

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Molekuláris és Analitikai Kémiai Tanszék

TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT

**Kisnyomású higanygőz és KrCl excimer lámpa
hatékonyságának összehasonlítása UV/H₂O₂ és UV/PDS
eljárások során**

KÉSZÍTETE:

Biró Réka

Vegyész MSc szak

TÉMAVEZETŐK:

Dr. Alapi Tünde

Szeged

2024

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	3
2. Irodalmi áttekintés	4
2.1. Perzisztens szerves szennyezők a vizeinkben	4
2.2. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások	5
2.2.1. UV fotolízis és UV fényforrások.....	7
2.2.2. UV/H ₂ O ₂ eljárás	10
2.2.3. UV/PDS eljárás	12
2.2.4. A KrCl* excimer lámpa alkalmazása a vízkezelésben	13
2.2.5. A Trimetoprim eltávolítása UV/H ₂ O ₂ és UV/PDS eljárásokkal	15
2.2.6. Mátrix hatás	16
3. Célkitűzés	19
4. Kísérleti rész.....	20
4.1. Felhasznált anyagok	20
4.2. Kísérleti berendezés.....	21
4.3. Alkalmazott analitikai módszerek	22
4.4. Kinetikai modellezés.....	24
5. Eredmények és értékelésük.....	25
5.1. Aktinometria – a fényforrások fotonfluxusának meghatározása.....	25
5.2. A H ₂ O ₂ és a PDS moláris abszorbanciájának és fotolízisük kvantumhasznosítási tényezőjének meghatározása	27
5.3. Szervetlen ionok és biológiailag kezelt kommunális szennyvíz hatása a H ₂ O ₂ és PDS átalakulásának sebességére	34
5.4. A trimetoprim átalakulása H ₂ O ₂ és PDS jelenlétében	38
5.5. Szervetlen ionok és mátrix hatása a trimetoprim bomlására	41
5.6. Mineralizáció	43
5.7. Klórozott szerves vegyületek képződése	45
6. Összefoglalás	46
7. Irodalomjegyzék	48

Tartalmi összefoglaló

A biológiai vízkezelés után a kezelt víz gyakran tartalmaz perzisztens, egészségre ártalmas mikroszennyezőket. Ezek hatékony eltávolítása kiegészítő eljárásokkal, többek közt gyökgeneráláson alapuló fotokémiai módszerekkel valósítható meg. Munkám során a HO• generálásán alapuló UV/H₂O₂ és a SO₄•⁻ generálásán alapuló UV/PDS módszerek hatékonyságát vizsgáltam trimetoprim (TRIM) antibiotikumot hatóanyag, mint szerves modellvegyület eltávolításában. Fényforrásként a vízkezelésben elterjedt 254 nm-en sugárzó kisnyomású Hg-gőz lámpát, valamint az utóbbi években kereskedelmi forgalomba került 222 nm-en sugárzó KrCl excimer lámpát használtam.

Az azonos elektromos teljesítmény (15 W) ellenére a higanygőzlámpa foton fluxusa ($4,39 \times 10^{-6} \text{ mol}_{\text{foton}} \text{ s}^{-1}$) egy nagyságrenddel meghaladja az excimer lámpáét ($5,18 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{foton}} \text{ s}^{-1}$). Az oxidálószer, azaz a PDS és H₂O₂ 222 nm-en mért moláris abszorbanciái (175 és $79 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) viszont jelentősen meghaladták a 254 nm-en mért értékeket (21 és $17 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). A bomlásukra vonatkozó kvantumhasznosítási tényezők értéke azonban nem függött a hullámhosszúságtól ($\Phi^{\text{app}}(-\text{H}_2\text{O}_2) = 0,9\text{-}1,1$ és $\Phi^{\text{app}}(-\text{PDS}) = 0,6\text{-}0,8$). A TRIM átalakulás sebessége mindkét fényforrás esetén nőtt az oxidálószer koncentrációjával, köszönhetően a képződő gyököknek.

A munkánk során kiemelt figyelmet fordítottunk a mátrixhatás vizsgálatára. Bár a szerves ionok (Cl⁻ és HCO₃⁻) elhanyagolható hatással voltak a két oxidálószer átalakulási sebességére, a TRIM és a szerves anyagot is tartalmazó biológiailag kezelt kommunális szennyvíz, mint mátrix jelentősen befolyásolta azt – elsősorban az UV fotonokért való kompetíció következtében. A 222 nm-es fotolízis során a TRIM és a biológiailag kezelt kommunális szennyvíz, mint mátrix nagyobb abszorbanciája miatt az oxidálószerrel szemben a fotonok abszorpciójáért folyó kompetíció erőteljesebben tudott megnyilvánulni, és ezáltal befolyásolni a gyökképződés hatékonyságát. A szerves ionok gyökfogó hatásuk ellenére csak kismértékben változtatták meg a TRIM átalakulási sebességét, míg az összetett mátrix jelentősen csökkentette mindkét módszer hatékonyságát. Eredményeink arra is rámutattak, hogy a mátrix szerves ionjaiból képződő másodlagosgyökök szerepét figyelembe kell venni a szerves vegyületek átalakulásának vizsgálata során.

Előnyeit és hátrányait is mérlegelve, a 222 nm-en sugárzó excimer lámpa jó alternatívát jelent a 254 nm-en sugárzó kisnyomású higanygőzlámpa kiváltására vízkezelés szempontjából.

1. Bevezetés

Napjaink egyik globális környezeti problémája a felszíni és felszín alatti vizek szennyezése, és az ivóvízbázisok zsugorodása. Az emberiség vízigénye az elmúlt néhány évtizedben a népességnövekedésnek, valamint az ipari és mezőgazdasági tevékenység intenzitásának fokozódása miatt jelentősen megnőtt. Az egészséges élet és a megfelelő életszínvonal fenntartásához azonban elengedhetetlen a megfelelő minőségű és mennyiségű víz. Külön említést érdemel az ivóvíz, melynek minősége - szerves és szervetlen komponenseinek koncentrációja, valamint a benne lévő mikroorganizmusok száma és milyensége - szigorú ellenőrzés alatt áll. E mellett íz, illetve szag tekintetében (az ivóvíz „esztétikai” jellemzői) is alkalmasnak kell lennie a fogyasztásra.

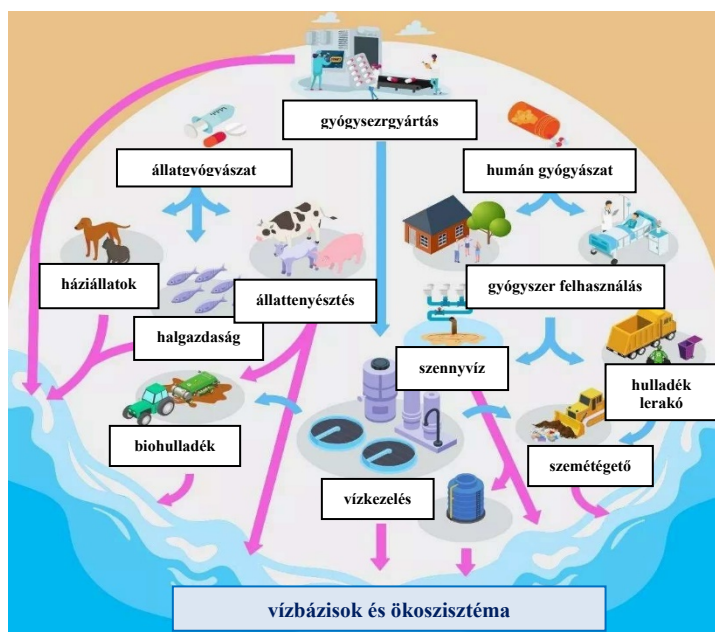
A világ népességének egy része sajnos nem jut hozzá megfelelő minőségű ivóvízhez. A vízbázisok minőségét ronthatják a természetes folyamatok során keletkező mikroszennyezők is, de nagyobb problémát okoznak az emberi tevékenységből származók. Utóbbiak közé tartoznak a felületaktív anyagok, élelmiszermaradványok, különböző nehézfémionok, vegyszerek, növényvédő szerek, festékek, gyógyszermaradványok. Az ilyen szennyeződések egészen kicsi koncentrációban is veszélyt jelenthetnek az emberi egészségre, eltávolításuk azonban sokszor nehéz és költséges.

