problémákat okoznak.

A humuszanyagokhoz kapcsolódó kutatások több mint kétszáz éves története során elsősorban a talajból kinyert humusz frakciókat vizsgálták. A vízi eredetű humuszanyagok csupán néhány évtizede kerültek az érdeklődés középpontjába, miután felismerték, hogy az ivóvízben a klórozás hatására megjelenő trihalometánok lehetséges forrásanyagai a vízben természetesen jelenlévő humuszanyagok. A vízi humuszanyagok kinyerésénél nehézséget okoz, hogy koncentrációjuk a természetes vizekben többnyire igen alacsony. Az utóbbi évtizedekben azonban jelentős előrelépések történtek a kinyerés technológiai megvalósítása terén, azonban néhány kivételtől eltekintve a felszín alatti vizekre vonatkozó kutatások még így is kisebb lendülettel indultak el.

A termálvizeket hagyományosan ivóvízként és gyógyfürdők vizeként használják évszázadok óta, de sohasem klórozzák őket. A felszín alatti vizek gyakran jelentős szerves anyag tartalommal bírnak, melynek egy részét humusz frakciók alkotják. Ez azért is figyelemre méltó, mivel a humuszanyagok bizonyítottan gyulladáscsökkentő és antivirális hatásúak, a fürdővízként használt termálvizekben jelenlévő szerves anyagok terápiás hatását nemrég kezdték el vizsgálni. A termálvíz hője kinyerhető, így helyi, tehát import független, megújuló energiaforrást biztosít, mely káros kibocsátásoktól mentes, valamint a napszakos és évszakos időjárási körülményektől teljes mértékben független. A termálvíz használat gyakorlati és jogi szabályozásának sarkalatos pontja a geotermális energia fenntarthatóságának biztosítása, illetve a hasznosítást követő elhelyezés megoldása. Csak

energetikai célú felhasználást követően engedélyezett, illetve előírt a lehűlt termálvíz visszasajtolása a vízáadó rétegbe. A visszasajtoló kutak szűrőin megfigyelhető sötétbarna kiválások azonban a szűrők eltömítése miatt jelentősen megnövelik a kutak üzemen tartási költségeit. A kiválások eredete még nem tisztázott, de feltehetően a termálvíz nagyobb molekulájú szerves anyaga is hozzájárul ezekhez. Nyilvánvaló, hogy a termálvizek felhasználását szükségszerűen befolyásolja a jelenlévő humuszanyagok mennyisége és minősége.

Munkám során célom volt:

A dél-kelet alföldi termálvizekből mintát venni és azokat savazással tartósítani, továbbá rutin vízanalitikai vizsgálataikat elvégezni és összehasonlítani a korábbi eredményekkel. A termálvizek C18-SPE oszlopon megköthető szerves anyagait ESI-FT-ICR tömegspektrometriával közvetlenül tanulmányozni.

A műveletileg meghatározott humusz frakciókat, azaz huminsavat és fulvósavat kinyerni dél-kelet alföldi termálvizekből és fontosabb jellemzőiket meghatározni. A kapott humusz frakciók tulajdonságait összehasonlítani a Nemzetközi Humuszanyag Társaság által létrehozott sztenderd és referencia mintákat tartalmazó gyűjtemény egyes tagjainak jellemzőivel.

A vízmintavételt követő savazás időpontjában eltérő mintaelőkészítés hatását tanulmányozni a kinyert humusz frakciók tulajdonságaira.

A kinyert humuszanyagok átlagos összetételét elemanalízissel, funkciós csoport tartalmának sokféleségét FTIR és ¹H-NMR spektroszkópiával jellemezni, és a főleg savas csoportok mennyiségét potenciometriás sav-bázis titrálással meghatározni.

A humuszanyagok hidrolízisét követően a felszabadult aminosav és szénhidrát egységeket azonosítani, és meghatározni ezen komponensek humuszanyagok elemi összetételéhez való hozzájárulását.

A huminsav és fulvósav minták híg vizes oldatainak fluoreszcenciáját vizsgálni.

A humusz frakciók ESI-FT-ICR tömegspektrometriás vizsgálatához reprodukálható mérési körülményeket kidolgozni, és a minták spektrumait felvenni. Az észlelt tömegspektrumokból meghatározott molekulatömegek alapján a minták felépítésében résztvevő alkotókat azonosítani, majd van Krevelen diagramon történő ábrázolással és aromassági index szerinti csoportosítással értékelni a minták közötti különbségeket. Továbbá új adatfeldolgozási módot kidolgozni a mintákat alkotó molekulák összetételbeli változásainak összehasonlítására.