A szennyvíztisztítás a kezelendő víz minőségéhez alkalmazkodva, különböző technológiákkal, több, egymást követő lépésen keresztül, szigorú ellenőrzés mellett zajlik. Az ipari méretben leggyakrabban alkalmazott biológiai vízkezelés gyakran nem eléggé hatékony a perzisztens, szerves mikroszennyező anyagok eltávolítására. A biológiai víztisztítást követő kiegészítő módszerként, elsősorban ivóvízkezelés során egyre gyakrabban alkalmaznak ún. negyedleges, vagy kiegészítő eljárásokat. Ezek bevezetésének szükségességét jól tükrözi az EU vízkezelési irányelvének 2023-ban közzétett módosítása, mely az ivóvíz előállításánál 2040-re a 100 000 lélekszám feletti településeknél kötelezővé teszi a biológiai vízkezelést kiegészítő negyedleges eljárások beiktatását az ivóvíz előállításába (COM/2022/541 final a91/271/EGK). Ezt elsősorban a lakossági szennyvízben előforduló, biológiailag nem lebontható gyógyszer hatóanyagok, valamint a lakosság által a mindennapi életben használt kozmetikai maradék anyagok jelenlétével és azok egészségkárosító hatásával indokolják.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Perzisztens szerves szennyezők a vizeinkben

A felszíni vizeink ökológiai állapota egyre romlik. Az Európai Környezetvédelmi Ügynökség jelentése alapján az európai felszíni vizek csupán 40 százaléka egészséges, Magyarország vizeinek pedig kevesebb, mint 20 százaléka a van jó ökológiai állapotban. A humán és állatgyógyászatban egyaránt megnövekedett mértékű gyógyszerfelhasználás miatt a gyógyszermaradványok igen jelentős környezeti szennyezők. A környezetünkbe kerülő anyagok talajban történő felszívódását és migrációját, valamint lebomlásának sebességét befolyásolja azok tulajdonsága, többek közt vízoldhatósága, a talajban mérhető mobilitása, illetve a talaj vagy a víz felszínközeli részében lejátszódó fotokémiai és biológiai folyamatok – ezeken keresztül pedig változó valószínűséggel juthatnak el felszíni vizeinkbe, valamint az ivóvíz bázisokba. A toxikus hatással rendelkező vegyületek esetén érdemes megemlítenünk az úgynevezett koktéleffektust. Ez azt jelenti, hogy a különböző hatóanyagok hatása nem csak összeadódhat, hanem szinergizmus léphet fel, azaz az egyes vegyületek akár többszörösére is növelhetik egymás toxikus hatását [1]. A felszíni vizek esetén a mezőgazdaságból származó vegyszerek, elsősorban peszticid hatóanyagok, valamint az állattartásban használt antibiotikumok jelentik a legnagyobb szennyezőforrást. Egy Kínában végzett kutatás eredménye szerint a folyók és tengerek vizében 2005 és 2016 között 94 különböző fajta antibiotikum fordult elő [2].



1. ábra: Gyógyszer hatóanyagok a környezetünkben – körforgás és felhalmozódás [1]

A környezeti szennyezők közül kiemelt jelentőséggel bírnak a gyógyszer hatóanyagok. A gyógyszer hatóanyagok hasznosulása és felszívódása az egyes szervezetekben nem teljes, a hatóanyag, vagy annak metabolitjai (a szervezet anyagcseréje következtében átalakult változata) a szennyvízbe többnyire a széklettel és a vizelettel kerül. A szennyvíztisztító telepen a gyógyszerhatóanyagok és metabolitjaik eltávolítása gyakran nem teljes mértékű. Így, ahogy az 1. ábrán is látható, a szennyvízből a környezetbe, gyakran a befogadóként használt felszíni vizekbe és a potenciális ivóvízbázisokba is bekerülhetnek (1. ábra)

Számos irányelv és kormányrendelet védi a vizeink minőségét, és próbálja csökkenteni az ivóvíz bázisokat érő terhelést. A szennyezők környezeti és egészségügyi hatásai miatt az Európai Unió és az Európai Parlament is nagy hangsúlyt fektet a felszíni és felszín alatti vizek védelmére. Avízpolitika egyik alappillére a Víz Keretirányelv, amely magába foglalja a vízzel kapcsolatos szabályozásokat, előírja a vízgyűjtő-gazdálkodási tervek elkészítését és felülvizsgálatát [3]. A 2023-ban érvénybe lépett jogszabály a felszín alatti és felszíni vizek szennyezéssel szembeni védelmével foglalkozik, a vízminőséget a szennyezők küszöbértékének szigorításával is igyekszik védeni [4]. Részben a szigorodó szabályozások és törvények következménye, hogy egyre nagyobb hangsúlyt kap a víz- és szennyvízkezelés hatékonyságának fejlesztése, valamint kiegészítő módszerek alkalmazása. Fokozottan érvényes ez az ivóvízkezelésre, hiszen a legnagyobb érték továbbra is az emberi egészség és élet védelme. A probléma aktualitását jól tükrözi a települési szennyvíz kezelésére vonatkozó Európai Parlament irányelvének legutóbbi módosítása, (COM/2022/541 final a91/271/EGK) mely szerint „minden 100 000 LE és annál nagyobb teljesítményű települési szennyvíztisztító telepnek negyedleges kezelést kell biztosítania...” A vízkezeléssel kapcsolatban elvárt módosítást elsősorban ezzel indokolják: „Jelenleg a gyógyszerek és a kozmetikai maradékanyagok jelentik a települési szennyvízben található mikroszennyező anyagok azon fő forrásait, amelyek további kezelést igényelnek (negyedleges kezelés)... a negyedleges kezelés követelményét 2040-ig fokozatosan, egyértelmű köztes célkitűzéseket beiktatva kell alkalmazni.,,,

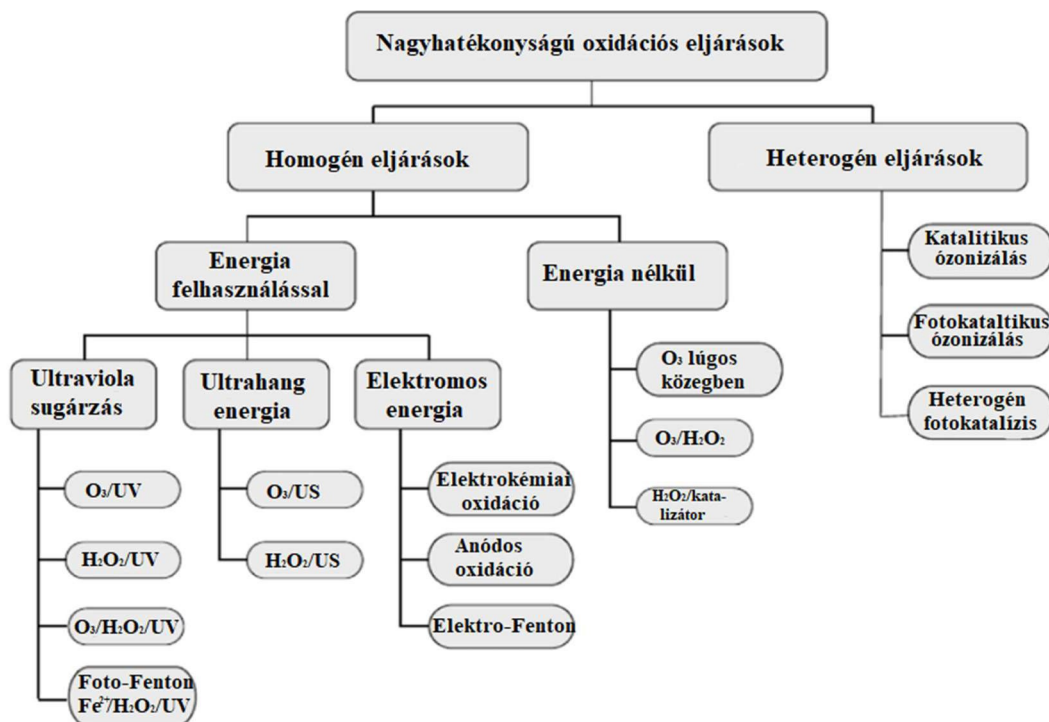
2.2. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások

A biológiailag nem lebontható vegyületek hatékony eltávolítása a vízkezelés során komoly kihívást jelent. Erre használhatók különböző adszorpciós eljárások [5], azonban a kis koncentrációban jelenlévő vegyületek esetében az adszorpciós helyekért valóversengés a mátrix egyéb szerves összetevőivel eléggé rontja ennek hatékonyságát. Elterjedten alkalmaznak különböző membrán szeparációs eljárásokat [6] is – ebben az esetben a membrán által

visszatartott komponensek a membrán betáplálás felőli oldalán feldúsulnak, ez a koncentrátum. Mindkét esetben ugyan eltávolítjuk a vízből az egészségre káros komponenseket, de a keletkező, szennyezett adszorbens, és koncentrátum kezelése további megoldandó problémát jelent.