2. Alkalmazott kísérleti anyagok és módszerek

2006 februárjában, 2007 januárjában és 2008 februárjában dél-kelet magyarországi termálvíz kutakból vettem 30-100 liternyi mennyiségben vizet. Összesen három makói és három szegedi kút vizét vizsgáltam. A Pannon-medence felső pannon rétegeiből (750 és 2100 méteres mélységtartomány) kitermelt termálvizekből kinyertem a műveletileg meghatározott huminsavat és fulvósavat a Nemzetközi Humuszanyag Társaság (IHSS) vízi humuszanyagokra vonatkozó ajánlása alapján. XAD-8 gyantán történő adszorpciós kromatográfia (Amberlite), kationcsere (Varion KSM), és liofilizálás révén kis hamutartalmú (<1%) humusz frakciókat nyertem ki kvantitatívan, preparatív mennyiségben. A kinyerés a vízminták savazásával kezdődött. A 2006-os és 2007-es mintavétel során a savazás csak a vízminták lehűlése után, a laborban történt. A 2008-as mintavételnél azonban a mintákat közvetlenül a felszínre kerülés után, a helyszínen savaztam le. A módosítás révén lehetőségem nyílt a megváltozott körülmények (azaz csökkenő hőmérséklet és oxigén jelenléte) esetleges hatását tanulmányozni. Összehasonlítóképpen felszíni vízi eredetű huminsav és fulvósav minta (SRHA, SRFA) jellemzőit is vizsgáltam, melyek a Nemzetközi Humuszanyag Társaság által létrehozott sztenderd és referencia mintákat tartalmazó gyűjtemény tagjai.

A kutak és a kitermelt vizek jellemzőit (talpmélység, szűrözött mélység, kifolyó víz hőmérséklet), valamint a szerves anyag (összes szerves szén, permanganátos és kromátos kémiai oxigénigény) és szervetlen ion tartalomra (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Cl^- , Br^- , I^- , F^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , S^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , HBO_2 , H_2SiO_3 , összes és fenolftalein lúgosság, összes és karbonát keménység, fajlagos vezetőképesség, összes oldott szilárd anyag) vonatkozó adatokat egyrészt a korábbi évekről Kárpáti Zoltán (Országos Környezetegészségügyi Intézet, később Fővárosi Csatornázási Művek Zrt.) és Horváth István (MÁFI) bocsátották rendelkezésemre, másrészt a 2007-es mintavételnél a Magyar Állami Földtani Intézet (MÁFI) munkatársai végeztek helyszíni és labor vizsgálatokat.

A vízminták spektrofotometriás vizsgálatát Uvikon 930 UV-Vis kétsugaras spektrofotométerrel és Ocean Optics USB2000 spektrofotométerrel végeztem 1 cm optikai úthosszúságú kvarcküvetttákat használva 200 nm-től 800 nm-ig terjedő hullámhossz tartományban. A vízminták potenciometriás sav-bázis titrálásával kapott titrálási görbékből meghatároztam a p- és m-lúgosság értékét. A 2008-as mintavétel során a legsekélyebb és legmélyebb kút vizének szerves anyag tartalmát C18-SPE oszlop (Varian) alkalmazásával ESI-FT-ICR tömegspektrometriával közvetlenül is vizsgáltam. Ekkor szintén a termálvíz felszínre kerülését követően azonnal, illetve egy nap állás után savaztam a vízmintákat.

A kinyert humuszanyagok százalékos elemi összetételét (N, C, S, H tartalom) Fisons NA1500 NCS elemanalizátorral a MÁFI-ban határozták meg (1010°C, $O\%=100\%-(N\%+C\%+S\%+H\%)$). A szénhidrát és aminosav meghatározás során a C és N tartalmat is megmérték Carlo Erba 1108 CHN analizátorral (Columbia, USA).

A kinyert huminsav és fulvósav frakciók potenciometriás sav-bázis titrálását (hasonlóan a vízminták vizsgálatához) a tanszéken összeállított, számítógép által vezérelt GIMET1 elnevezésű titrálórendszerrel végeztem el. Humuszanyagok potenciometriás sav-bázis titrálásával a savas funkciós csoportok deprotonálódási folyamatai révén kialakuló pH-függő töltésmennyiséget tanulmányoztam.