Gyakran alkalmazott eljárás a vízkezelés során, hogy oxidálószerrel segítségével a szerves szennyezőket átalakítjuk, ezáltal csökkentve, optimális esetben teljes mértékben megszüntetve azok toxicitását és növelve biológiai lebonthatóságát. Azokat a kémiai vízkezelési eljárásokat, melyek alapvetően oxidálószer alkalmazásán, többnyire gyökök generálásán alapulnak, nagyhatékonyságú oxidációs eljárásoknak (Advanced Oxidation Process – AOPs) nevezzük [7]. Ezek az eljárások gyakran költségesek és energiaigényesek, ugyanakkor kiválóan alkalmazhatók a biológiai vízkezelés kiegészítőjeként, azaz negyedleges vízkezelésként, a vízben maradt szennyező anyagok oxidációjára. Egyes eljárások (pl. gamma radiolízis és ózonos kezelés) előkezelésként is alkalmazhatók a biológiai kezelés hatékonyságának növelésére. Az eljárások többsége - főleg a fotokémiai nagyhatékonyságú oxidációs eljárások - azonban elsősorban a biológiai kezelést követően, a vízben maradt szerves szennyezők eltávolítását célozza. Ezek a módszerek gyökképződésen alapulnak - a gyökgenerálást energiabevittel, vagy különböző oxidálószerrel használatával, vagy a kettő kombinálásával érjük el. A képződött gyökök oxidatív reakciók során reagálnak a vízben található szennyezőkkel, amelyek így átalakulnak kevésbé toxikus vegyületekké, optimális esetben a mineralizáció is lezajlik.

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások csoportosítása történhet a gyökök generálásának módja alapján (2. ábra). Az energiaközlés megvalósítható elektromágneses sugárzással (fény), ultrahanggal, illetve termikusan vagy elektromos energiával [8]. A kémiai oxidálószerrel közül gyakori a hidrogén-peroxid [9], ózon [10], illetve a perszulfát-sók [11], valamint a fertőtlenítésben is használt klórtartalmú vegyületek [12], pl. hipoklórossav, klór-dioxid, klóraminok használata. A kombinált eljárásoknál energiabevitel és oxidálószer használata együtt történik, ami sokkal hatékonyabb gyökgenerálást eredményez, bár a működési költséget is növelheti.



2.ábra: Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások egy lehetséges csoportosítása [13]

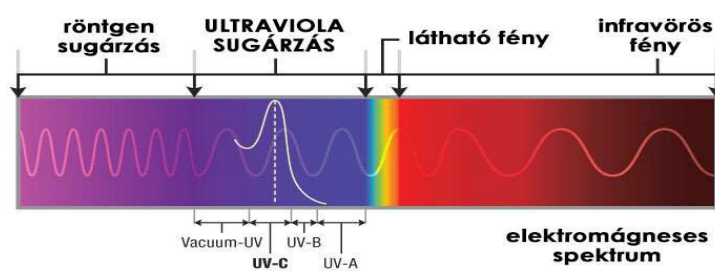
A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások elsősorban hidroxilgyök ($\bullet\text{OH}$) generálásán alapulnak, amely egy reaktív, kis szelektivitású és rövid élettartamúgyök. Oxidációs potenciálja (2,8 V) meghaladja az ózonét (2,07 V) és a H_2O_2 -ét (1,77 V), azaz kiváló oxidálószer [14]. A $\bullet\text{OH}$ a legtöbb szerves vegyülettel reagál, a telített szerves vegyületekkel hidrogén-absztrakciós, az aromás és telítetlen vegyületekkel többnyire addíciós reakciókban vesz részt. A $\bullet\text{OH}$ képződésén alapuló eljárások mellett azonban az elmúlt években egyre nagyobb figyelmet kapnak a szulfátgyökion ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) generálásán alapuló módszerek. A $\text{SO}_4^{\bullet-}$ oxidációs potenciálja (2,6 V), reaktivitása hasonló a $\bullet\text{OH}$ -höz, azonban szelektivitása nagyobb. A szerves vegyületek többségével elektron-transzfer reakciókban reagál, mely során végül szulfátionná (SO_4^{2-}) alakul [15].

2.2.1. UV fotolízis és UV fényforrások

Az UV fotolízist a vízkezelésben gyakran használják fertőtlenítésre. Bár az UV fotolízisnek nagy jelentősége van a természetes vizek felszínén lejátszódó fotokémiai folyamatokban, a szerves vegyületek közül csak néhány átalakítható át vele hatékonyan. Éppen ezért, az UV fotolízis nem tartozik a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások közé, csak a különböző kémiai oxidálószerekkel való kombinációi, ahol az oxidálószer UV fotolízise során képződő gyökökkel való reakciók a meghatározók a szerves vegyületek átalakulása

szempontjából.

UV-fénynek a 100-400 nm-es hullámhosszúság tartományba eső elektromágneses sugárzást nevezzük. Az UV-tartomány tovább osztható négy kisebb egységre: a 100-200 nm a vákuum-ultraibolya (VUV), a 200 - 280 nm az UV-C, a 280 - 315 nm az UV- B, a 315 -s 400 nm pedig az UV-A tartomány (3. ábra). A felosztás elsősorban a biológiai hatás alapján történt. Az UV-A sugárzás hatására indul be a bőrben a pigmentképződés, azaz a barnulás folyamata. Ez a sugárzás nagyobb intenzitás esetén a kötőszövetben károkat is okozhat, és mélyre hatolva a szemben tartósan károsíthatja azt. Az UV-B sugárzás elengedhetetlen az egészséges szervezet, megfelelően működő immunrendszer és csontképződés fenntartásához, hatására D-vitamin képződik szervezetünkben, azonban komoly bőrkárosodást, akár bőrrákot is okozhat. Az UV-C sugárzás nem éri el a földfelszínt, azt teljesen kiszűri a légkör. Ez a sugárzás már roncsolja az emberi DNS-t és a szemben is mélyre hatol, maradandó károsodást okozva. Baktériumölő hatása miatt sterilizálásra használják. A 100-200 nm közti VUV sugárzást a legtöbb anyagelnyeli. Ennek a sugárzásnak az energiája már elegendő a legtöbb kémiai kötés felbontásához. A VUV tartomány bár az UV tartomány része, de a fotonok nagyenergiája miatt már képes gyököket generálni a molekuláris O_2 -ből és a vízből is, így a VUV fotolízis már önmagában, oxidálószerrel való kombinálás nélkül is a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások közé tartozik [16]. A vízkezelésben az UV tartományon belül elsősorban a 200- 380 nm közötti tartományt, valamint a VUV tartományt használjuk.



3. ábra: Az elektromágneses sugárzás tartományai [17]

Az UV fény alkalmas fotofizikai folyamatok elindítására, azonban ezek közül csaknéhány jár kötés felbomlással, azaz kémiai átalakulással. Az, hogy egy adott vegyület milyen hatékonysággal alakítható át fotolízis során, elsősorban a besugárzó fény hullámhosszúságára vonatkozó moláris abszorbanciától függ. Ugyanis a fotokémia 1. törvénye (Grotthous és Draper törvénye) szerint csak olyan fény idézhet elő kémiai változást, azaz a célvegyület átalakulását, amelyet az átalakuló molekulákat tartalmazó anyagi rendszer elnyel. A

fényelnyelés mértékét a Lambert-Beer törvény fogalmazza meg, mely szerint valamely adott közegbe belépő fény intenzitásának elnyelt hányada független a fény intenzitásától, és arányos a sugárzást elnyelő részecskék mennyiségével, vagyis koncentrációjával. A fotokémiai reakcióban átalakult, illetve képződő anyag mennyisége a Bunsen–Roscoe-féle törvény szerint arányos a reakciót előidéző fény intenzitásának és a besugárzás időtartamának a szorzatával [18].

A foton elnyelése következtében gerjesztett állapotú molekula jön létre, mely visszatérhet alapállapotába, vagy átalakulhat. Az átalakulás hatékonyságát jellemezzük a fotokémiai kvantumhasznosítási tényezővel (ϕ) vagy kvantumhozammal, ami azt mutatja meg, hogy valamely elnyelt foton hatására egy reaktáns molekula mekkora valószínűséggel alakul át, illetve abból mekkora hozammal képződik a fotokémiai reakció terméke az adott körülmények között. Az értékét befolyásolhatja a pH, hőmérséklet, koncentráció és az oldott oxigén jelenléte is [18]. Az UV fotolízis oxidálószerekkel való kombinációja során a célvegyület elsősorban nem közvetlen fotolízissel, hanem az oxidálószer fotolízise során képződő reaktív részecskékkel való reakcióban alakul át. Azaz az oxidálószer abszorpciós spektruma határozza meg, hogy annak hatékony fotolíziséhez milyen hullámhosszúság tartományban sugárzó fényforrás használata a kedvező.

1. táblázat: *Vízkezelésben használatos UV fényforrások jellemzői*

Kisnyomású Hg-gőz lámpa	Excimer lámpa	LED
monokromatikus fényforrás	kvázi-monokromatikus fényforrás	kvázi-monokromatikus fényforrás
emissziós spektrum a Hg-gőz nyomásától függ	emissziós spektrumot a töltőgáz határozza meg	emissziós spektrum a LED anyagától függ
bemelegedési idő szükséges a maximális fényintenzitás eléréséhez	nincs bemelegedési idő	nincs bemelegedési idő
kötött reaktor geometria	rugalmas reaktor geometria	rugalmas reaktor geometria (pontszerű)
higany miatt veszélyes hulladék	nincs higany	nincs higany

A vízkezelésben elsősorban higanygőz lámpákat (kisnyomású vagy középnyomású) használunk. A legelterjedtebb a kisnyomású higanygőz lámpa, amelyből 254 nm-en (UV) és a 254 nm mellett 185 nm-en is sugárzó (UV/VUV) fényforrás is kapható. A 254 nm-es UV fény kiváló germicid hatása mellett hatékonyan bontja az ózont, de a H₂O₂ és a perszulfát sók, valamint egyes klórtartalmú vegyületek fotolízisére is alkalmas. A higanygőzlámpák mellett

azonban megfelelő fényforrások lehetnek az excimer, vagy exciplex lámpák, és az elmúlt évek fejlesztéseinek köszönhetően ma már az UV LED-ek is. Ezek összehasonlítása az *I. táblázatban* látható. Az excimer és LED fényforrások egyik előnye, hogy nem tartalmaznak higanyt, melynek használata erősen toxikus hatása miatt igen magas környezeti kockázattal rendelkezik. Higanytartalmuk miatt a kis- és középnyomású higanygőz lámpák és fénycsővek forgalomból való folyamatos kivonását tűzte ki célul az EU. Ez alól a 15 mg higanytartalmat nem meghaladó UV-tartományban sugárzó lámpák kaptak mentességet 2027-ig [19]. Az ilyen szabályozások is indokolják az excimer lámpák és LED-ek levegő- és vízkezelésben való alkalmazhatóságának intenzív vizsgálatát.

A LED (Light Emitting Diode) lámpák kompakt, pontszerű fényforrások. Bár ahétköznapi életben elsősorban a látható tartományban sugárzó LED fényforrásokkal találkozunk, az elmúlt években jelentős fejlődésnek indultak az UV tartományban sugárzó LED-ek is [20]. A LED-ek számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek, többek közt a bekapcsolás pillanatától teljes intenzitással sugároznak és hosszú élettartamuk van. A kisnyomású higanygőzlámpával ellentétben, mely csak 254 nm-en sugároz, többféle, elsősorban 265, 275 és 285 nm-en sugárzó UV-C LED-ek vannak forgalomban, melyeket vízfertőtlenítésre ma már félüzemi méretű víztisztító egységekben is használnak [21]. A 367 nm-en sugárzó LED-ek kiváló fényforrások az UV/klór eljárások során, elsősorban hipoklóros savat vagy klór dioxidot használva oxidálószerként [22].

Az excimer lámpák nemesgázzal vagy nemesgáz és halogén keverékével (ebben az esetben exciplex lámpáról beszélhetünk) töltött fényforrások. A csendes elektromos kisülésben keletkező nagyenergiájú elektronokkal való ütközés következtében a töltőgázatomjaiból vagy molekuláiból gerjesztett dimerek képződnek, melyek rövid élettartamúak, az alapállapotba való visszatérés során fényt bocsátanak ki. A kibocsátottfény hullámhosszúsága a töltőgáz minőségétől függ [16]. Kereskedelmi forgalomba a 172 nm-es fényt kibocsátó xenon excimer (Xe^* -excimer) lámpa és a 222 nm-es kripton-klór (KrCl^* -exciplex) lámpa került. A KrCl^* -exciplex lámpák elterjedése a 2019-es Covid világjárványt követően indult el, mivel kiváló fertőtlenítő hatásuk miatt légterek, felületek és vizek fertőtlenítésére is használhatók [23].

2.2.2. UV/ H_2O_2 eljárás

Az UV/ H_2O_2 nagyhatékonyságú oxidációs eljárás az egyik leggyakrabban alkalmazott nagyhatékonyságú oxidációs eljárás a vízkezelés területén. A H_2O_2 standard redukciós potenciálja $E^0 = 1,77 \text{ V}$ [14], azaz önmagában is jó oxidálószer. UV ($\lambda < 240 \text{ nm}$) fotolízise során

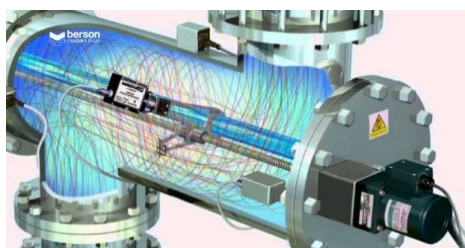
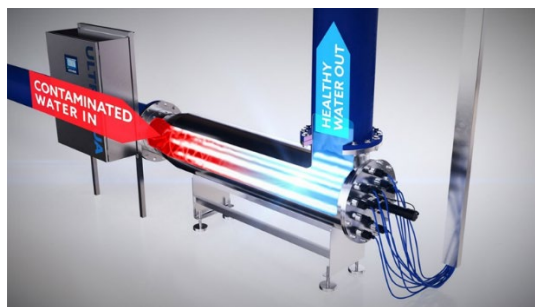
•OH keletkezik az alábbi egyenlet szerint:



A •OH képződésének primer kvantumhasznosítási tényezője nagyjából egységnyi, míg a H₂O₂ fotolízisére vonatkozó primer kvantumhasznosítási tényező értéke $\varphi(\text{-H}_2\text{O}_2) \cong 0,5$ [18]. Az értéket befolyásolja a „kalitka effektus”, mely szerint a képződő hidroxilgyökök jelentős része rekombinálódik (2), visszatermelve a H₂O₂-ot, valamint a •OH és H₂O₂ közti reakció (3), mely a fotolízis mellett jelentősen hozzájárul a H₂O₂ bomlásához. Gyökfogókat alkalmazva a H₂O₂ átalakulására vonatkozó kvantumhasznosítási tényező értéke megközelítőleg egységnyi.

A H₂O₂ moláris abszorbanciája 254 nm-en $19,2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [18], amely meglehetősen kicsi értéknek tekinthető. Az oldatban lévő egyéb komponensekhez (oldott szerves vegyületek és szervetlen ionok) képest a H₂O₂ UV-elnyelése gyenge, így igen fontos a megfelelő optikai úthossz biztosítása, és az optimális H₂O₂ koncentráció beállítása úgy, hogy a folyamat céljának eléréséhez szükséges •OH hozamot biztosítsuk. Az optimális H₂O₂ dózis sok tényezőtől függ; többek között meghatározók a víz optikai tulajdonságai, a fényforrás típusa és a fény intenzitása, a reaktor kialakítása, elsősorban a besugárzott oldat rétegvastagsága, az eltávolítandó szennyező anyag moláris abszorbanciája és koncentrációja, a mátrix összetétele és optikai tulajdonságai [18]. Egy adott koncentráció felett a H₂O₂ már gyökfogóként viselkedik és a keletkező •OH jelentős része a szerves szennyezők helyett a H₂O₂-dal reagál el (3), amely reakció során kis reaktivitású hidroperoxilgyök (HO₂•) keletkezik, azaz az eljárás hatékonysága csökken.