A kinyert humusz frakciókat többféle spektroszkópai módszerrel vizsgáltam. Az infravörös spektrumokat Perkin Elmer 1600 FTIR spektrofotométerrel vették fel a MÁFI-ban. A méréseket a minták és kálium-bromid keverékéből készített pasztillákon végezték el. A $^1\text{H-NMR}$ méréseket a Dél-Alföldi Neurobiológiai Tudásközpont (DNT) NMR laborjában végeztem el Bruker AV 500 MHz-es készülékkel. A mintákat 40 tömeg%-os NaOD-ban és D_2O -ban (Sigma-Aldrich) oldottam fel. A humusz minták fluoreszcenciáját 150 Watt-os Xenon lámpával rendelkező Horiba Jobin Yvon Fluoromax-4 spektrofluorométerrel vizsgáltam 1 cm optikai úthosszúságú kvarcküvetéket használva. A gerjesztési és emissziós monokromátor réstávolságát minden esetben 3 nm-nek választottam.

A szénhidrát és aminosav elemzést a South Carolina Egyetemen végezték el (Columbia, USA). A szénhidrát elemzés előtt a humusz mintákat 1,2 M H_2SO_4 -val hidrolizálták, majd kationcserélőn átengedve semlegesítették. A sómentesítés után a semleges aldózokat izokratikusan választották el 25 mM NaOH-dal PA 1 oszlopon, majd Dionex 500 amperometriás detektorral felszerelt készülékkel mérték. Az aminosav elemzés előtt a mintákat 6 M sósavval hidrolizálták 20 órán keresztül 110 °C-on, enantiomer aminosavakat OPA/IBLC vagy OPA/IBDC reagensekkel végzett származékképzés után 20 °C-on Agilent HP 1100 készülékkel, Licrospher 100 RP18 oszlopon választották el.

Az FT-ICR/MS méréseket elektroporlasztásos ionizációval negatív módban 12 Tesla szupravezető mágnessel és Apollo II elektroporlasztásos ionforrással felszerelt Bruker APEX Qe Fourier transzform tömegspektrométerrel végeztem a Helmholtz Zentrum München intézetben (Neuherberg, Németország). A pontos molekulatömeg meghatározás után a molekulaképleteket az intézetben kifejlesztett program segítségével adtam meg, a következő feltételek szerint: a maximális atomszám C esetén 100, O esetén 80, N esetén 5, S esetén 2, valamint a H atomszám korlátlan, atomi arányokra vonatkozó határértékek, azaz $0 < \text{H}/\text{C} < 2,5$ és $0 < \text{O}/\text{C} < 1$, továbbá a N-szabály. A számolások csak egyszeres töltésű molekuláris ionokra

vonatkoztak. Az adott molekulaképletet csak abban az esetben fogadtam el, ha a ^{13}C izotópot tartalmazó molekulának megfelelő csúcs is megtalálható volt a spektrumban. A molekulaképlet hozzárendelés és ^{13}C izotóp keresés esetén 1 ppm-nél kisebb eltérés volt megengedett.

3. Az értekezés tézisei

T1. *A termálvízből kinyert huminsav és fulvósav frakciók koncentrációja és arányai*

Az IHSS ajánlás szerint kinyert humusz frakciók tömege és a vízminták térfogata alapján meghatároztam nagymélységű termálvizek huminsav és fulvósav koncentrációját, amelyek jelentősen eltértek az egyes mintákban, 0,7-6,9 mg HA és 0,5-2,6 mg FA közötti értékek adódtak literenként. A huminsav koncentráció jellemzően nagyobb, mint a fulvósav koncentráció, arányuk (HA:FA) általában 2:1, így jelentősen eltér a felszíni vízi környezetben tapasztalt 1:3 aránytól. A termálvíz kitermelés mélységének növekedésével a humuszanyag koncentráció összes szerves szénhez viszonyított (0,4-ról 0,1-re való), valamint a fulvósav tartalom viszonylagos csökkenése alapján azt a következtetést vontam le, hogy a vizek hőmérsékletének növekedésével egyrészt a humuszanyag tartalom kisebb szerves vegyületekké bomlik, másrészt a fulvósav frakció molekulái nagyobb mértékben bomlanak, mint a huminsav frakciót alkotó molekulák, összhangban a **T5.** eredményekkel. A fulvósav tartalom viszonylagos hiányának további oka lehet még, hogy a kerogén és felszín alatti víz reakciójából származó komponensek döntően a huminsav frakcióba tartoznak.