Az UV-reaktorok tervezésénél elsődleges szempont, hogybiztosítva legyen az egyenletes foton-eloszlás és az UV-sugárzás hatékony elnyelődése, a jó keveredés, vagyis a H₂O₂ egyenletes eloszlása, amit többnyire a reaktor geometriájának, valamint a megfelelő áramlási viszonyoknak a segítségével optimalizálnak [18]. A 254 nm-en sugárzó kisnyomású higanygőz lámpákkal ellátott reaktorok lehetnek nyitottak vagy zártak. A rendszer fontos elemei a reaktorház, az UV-lámpák, a kvarc hüvelyek és tisztítók, az érzékelők, a lámpák tápellátása. Különös figyelmet kell fordítani a lámpák felületének tisztán tartására, mivel a fotonok elnyelődése a felületre lerakódott anyagok miatt jelentősen csökkentheti a hatékonyságot. Egy UV/H₂O₂ eljárás során alkalmazott reaktor képe látható a 4. ábrán. A megfelelő mértékű keveredés miatt, az UV reaktorok kialakításánál gyakori elrendezés az ábrán látható, mely során igyekeznek megtörni a víz áramlását.

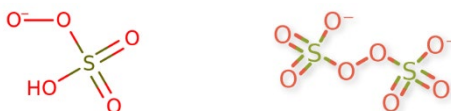


4. ábra: UV/H₂O₂ eljárásnál alkalmazott Hg-gőz lámpával ellátott víztisztító egység[24]

2.2.3. UV/PDS eljárás

Az UV/PS eljárás a perszulfát sók, azaz a peroxomonoszulfát- (PMS, HSO₅⁻) és a peroxodiszulfát-ion (PDS, S₂O₈²⁻) fototolíziséen alapul. Gyakran az UV/H₂O₂ módszer alternatívájának tekintik, ugyanis ahhoz hasonló mértékben növeli az átalakulás sebességét és a mineralizációs hatékonyságot. A PS sók jó víz oldhatóságuk, illetve alacsony szállítási és tárolási költségük miatt is kiváló választásnak bizonyultak.

A PDS és PMS, a H₂O₂-hoz hasonlóan önmagában is erős oxidálószer. A PDS standard redukciós potenciálja E⁰ = 2,01 V [25], míg a PMS-é 1,82V [25], azaz mindkettő meghaladja a H₂O₂-ét. A PMS PDS-hez képest nagyobb reaktivitása nagyrészt abból származnak, hogy a PDS-ben a peroxidkötés szimmetrikus töltéeloszlású, míg a PMS-ben aszimmetrikus (5. ábra).



5. ábra: Peroxomonoszulfát- (PMS, HSO₅⁻) és a peroxodiszulfát-ion (PDS, S₂O₈²⁻) szerkezete [11]

A UV-fény hatására a PS molekulában lévő peroxid (O–O) kötés felhasad és gyökök(ek) képződnek az alábbi egyenlet szerint:



A PMS aktiválása során vegyes gyökkészlet jön létre: a szulfát gyökion (SO₄^{•-}) mellett •OH is

keletkezik. Mindkét PS moláris abszorbanciájának értéke hasonló a H₂O₂-hoz: a PDS moláris abszorbanciája 254 nm-en 20-22 M⁻¹ cm⁻¹ [27], a PMS-é valamivel kisebb, 14 M⁻¹ cm⁻¹ [28]. Lényeges különbség azonban, hogy a SO₄^{•-} sokkal lassabban reagál a PDS-el,



mint a •OH a H₂O₂-vel (3), így nagyobb koncentrációban alkalmazható anélkül, hogy a kiindulási vegyület gyökfogó hatást fejtene ki a rendszerben. A SO₄^{•-} redoxpotenciája (E₀=2,6 V) a •OH-höz hasonló értékű, élettartama (32 μs) viszont a •OH -éhez (0,02 μs) képest jóval hosszabb [15]. A szerves vegyületekkel elsősorban elektrontranszferreakciókban reagál, és sokkal kevésbé hajlamos H-absztrakcióval reagálni, mint a •OH [26]. Szelektivitása nagyobb, mint a •OH-é, reaktivitása viszont közel azonos vele; számos szerves vegyülettel a •OH-höz hasonló sebességi állandóval reagál el [26]. Bár a PDS fotolízise során SO₄^{•-} képződik, több publikáció is feltételezi, hogy mellette •OH is képződik kisebb koncentrációban, elsősorban a SO₄^{•-} lassú hidrolízis eredményeként.



A SO₄^{•-} reakciója a OH⁻-nal szintén •OH képződését eredményezi,



ez a folyamat azonban inkább csak pH 9 felett válik jelentőssé [26].

A PDS és PMS aktiválása nem csak fotolízissel történhet. Igen gyakran átmenetifém-ionok, bizonyos szerves vegyületek (kinonok) jelenlétében, valamint elektrokémiai eljárások és heterogén fotolízis során redukcióval történik a gyökképződés. Bioszénrel való kombinációja során, annak felületén is átalakulhat a PMS és a PDS is [30]. Az aktiválás módja és a reakciókörülmények függvényében különböző gyökök és gyökionok jönnek létre, igen gyakran a •OH és SO₄^{•-} mellett szingulett oxigén (¹O₂) is képződik [26].

2.2.4. A KrCl* excimer lámpa alkalmazása a vízkezelésben

A Web of Science alkalmazását használva a keresőbe a „water treatment” „222nm” és „KrCl” keresőszavakat írva 2020-tól összesen 8 cikket találtunk, ezt megelőzően csak a fényforrásra vonatkozó 1-1 cikk jelent meg. A „water treatment” helyett a „disinfection” kifejezésre keresve rá, már 14 cikket találtunk. A 222 nm helyett „254 nm”-t, azaz a kisnyomású higanygőzlámpa emissziós fényének hullámhosszúságát és „water treatment”-t használva keresőszóként 164 találatunk volt. Az adatok jól tükrözik, hogy míg a kisnyomású

higanygőzlámpa vízkezelésben való alkalmazására vonatkozóan meglehetősen sok publikáció született az elmúlt 5 évben, addig a 222 nm-en sugárzó KrCl* excimer lámpával kapcsolatban csak az elmúlt években jelent meg néhány, mivel a fényforrás kereskedelmi forgalomba kerülése a 2019-es Covid járványhoz köthető. Vízkezelésben való alkalmazhatóságára vonatkozóan csak néhány publikáció érhető el még.

A 254 és 222 nm-es fény egyaránt kiváló germicid hatással bír [23]. Két szempontból azonban lényeges különbség van a 254 és 222 nm-es fény közt. Az egyik, hogy az emberi bőrszövetekre, és az emberi szemre is a 222 nm-es fény kevésbé káros, mint a 254 nm-es fény. Travers és mtsai [31] a bőrre kifejtett károsító hatást összehasonlítva azt egyértelműen kisebbnek találták KrCl* excimer lámpa esetén, viszont a gyógyulási folyamatok is lassabbak voltak. Ezt azzal értelmezték, hogy a 222 nm-es fotonok, nagyobb energiájuk miatt hatékonyabbak bizonyos, jelentős biológia hatással bíró vegyületekben (pl. peptidek, DNA) lévő kötések felbontásában. Hasonló eredményhez jutottak az *E. Coli* baktérium inaktiválásának és javító mechanizmusainak vizsgálata során. A 222 nm-es fény összetett hatása miatt sokkal erőteljesebb roncsolást végzett a baktériumokban, mint a 254 nm-es, így azok a besugárzó fény megszüntetése után nem voltak képesek regenerálódni, a 254 nm-es fénnel való kezeléssel ellentétben [32]. Tsenter és mtsai. 282 nm-en sugárzó XrBr* excimer lámpával [33], míg Shin és mtsai [34] 280 nm-en sugárzó LED-del kombinálva a 222 nm-es sugárzást szinergizmust tapasztaltak a fertőtlenítés hatékonyságára vonatkozóan.