T2. *A termálvízi humuszanyagok eredete*

A termálvizek szerves anyag tartalma, illetve a kinyert huminsavak és fulvósavak jellemzői alapján következtetést vontam le a termálvízi humuszanyagok eredetére vonatkozóan. A termálvizek összes szerves szén tartalma ($6,1-138,8 \text{ mg L}^{-1}$) alapján földtani, a vizek szerves anyag tartalmára vonatkozó vízföldtani hasonlóságot figyelembevéve arra következtettem, hogy a humuszanyagok is kerogén tartalmú üledékből vagy szerves anyag tartalmú felszín alatti víz utánpótlásból származnak, továbbá forrásuk nem áll kapcsolatban olajmezővel. A termálvízi eredetű humuszanyagok a potenciometriás sav-bázis titrálás alapján meghatározott disszociált savas funkciós csoport mennyiség értékeinek (HA: 8,3-11,1 és FA: 14,7-16,6 mmol gC^{-1} , pH=10) alakulása szerint nem vízi, hanem a szárazföldi eredetű humusz frakciókkal mutatnak rokonságot. A termálvízi huminsavak infravörös spektrumainak mintázata az üledékes szerves anyaggal fennálló rokonságot támasztja alá, mivel 3400, 2900,

1720, 1600 és 1200 cm^{-1} hullámszám tartományokban erős abszorpciót mutatnak, 1720 és 1600 cm^{-1} -nél mért abszorpciós sávok intenzitása közel azonos, ugyanakkor 1640 cm^{-1} -nél nem látható elnyelés. A termálvízi fulvósavak infravörös spektrumai ezekhez hasonló, abban viszont eltérnek, hogy jellegzetesen erős abszorpciót mutatnak 1720 cm^{-1} -es hullámszámon, ugyanakkor az 1600 cm^{-1} -es régióra jellemző csúcs intenzitása kisebb.

T3. *A termálvízi humuszanyagok jellemzőinek állandósága a termálvíz felszínre kerülését követően*

A vízmintavételezést követően eltérő időpontban végzett savazással való tartósítás révén a megváltozott körülmények (azaz csökkenő hőmérséklet és oxigén jelenléte) hatását tanulmányozva a kinyert humuszanyagok állandóságára következtethettem. Az elemanalízis vizsgálatok alapján megállapítottam, hogy a termálvíz felszínre kerülését követően a humuszanyagok nem válnak oxigénben gazdagabbá, oxigéntartalmú funkciós csoportjaik mennyisége nem nő. A különböző mintavételekből származó humuszanyagok infravörös, ^1H -NMR és fluoreszcencia spektrumai és az ezekből származtatott jellemzői ($A_{2925\text{cm}^{-1}} / A_{1620\text{cm}^{-1}}$, $A_{1710\text{cm}^{-1}} / A_{1620\text{cm}^{-1}}$ és $A_{2925\text{cm}^{-1}} / A_{1710\text{cm}^{-1}}$, alifás I, alifás II, heteroatomos és aromás protonok relatív gyakorisága, gerjesztési és emissziós hullámhossz), valamint a potenciometriás savbázis titrálással meghatározott disszociációs görbékből becsült karboxil és fenolos hidroxil csoport tartalmak nem mutatnak eltérést. Az ESI-FT-ICR tömegspektrometriás mérésekkel meghatározott molekulaképletekből számított atomi arányok van Krevelen diagramon elfoglalt mintázata sem változik a savazás időpontjától függően.

T4. *A termálvízi humuszanyagok elemi összetételének összehasonlítása egyéb forrásanyagokból kinyert humuszanyagok elemi összetételével, továbbá elemi és funkciós csoport összetételének, szénhidrát és aminosav tartalmának, fluoreszcenciás, valamint tömegspektrometriai jellemzőinek összehasonlítása a felszíni vízi eredetű humuszanyagok ugyanezen jellemzőivel*

4a. A termálvízi HA és FA minták elemanalízise alapján meghatározott H/C és O/C atomi arányok az egyéb forrásanyagokból kinyert humuszanyagok atomi arányai által meghatározott tartományon belül helyezkednek el a van Krevelen diagramon, azaz a vizsgált termálvízi humuszanyagok is a kedvezményezett összetétel tartományban léteznek a természetben.

4b. A termálvízi eredetű huminsavak és fulvósavak jellemzőit az IHSS által létrehozott sztenderd és referencia mintákat tartalmazó gyűjtemény felszíni vízi eredetű

huminsav (SRHA) és fulvósav (SRFA) tagjaival összehasonlítva az elemanalízis vizsgálatok alapján megállapítottam, hogy a termálvízi HA és FA minták elsősorban a szén és oxigén tartalomban térnek el a felszíni vízi eredetű megfelelő frakcióktól; széntartalmuk nagyobb, oxigénben viszont szegényebbek, mint az SRHA és SRFA. Nagy nitrogén (5,89%), illetve kén (3,95 és 4,00%) tartalmú humusz frakciók jelenléte a többi humuszanyag keletkezési körülményeitől eltérő szervesanyag forrásra, illetve geokémiai viszonyokra utal. Az elemanalízis és potenciometriás sav-bázis titrálás eredmények alapján megállapítottam, hogy a termálvízi eredetű fulvósavakban az oxigén legnagyobb arányban karboxil csoport formájában van jelen ($63,6 \pm 7,3\%$), huminsavakban viszont valamivel kisebb arányban ($51,3 \pm 12,1\%$). Az SRFA oxigén tartalma nagyobb, míg karboxilos oxigén tartalma kisebb (39,8%), mint a termálvízi eredetű frakciók. Ez alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a termálvízi humusz frakciók oxigén tartalma kémiailag sokkal egységesebb, mint a felszíni vízi eredetű frakciókban. A $^1\text{H-NMR}$ spektroszkópiával meghatározott szerkezeti protonok relatív gyakoriság értékei alapján megállapítottam, hogy a termálvízi eredetű humusz minták jóval szegényebbek heteroatomos protonokban (12,2-5,5%), összhangban a szénhidrát és aminosav elemzés eredményeivel, mely szerint a termálvízi humuszanyagok jellemzően kisebb hidrolizálható szénhidrát és aminosav tartalommal bírnak (1,1-6,1 és 5,2-20,5 $\mu\text{mol g}^{-1}$ minta), mint a felszíni vízi eredetű megfelelő frakciók. Kivételt a nagyobb nitrogén tartalmú humusz frakciók jelentenek, amelyekben a nitrogén nagy része (15 vagy akár több mint 60%-ban) aminosav formájában van jelen, ugyanakkor a nagy kén tartalmú humusz frakciókban a kén tartalom nem cisztein vagy metionin jelenlétéhez kötődik. A termálvízi huminsav és fulvósav frakciók, valamint az SRFA fluoreszcencia gerjesztési (λ_{ex}) és kisugárzási (λ_{em}) hullámhossz értékekben tapasztalt jellegzetes különbségek (HA, λ_{ex} : 355-305 nm; HA, λ_{em} : 440-385 nm; FA, λ_{ex} : 350-305 nm; FA, λ_{em} : 440-400 nm; SRFA, λ_{ex} : 340 nm; SRFA, λ_{em} : 450 nm) alapján arra következtettem, hogy a termálvízi humuszanyagokban minőségileg eltérők a fluorofor csoportok.

T5. *A termálvízi humuszanyagok jellemzőinek (heteroatomos összetétel, elsősorban oxigén tartalom, valamint alifás/aromás jelleg) változása a kutak mélységének növekedésével*

A humuszanyagok elemanalízise alapján meghatározott O/C atomi aránya (HA: 0,42-0,33 és FA: 0,56-0,49) csökken, H/C atomi aránya (HA: 0,87-0,99 és FA: 0,93-1,13) viszont nő a kutak mélységének növekedésével. A potenciometriás sav-bázis titrálás alapján becsült karboxil csoport tartalom felépítésében résztvevő oxigén százalékos aránya a teljes oxigén tartalomhoz képest (HA: 47,3-60,4 % és FA: 58,4-74,3 %) nő a mélység növekedésével. Az

FT-IR spektrumokból származtatott abszorbancia arányok is változnak a mélységtől függően, azaz az $A_{2925\text{cm}^{-1}} / A_{1620\text{cm}^{-1}}$ és $A_{1710\text{cm}^{-1}} / A_{1620\text{cm}^{-1}}$ (alifás : aromás és karboxil : aromás) arány nő, míg az $A_{2925\text{cm}^{-1}} / A_{1710\text{cm}^{-1}}$ (alifás : karboxil) arány változatlan a kutak talpmélységének függvényében. Az arányok változása alapján megállapítottam, hogy a termálvízből kinyert huminsav és fulvósav frakciók a növekvő mélységgel egyre alifásabb és/vagy kevésbé aromás jellegűvé válnak, valamint a minták karboxil tartalma nő vagy nem csökken. Összefoglalva megállapítottam, hogy a termálvíz mélységével csökkenő oxigén tartalom oka a karboxil csoporttól eltérő oxigén tartalmú funkciós csoportok mennyiségének csökkenése. A $^1\text{H-NMR}$ spektrumok alapján a termálvíz kitermelés mélységének növekedésével a heteroatomos protonok mennyisége egyértelműen csökken, az aromás protonok relatív gyakorisága kissé, az alifás I protonoké nagyobb mértékben nő, az alifás II protonok relatív gyakoriságának változása azonban nem mutat egyértelmű irányt.