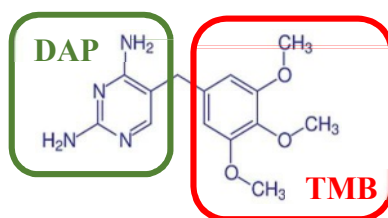
A szervetlen ionok többségének, bizonyos szerves vegyületeknek és egyes oxidálószernek a moláris abszorbanája a hullámhosszúság csökkenésével nő. A 222 nm-re vonatkozó moláris abszorbania gyakran meghaladja a 254 nm-re vonatkozót, így az KrCl* excimer lámpa hatékonyabb lehet a fotolízisben és a gyökgenerálásban is, mint a higanygőzlámpa [35], [36], [37], [38], [39]. Bai és mtsai a H₂O₂, PDS, monoklór-amin (NH₄Cl) és hipoklorit-ion (NaClO), mint oxidálószer esetén vizsgálták és hasonlították össze a 254 nm-es és 222 nm-es fény hatékonyságát. A nagyobb hatékonyságot a H₂O₂ esetén a nagyobb moláris abszorbania, NH₄Cl és NaOCl esetén a nagyobb moláris abszorbania mellett a hullámhosszúság csökkenésével megnövekedett kvantumhasznosítási tényező érték, a PDS esetén pedig a két tényező együttesen eredményezte [35]. Szykh és mtsai [36] [UV/PDS és UV/H₂O₂ módszert vizsgálva szintén az UV/PDS esetén tapasztaltak nagyobb hatékonyságot és gyökképződési sebesség növekedést. A KrCl* és a higanygőzlámpa összehasonlítása során a H₂O₂ és NO₃⁻ fotolízise esetén a •OH koncentráció KrCl*/NO₃⁻ módszernél 13-szor, míg KrCl*/H₂O₂ módszernél 9-szer nagyobb volt [40]. Hasonló megállapítást tettek Zhao és mtsai

is halogénezett fenolok UV/H₂O₂ kezelése során [37]. A vízkezelésben problémát okozó, nehezen eltávolítható trikórecetsav UV fotolízisét vizsgálva, a nagyobb moláris abszorbanciának köszönhetően szintén hatékonyabbnak bizonyult a 222 nm-es sugárzás [39]. Liu és mtsai karbamazepin és N-nitrozodimetilamin UV/H₂O₂ eljárással való bontása során a nagyobb hatékonyságot nem csak a nagyobb gyökképződési sebességgel, hanem a szerves célvegyületek nagyobb moláris abszorbanciájával és hatékonyabb közvetlen UV fotolízisével értelmezték. Mindkét célvegyületnek nem csak a moláris abszorbanciája, hanem az UV fotolízisére vonatkozó kvantumhasznosítási értéke is jelentősen nagyobb volt a 222 nm-es fényvel besugárzott oldatban. Ugyanakkor arra is rávilágítottak, hogy a célvegyület és az oxidálószer közti kompetíció a fotonokért különböző mértékben befolyásolja az eljárások hatékonyságát 222 és 254 nm-es fény esetén. Nem csak oxidációs, hanem redukciós eljárás során is vizsgálták a KrCl* fényforrás alkalmazhatóságát. A szulfíton (SO₃²⁻) UV fotolízise során képződő hidratált elektron alkalmas egyes vegyületek, többek közt a perklorátion redukálására. Azonban ebben az esetben a kisnyomású higanygőzlámpa által kibocsátott 254 nm-es fény bizonyult a hatékonyabbnak [38].

2.2.5. A Trimetoprim eltávolítása UV/H₂O₂ és UV/PDS eljárásokkal

A munkánk során modellvegyületként választott trimetoprim (TRIM) széles skálájú, bakteriosztatikus hatású antibiotikum, mely gátolja a bakteriális dihidrofolát-reduktáz (DHFR) képződését, ezáltal akadályozza a bakteriális DNS szintézisét és a baktériumok szaporodását [41]. Gyakran szulfonamidokkal kombinálva használják, azok antibakteriális hatásának fokozására. A trimetoprim–szulfametoxazol kombinációját 1968-ban vezették be, elsősorban húgyúti és légúti fertőzések kezelésére [41]. Elterjedt használatának és nehéz biodegradálhatóságának következtében a TRIM-ot számos esetben detektálták felszíni vizekben és talajvízben. A kínai Gyöngy folyóban 605 µg dm⁻³ [42], míg a vietnámi tavak iszapjában 734,61 ppm, a tavak vizében 1,04 ppm TRIM koncentrációt mértek [43]. Gyakran előfordul a kommunális szennyvízben, talajvízben is. Egy malajziai kórház szennyvizében 6,65 µg dm⁻³ volt a TRIM átlag koncentrációja [44], [45].

A TRIM (6. ábra) egy metilénhíddal összekötött pirimidin-2,4-diamin (DAP) és egy 1,2,3-trimetoxibenzol gyűrűből (TMBz) áll.



6. ábra: Trimetoprim szerkezeti képlete [44]

Az UV fotolízis és a biológiai kezelés nem hatékony az átalakításában [46], eltávolítására így gyakran alkalmaznak nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokat. Az AOP kezelések közül jó hatékonyságúnak bizonyult az ózonos kezelés, de ebben az esetben olyan termékek képződnek, melyek az ózonnal már nem reagálnak, viszont biológiai aktivitásukat megtartják [46]. Az UV fény mellett 185 nm-es VUV fotonokat kibocsátó fényforrást használva a víz VUV fotolíziséből képződő $\bullet\text{OH}$ már hatékonyan bontja a TRIM-et és a belőle képződő termékeket is [47]. Hasonlóképpen, az UV/ H_2O_2 módszer is a $\bullet\text{OH}$ képződése miatt hatékony [46]. A $\bullet\text{OH}$ -kel való reakció vizsgálata során Luo és mtsai. megállapították, hogy a TMBz molekularészlet $\bullet\text{OH}$ -kel $8,12 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, míg a DAP csoport $1,64 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sebességi együtthatóval reagál. A szingulett oxigénnel ($^1\text{O}_2$) elsősorban a N-atomot tartalmazó DAP molekularészlet reagál, $3,0 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sebességi együtthatóval [48]. A TRIM UV/PDS módszerrel való eltávolítása során a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ TRIM-mel való reakciója többnyire az aminocsoporttal való reakciót eredményezi [26]. A $\bullet\text{OH}$ -kel való reakciójának sebességi állandója ($6,02 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) közel kétszerese a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -nal való reakciójára vonatkozó értéknek ($3,88 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [48].

A TRIM átalakulását UV/klór eljárás során vizsgálva Wu és munkatársai [49], azt találták, hogy a klórtartalmú gyökök ($\text{Cl}^\bullet$, $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ és $\text{ClO}^\bullet$) is hatékonyan reagálnak vele. A TRIM és $\text{ClO}^\bullet$ közötti reakció sebességi állandója ($2,10 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) megközelíti a $\bullet\text{OH}$ -kel való reakció sebességi állandójának értékét [49]. Érdeemes megemlíteni, hogy a szerves anyagok átalakulása során szinte mindig képződik karbonát gyökion ($\text{CO}_3^{\bullet-}$), amely viszonylag nagy sebességi állandóval reagál a TRIM-mel ($1,3 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [50].

2.2.6. Mátrix hatás

A vízben levő szerves és szervetlen komponensek különböző módon befolyásolhatják a gyökkészletet, ezen keresztül pedig a szennyező anyagok átalakulási sebességét és a módszer hatékonyságát. A mátrix komponensei elnyelve a fotonokat, egyfajta belső filterként és a gyökökkel reagálva gyökfogóként is viselkedhetnek, jelentősen csökkentve az eljárás hatékonyságát [51], [26], [18]. A mátrix komponensek UV fotolízise során képződő gyökök,

gyökionok, vagy a primer gyökökkel ($\bullet\text{OH}$ és $\text{SO}_4^{\bullet-}$) való reakcióikban képződő ún. másodlagos gyökök egyaránt reagálhatnak a szerves célvegyülettel. Bizonyos anyagok fotoérzékenyítőként is viselkedhetnek, ezáltal növelve a szerves vegyületek átalakulási sebességét, bár ennek kiemelt jelentősége inkább a természetes vizek felszínén UV-A sugárzás hatására lejátszódó folyamatokban van [52]. Mivel a $\bullet\text{OH}$ és $\text{SO}_4^{\bullet-}$ is a legtöbb szerves vegyülettel reagál, a szerves anyagot is tartalmazó mátrix erős negatív hatást eredményezhet az ilyen gyökök képződésén alapuló eljárásoknál a célvegyület és mátrix szerves komponensei közt a gyökökért kialakuló kompetíció miatt.