A huminsav és fulvósav minták híg vizes oldatainak fluoreszcencia gerjesztési és kisugárzási hullámhossz értékei a mélység függvényében csökkennek, azaz kék eltolódást mutatnak. Ez alapján megállapítottam, hogy a mélység növekedésével az aromás polikondenzáció és konjugáció mértéke csökken.

Az ESI-FT-ICR tömegspektrometriával azonosított molekulák összetételbeli változásának vizsgálatára kidolgoztam egy olyan adatfeldolgozási módot, mely a heteroatomok alapján csoportosított komponens osztályok tagjait tovább csoportosítja a hidrogén hiányt kifejező Z-érték szerint. A huminsav és fulvósav mintákban a mélység növekedésével egyrészt a kevesebb oxigén atomot tartalmazó molekulák komponens osztályai nagyobb relatív gyakorisággal vannak jelen. Másrészt az oxigén atomszámmal együtt változó Z-érték vártnál kevésbé negatív értéke arra utal, hogy a minták azonosított része kevésbé telítetlen, kevésbé aromás jellegűvé válik.

Továbbá a rendelkezésre álló közvetett tények alapján következtetést vontam le a humuszanyagok átlagos molekulatömeg változásáról a termálvíz mélységének függvényében. Egyrészt a humuszanyag koncentráció összes szerves szénhez, valamint a fulvósav tartalom huminsav tartalomhoz viszonyított csökkenése alapján arra következtettem, hogy a mélység növekedésével a humuszanyag tartalom kisebb szerves vegyületekké bomlik, illetve a fulvósav frakció molekulái nagyobb mértékben bomlanak, mint a huminsav frakciót alkotó molekulák (**T1**). Másrészt a $^1\text{H-NMR}$ spektrumok és ESI-FT-ICR tömegspektrumok megjelenése, azaz a mélység növekedésével különösen a fulvósavak esetén élesebbé váló NMR csúcsok, valamint a tömegspektrumokon megjelenő kétszeres töltésű komponensek jelenlétére utaló csúcsok relatív intenzitásának csökkenése, továbbá a fluoreszcencia

gerjesztési és kisugárzási hullámhossz értékekben a mélység függvényében tapasztalt két eltolódás alapján a humuszanyagok átlagos molekulatömeg csökkenésére tudtam következtetni.

T6. *A humuszanyagok elemanalízissel mért és az ESI-FT-ICR tömegspektrometriával meghatározott molekulaképletekből számított átlagos atomi arányainak különbözősége*

A humuszanyagok elemanalízissel mért és az elektroporlasztás során ionizálódó, majd tömegspektrometriával meghatározott molekulaképleteiből számított átlagos atomi arányok eltérnek. Ugyanakkor az ESI-MS révén kapott atomi arányok termálvíz mélységétől függő változása hasonló az elemanalízis alapján kapott atomi arányok változásához, azaz a mélységgel csökkenő O/C és növekvő H/C atomi arányt visszatükrözi, tehát az összetételbeli változások iránya ESI-MS-sel is tanulmányozható.

T7. *A termálvizekből XAD-8 gyanta használatával kinyert huminsavak és fulvósavak, valamint a termálvizek C18-SPE oszlopon megköthető szerves anyag tartalmának ESI-FT-ICR tömegspektrometriával meghatározott különbözősége*

A termálvizekből XAD-8 gyantával az IHSS ajánlás szerint kinyert, műveletileg meghatározott huminsavak és fulvósavak, valamint a termálvizek C18-SPE oszlopon megköthető szerves anyag tartalmának ESI-FT-ICR tömegspektrometriával meghatározott molekulaképleteiből számított atomi arányok van Krevelen diagramon elfoglalt területei eltérnek. Noha mindkét állófázis a hidrofób anyagokat köti meg vizes oldatokból, a kinyerési eljárás is befolyásolja az azonosított szervesanyagok összetételét, jellemzőit.

Tudományos közlemények

Tudományos dolgozatok az értekezés témájában

Folyóiratban

1. **Kovács, K.**; Gáspár, A.; Sajgó, Cs.; Schmitt-Kopplin, Ph.; Tombácz, E.: Comparison of humic substances isolated from thermal water and surface water by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. Eur J Mass Spectrom., 2010, 16, 625-630. (T6.)

(Impakt faktor₂₀₀₉: **1,340**)

Gyűjteményes kötetben

2. **Kovács, K.**; Sajgó, Cs., Brukner-Wein, A.; Kárpáti, Z.; Gáspár, A.; Tombácz, E.; Schmitt-Kopplin, Ph.: Isolation and characterization of humic and fulvic acids from thermal waters as an unexplored biogeosystem, 14th IHSS, Proceedings of the 14th Meeting of the International Humic Substances Society, September 14-19, 2008 – Moscow-Saint-Petersburg, Russia, From molecular understanding to innovative applications of humic substances (Eds. I.V. Perminova, N.A. Kulikova) Volume 1. pp. 23-26. **Travel Award előadás**
3. **Kovács, K.**; Sajgó, Cs., Brukner-Wein, A.; Kárpáti, Z.; Gáspár, A.; Tombácz, E.; Schmitt-Kopplin, Ph.: Unexpected uniformity of humic substances in thermal waters, 15th IHSS, Proceedings of the 15th Meeting of the International Humic Substances Society, June 27- July 2, 2010 – Tenerife, Canary Islands, Spain, Advances in natural organic matter and humic substances research (Eds. J. A. González-Pérez, F. J. González-Vila, G. Almendros) Volume 3. pp. 36-39.
4. Sajgó, Cs.; Kárpáti, Z.; Horváth, I.; Fekete J.; **Kovács, K.**; Tombácz, E.; Brukner-Wein, A.; Vető, I. Hévízeink oldott szerves alkotói: eredetük és jelentőségük, A Magyarhoni Földtani Társulat Vándorgyűlése, 2010. május 20-22. Szeged, “Medencefejlődés és geológiai erőforrások: víz, szénhidrogén, geotermikus energia” Geolitera, SZTE TTIK

Földrajzi és Földtani Tanszékcsoport, sorozatszerkesztő: Pál-Molnár Elemér, HU ISSN 2060-7067, ISBN 978-963-306-016-2, pp. 96-98.

5. **Kovács, K.**; Kárpáti, Z.; Sajgó, Cs.; Tombácz, E.: Isolation and characterization of humic and fulvic acids from thermal waters, 13th Symposium on Analytical and Environmental Problems, 25 September 2006, Szeged, Proceedings of the 13th Symposium on Analytical and Environmental Problems, pp. 312-315.

Konferencia kiadványban

6. **Kovács, K.**; Gáspár, A.; Schmitt-Kopplin, Ph.; Tombácz, E.: Acidic functionality of humic and fulvic acids isolated from deep aquifers, IAP 2008, V International Conference on Interfaces Against Pollution, June 1-4. 2008. Kyoto, Japan, Book of Abstracts, p. 84. **előadás**
7. **Kovács, K.**; Kárpáti, Z.; Sajgó, Cs.; Tombácz, E.: Isolation and characterization of humic and fulvic acids from thermal waters, 20th ECIS/18th ECIC, 20th Conference of the European Colloid and Interface Society (ECIS) and 18th European Chemistry at Interfaces Conference (ECIC), September 17-22. 2006. Budapest, Hungary, Book of Abstracts p. 417.
8. Sajgó, Cs.; **Kovács, K.**; Kárpáti, Z.; Tombácz, E., Brukner-Wein, A.; Fekete, J.: Organic geochemical characterization of humic and fulvic acids of thermal waters in deep aquifers of the Pannonian Basin (SE Hungary), 23rd International Meeting on Organic Geochemistry, September 9-14. 2007. Torquay, United Kingdom, Book of Abstracts pp. 225-226.
9. **Kovács, K.**; Sajgó, Cs.; Brukner-Wein, A.; Kárpáti, Z.; Gáspár, A.; Tombácz, E.; Schmitt-Kopplin, Ph.: Preliminary results on molecular characterization of humic substances from thermal waters as an unexplored biogeosystem, 9th Conference on Colloid Chemistry (9CCC), October 3-5. 2007. Siófok, Hungary, Book of Abstracts p. 120.

10. Sajgó, Cs.; **Kovács, K.**; Tombácz, E.; Brukner-Wein, A.; Kárpáti, Z.; Fekete J.; Gáspár, A.; Schmitt-Kopplin, Ph.: Organic geochemical characterization of humic and fulvic acids of thermal waters in deep aquifers of the Pannonian Basin II. (SE Hungary) 24rd International Meeting on Organic Geochemistry, September 6-11. 2009. Bremen, Germany, Book of Abstracts p. 203.
11. Fekete, J.; **Kovács, K.**; Sajgó, Cs.; Tombácz, E.; Brukner-Wein, A.; Kárpáti, Z.; Gáspár, A.; Schmitt-Kopplin, Ph.: Humin- és fulvósavak DK-alföldi hévizeinkben, Hungeo 2008, Magyar Földtudományi Szakemberek IX. Világtalálkozója, 2008. augusztus 20-24. Budapest, Absztraktkönyv p. 79.

Az értekezés témájában bemutatott magyar nyelvű előadások

1. **Kovács, K.**; Tombácz E.: Termálvízből kinyert humuszanyagok jellemzése. MTA Kolloidkémiai és Anyagtudományi Munkabizottsági Ülése, 2008. május 22-23. Siófok
2. **Kovács, K.**; Sajgó, Cs.; Brukner-Wein, A.; Kárpáti, Z.; Gáspár, A.; Tombácz, E.; Schmitt-Kopplin, Ph.: Dél-kelet alföldi termálvizek humin- és fulvósav frakciójának vizsgálata. MTA Földtudományok Osztálya Geokémiai és Ásvány-Kőzettani Tudományos Bizottsága Szerves Geokémiai Albizottságának Ülése, 2008. október 28. Budapest
3. **Kovács, K.**; Kárpáti, Z.; Sajgó, Cs.; Tombácz, E.: Humuszanyagok a termálvizekben? IHSS/HunCh-5, IHSS magyar tagozatának 5. ülése, 2006. december 8. Budapest

Az értekezés témájához nem kapcsolódó folyóiratban, gyűjteményes kötetben és konferencia kiadványban megjelent angol és magyar nyelvű tudományos dolgozatok

1. Trenfield, M. A.; McDonald, S.; **Kovács, K.**; Lesher, E. K.; Pringle, J. M.; Markich, S. J.; Ng, J. C.; Noller, B.; Brown, P. L.; Van Dam, R. A.: Dissolved organic carbon reduces uranium bioavailability and toxicity. 1. Characterization of an aquatic fulvic acid and its complexation with Uranium[VI]. Environ. Sci. Technol., 2011, 45, 3075-3081.
(Impakt faktor₂₀₀₉: **4,630**)
2. Tóth, I.; **Kovács, K.**; Shiratori, K.; Tombácz, E.: Imogolit nanocsövek különleges felületi töltés heterogenitása és módosítása huminsavval, XXXII. Kémiai Előadói Napok Szeged, 2009. október 26-28. Program és előadás-összefoglalók p. 139-143.
3. **Kovács, K.**; Tombácz, E.: Structural improvement of sandy soils, Post-seminar of IAP2008, Seminar on Colloids and Interfaces in Environments, June 7. 2008. Tsukuba, Japan, Book of Abstracts, p. 13.
4. **Kovács, K.**; Szegi, T.; Tombácz, E.: Structural improvement of sandy soils: experiences from a Hungarian remediation site and suggestions from rheological investigations of model systems, 13th IHSS, Proceedings of the 13th Meeting of the International Humic Substances Society, July 30-August 4, 2006 - Karlsruhe, Germany, Humic Substances – Linking Structure to Functions (Eds. F.H.Frimmel, G.Abbt-Braun) Universitat Karlsruhe (TH), 2006. pp. 581-584.
5. Tombácz, E.; Majzik, A.; Czibulya, Zs.; **Kovács, K.**: Particle network formation in soils: is there aggregating or dispersing effect of humic substances, IAP 2006, IV International Conference on Interfaces Against Pollution, June 4-7, 2006. Granada, Spain, Book of Abstracts, p. 36-37.
6. Czibulya, Zs.; **Kovács, K.**; Tombácz, E.: Is it too late to prevent desertification? What is INDEX in the FP6 call of EC?, 8th International Symposium on Interdisciplinary Regional Research, Hungary-Romania-Serbia and Montenegro, Apr 19-21. 2005. Szeged, Hungary, EEP10 presentation on CD of ISIRR8

7. Czibulya, Zs.; **Kovács, K.**; Tombácz E.: Early indicators of desertification, rheological measurements of soil suspensions within a running project of the FP6 of EC, VIIIth International Symposium “Young People and Multidisciplinary Research”, Timisoara 11-12 May 2006, ISBN-10-973-8359-39-2, p. 51-52.
8. **Kovács, K.**: Talajok szerkezetképzése és reológiai jellemzése, XXVII. Országos Tudományos Diákköri Konferencia, Budapest, 2005. március 21-23. Program és összefoglalók p 153.
9. **Kovács, K.**: Homoktalaj javítási kísérlet reológiai minősítése és modell rendszerek vizsgálata a javítás hatékonyságának növelésére, X. Országos Felsőoktatási Környezettudományi Diákkonferencia, Eger, 2006. április 10-12. Program és összefoglalók p 46.