A vízben található szervesetlen mátrix komponensei közt a legnagyobb koncentrációban előfordulól a kloridion (Cl^-), a hidrogénkarbonát/karbonátion ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$), valamint a nitrátion (NO_3^-). A halogenidionok hatására minden AOP esetén érdemes figyelmet fordítani, az esetlegesen keletkező halogéntartalmú gyökök és a reakcióik során létrejövő, sokszor toxikus halogén tartalmú termékek miatt [26]. A szervesetlen ionok, a primer gyökökkel való reakciók miatt megváltoztatják a gyökkészletet és hozzájárulnak a kezelendő víz $\bullet\text{OH}$ vagy $\text{SO}_4^{\bullet-}$ igényének növeléséhez [18], [36]. A szennyvízben a legnagyobb koncentrációban általában Cl^- és a $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ található meg. A Cl^- $\bullet\text{OH}$ -kel történő reakciója során $\text{ClOH}^{\bullet-}$ keletkezik:



További reakciókban $\text{Cl}^\bullet$ képződik, mely Cl^- -nal diklórgyök anionná ($\text{Cl}_2^{\bullet-}$) alakulhat.



Az ezt követő reakciók azonban gyakran visszatermelik a $\bullet\text{OH}$ -öt [26]



A Cl^- a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -nal is reakcióba lép; a $\bullet\text{OH}$ -kel való reakcióhoz hasonlóan $\text{Cl}^\bullet$ keletkezik, mely a PDS-sel reagálva visszatermeli a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -t [11].



A Cl^- hatása meglehetősen összetett. Gyökfogó hatása mellett visszatermelődhetnek a primer gyökök ($\bullet\text{OH}$ vagy $\text{SO}_4^{\bullet-}$), illetve a képződő klórtartalmú gyökök elreagálhatnak a szerves vegyületekkel, a keletkező klórozott melléktermékek pedig növelhetik a kezeltoldat toxicitását [11].

A $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ is gyökfogóként viselkedik viszont gyökfogó kapacitásuk kisebb a Cl^- -énál. A $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ és $\bullet\text{OH}$, valamint $\text{SO}_4^{\bullet-}$ reakciója során $\text{CO}_3^{\bullet-}$ képződik, amelyegy

kis reaktivitású, szelektív gyök.



Ugyanakkor a $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ képes a PS ionok aktiválására is, így részben pozitív hatása is lehet [60], [61]. Ha a vízben $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ és Cl^- egyaránt jelen van, akkor összetett reakciók játszódnak le a belőlük képződő gyökök és gyökionok közt is, jelentősen befolyásolva a gyökkészletet [54].

3. Célkitűzés

Dolgozatom elkészítése során a Szegedi Tudományegyetemen Molekuláris és Analitikai Kémiai Tanszékén működő, vízkezeléssel foglalkozó kutatócsoport munkájába kapcsolódtam be. A csoport korábbi munkái során már foglalkozott UV/perszulfát eljárásokkal, elsősorban kisnyomású higanygőzlámpát használva fényforrásként. Az általam használt 222 nm-en sugárzó excimer lámpával kapcsolatban még nem voltak a csoporton belül tapasztalatok. Munkám során célul tűztük ki a hasonló geometriai paraméterekkel és azonos elektromos teljesítménnyel rendelkező 222 nm-en sugárzó excimer lámpa és a 254 nm-en sugárzó kisnyomású Hg-gőz lámpa, mint fényforrás hatékonyságának összehasonlítását UV/H₂O₂ és UV/PDS eljárás során.

Első lépésben a fényforrások fotonfluxusának meghatározását tűztük ki célként, melyhez megfelelő módszert kellett találnunk a szakirodalomban. Célom volt az oxidálószeres fotolízisének vizsgálata és összehasonlítása 254 és 222nm-es fénnel megvilágított oldatokban, ezáltal pedig a gyökgenerálás hatékonyságának az összehasonlítása. Mindkét oxidálószer esetén célom volt a biológiailag kezelt kommunális szennyvíz, mint mátrix és az abban található szerves ionok hatásának vizsgálata az oxidálószeres átalakulásának sebességére, hogy a valósághoz közelebbi körülmények közt is megvizsgálhassam az adott eljárások hatékonyságát. Mivel fotolízisen alapulnak az általam használt eljárások, minden esetben fontosnak tartottuk az oxidálószeres, a szerves célvegyület és az egyes mátrix komponensek 222 és 254 nm-en való elnyelésének összehasonlítását, az egyes komponensek közt a fotonokért való versengés mértékére megismerése miatt.

Az általam vizsgált eljárások elsősorban biológiailag nem lebontható szerves vegyületek eltávolítására alkalmazzák. Modellvegyületnek egy antibiotikum hatóanyagot, a trimetoprimot választottuk, mely $\bullet\text{OH}$ és $\text{SO}_4^{\bullet-}$ gyökökkel egyaránt elreagál, azonban biológiailag nem lebontható, perzisztens, a felszíni vizekben gyakran előforduló környezeti szennyező. Vizsgáltuk az oxidálószeres, azaz a H₂O₂ és PDS koncentrációjának hatásást $5,0 \times 10^{-5}$ M kiindulási koncentrációjú TRIM bomlásának hatékonyságára, kitérve a szerves ionok és a mátrix hatásának vizsgálatára is. Ebben az esetben a mineralizáció hatékonysága szempontjából is szerettem volna összehasonlítani a két módszert és a két fényforrást is.

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált anyagok

A kísérletek során használt vegyszereket a 2. táblázat tartalmazza. Az oldatokat Millipore Milli-Q Direct 8/16 típusú készülékkel előállított ultratisztaságú Milli-Q vízzel (fajlagos vezetőképessége $<13,2 \mu\text{S cm}^{-1}$) készítettem. A mérések során felhasznált biológiailag tisztított kommunális szennyvíz a Szegedi Vízműtől származott, a szennyvíz vízanalitikai paramétereit a 3. táblázat tartalmazza. A kísérletekben szintetikus szennyvizet is alkalmaztam, amely NaCl és NaHCO_3 vizes oldata volt, melyben a Cl^- és HCO_3^- koncentrációja megegyezett a kezelt szennyvízben lévő koncentrációjukkal.

2. táblázat: A kísérletek során felhasznált anyagok, tisztaságuk és gyártójuk

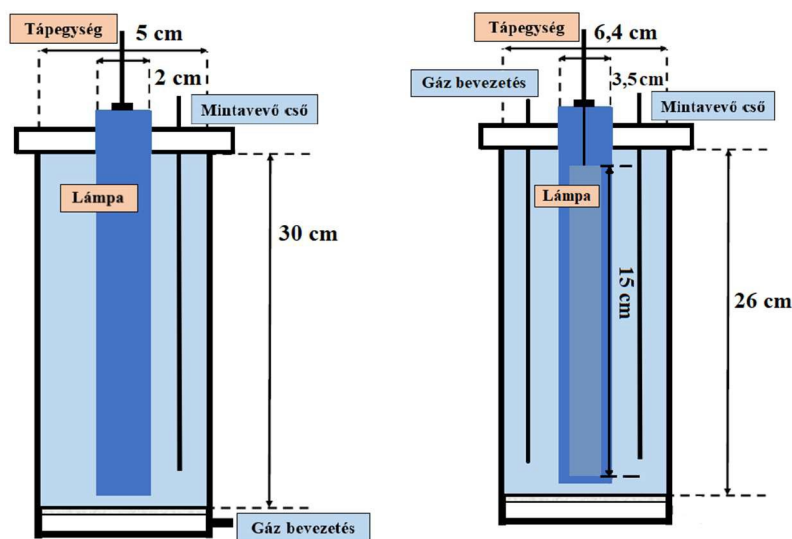
Felhasznált anyag	Tisztaság	Gyártó
Trimetoprim	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich
Nátrium-peroxodiszulfát	$\geq 99\%$	VWR
Oxigén	4.5 (99,995%)	Messer Hungarogáz
Oxigén	5.5	Messer Hungarogáz
Nitrogén	4.5 (99,995%)	Messer Hungarogáz
Levegő	ipari	Messer Hungarogáz
Metanol	HPLC minőség	VWR
Hangyasav	HPLC minőség	VWR
Foszforsav	85%	VWR
Nátrium-klorid	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich
Nátrium-hidrogénkarbonát	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich
Nátrium-tioszulfát	$\geq 98\%$	Alfa Aesar
Hidrogén-peroxid	30%	VWR
Kataláz	$\geq 99\%$	VWR
Uridin	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich
Ecetsav	$\geq 99\%$	VWR
Salétromsav	75%	VWR
Etanol	96%	VWR
Kénsav	99%	VWR
Réz(II)-szulfát	$\geq 99\%$	Merck
Neokuproin	$\geq 98\%$	Molar
Timol	$\geq 99\%$	VWR
Timolkék	ACS Reag., Ph. Eur.	VWR
Zselatin	Ph. Eur.	VWR
Vas(II)-szulfát-heptahidrát	$\geq 96\%$	VWR
K-oxalát-monohidrát	99%	VWR
Fenantrolin	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich

2. táblázat: A kísérletek során felhasznált biológiailag tisztított kommunális szennyvíz vízanalitikai paramétereit

Vízanalitikai paraméter	érték
pH	7,8
Vezetőképesség ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	1258
KOI (mg dm^{-3})	24,4
$\text{NH}_4 - \text{N}$ (mg dm^{-3})	<0,4
$\text{HCO}_3^- - \text{C}$ (mg dm^{-3})	103,4
$\text{NO}_3^- - \text{N}$ (mg dm^{-3})	3,37
Cl^- (mg dm^{-3})	120
TOC ($\text{mg}^{\text{C}} \text{dm}^{-3}$)	9

4.2. Kísérleti berendezés

A kísérletek során kétféle fényforrást alkalmaztam. Az egyik a LightTech gyártmányú GCL307T5L típusú 254 nm-en sugárzó kisnyomású Hg-gőz lámpa, amely elektromos teljesítménye 15 W, UV teljesítménye 4,3 W volt. A lámpatest kvarcból készült, ezzel együtt a lámpa hossza 30,7 cm, átmérője pedig 2,05 cm. A másik fényforrás az UV CAN Sanitize által forgalmazott 222 nm-en sugárzó Helios Far UV excimer lámpa. Ennek elektromos teljesítménye szintén 15 W, az UV intenzitása $3000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, a lámpa átmérője 1,90 cm, hossza 16 cm [62]. A lámpatest nagy tisztaságú kvarcüvegből készült, amely átengedi a 222 nm-es fotonokat. A lámpát egy 35 mm külső átmérőjű kvarcbúra vette körül, mely átengedi a 222 nm-es fényt.



7. ábra: A mérések során használt 254 nm-en és 222 nm-en sugárzó UV-lámpához tartozó reaktorok felépítése és geometriai paramétereik

A kísérleteket a két különböző fényforráshoz tartozó külön reaktorokban végeztem, amelyek felépítése és geometriai paraméterei láthatók a 7. ábrán. Mindkét lámpa a búrájával együtt merült a kezelendő vízbe és a henger alakú reaktor középpontjában helyezkedett el. A reaktorok tervezésénél ügyeltünk arra, hogy azonos oldatréteget világítsunk be, melynek vastagsága mindkét reaktornál 1,5 cm volt. Mindig 450 ml oldatot kezeltem, melyet a mérés megkezdése előtt 15 percen keresztül átbuborékolattam levegővel, majd a mérés közben is folyamatosan. A mérés indítása előtt adagoltam a szükséges mennyiségű H_2O_2 -ot vagy PDS-t, majd pár másodperc kevertetés után a lámpa bekapcsolásával indult a mérés. A mintavétel a mintatevő csövön keresztül, fecskendő segítségével történt. A mintavételezés során vett mintákban a maradék PDS-t és H_2O_2 -ot a mintához adott, Na-tioszulfát, illetve kataláz oldattal bontottam el. A Na-tioszulfát és kataláz oldat térfogata elhanyagolható volt a minta térfogatához képest, koncentrációjukat az adott méréssorozatban használt kiindulási PDS és H_2O_2 koncentrációkhoz igazítottuk.

4.3. Alkalmazott analitikai módszerek

A lámpák fotonfluxusa, vagyis a reaktortérbe egységnyi idő alatt érkező fotonok mennyiségét mindkét esetben kémiai aktinometriával határoztuk meg. A 254 nm-en sugárzó lámpánál vas-oxalát aktinometriát [63] használtunk. A módszer alapja a Fe(III) -oxalát UV fotolízise, melynek hatására Fe(II) képződik. A Fe(II) képződési sebességéből számolható a fotonfluxus. A Fe(II) koncentrációját o-fenantrolin hozzáadása után, a képződő sárga színű Fe(II) -trifenantrolin komplex spektrofotometriás meghatározásából számoltuk ki. A mérés során a kevertetett reaktorba 0,2 M-os $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -oldatot, 1,2 M-os K-oxalát oldatot, illetve Milli-Q vizet adtunk. A fényforrás bekapcsolása után 20 másodpercenként vettünk mintát a reaktorból. A levett mintát hozzáadtuk a 0,2 m/m%-os o-fenantrolin oldatot, Na-acetát puffert és Milli-Q-t tartalmazó oldathoz. A képződő Fe(II) -trifenantrolin komplex abszorbanciáját Agilent 8453 típusú spektrofotométerrel, 510 nm-en mértük. A mért abszorbanciát az idő függvényében ábrázolva, a pontpárookra illesztett egyenes meredekségéből az alábbi egyenlet alapján számolható a fotonfluxus:

$$I = \frac{m \times V_1 \times V_2}{V_3 \times \varepsilon \times \varphi \times l} \quad (20)$$

ahol az m az abszorbancia – idő pontpárookra illesztett egyenes meredeksége, V_1 a besugárzott oldat térfogata (dm^3 -ben), a V_2 a fenantrolint tartalmazó lombik térfogata (cm^3 -ben), a V_3 a besugárzott oldatból levett minta térfogata (cm^3 -ben), ε pedig a vas(II)-trifenantrolin moláris abszorbanciája 510 nm-en mérve ($10787 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), φ pedig a Fe(II) képződésének

kvantumhasznosítási tényezője (1,25), l pedig a spektrofotometriás mérésnél használt küvetta hossza (cm).

A vas-oxalát aktinometria 222 nm-en már nem használható, így a KrCl^* excimer lámpánál uridin aktinometriát alkalmaztunk [64]. Az uridin fotolízise során annak átalakulási sebességéből (260 nm-en mért abszorbancia csökkenésből) számolható a fotonfluxus. A reaktorba $2,0 \times 10^{-4}$ M uridin oldatot kezeltünk, biztosítva a fotonok teljes elnyelődését. Az egyes minták abszorbanciáját spektrofotométerrel mértük, és az idő függvényében ábrázoltuk a mért értékeket. Az uridin UV fotolízisének sebessége és bomlásának kvantumhasznosítási tényezője (0,034) ismeretében kiszámolható a foton fluxus.

Az elkészített trimetoprim törzsoldat koncentrációjának ellenőrzéséhez és a kezelt minták, valamint a mátrix abszorpciós spektrumának felvételéhez Agilent 8453 típusú diódasoros spektrofotométert használtam.

A H_2O_2 koncentráció mérése kolorimetriás teszttel történt mely a $1,0 \times 10^{-6}$ – $1,2 \times 10^{-4}$ M mérési tartományban használható [65]. A reaktorból levett H_2O_2 -tartalmú mintához (szükség esetén hígítás után) réz(II)-szulfátot, illetve neokuproint adtunk. A H_2O_2 és réz(II)-ionok reakciójában képződő Cu(I) a neokuproinnal sárgaszínű réz(I) komplexet képez, melynek koncentrációját 454 nm-en spektrofotometriás méréssel ($\varepsilon = 9080 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) határozzuk meg. A mért abszorbancia értékből kalibrációs egyenes segítségével tudjuk a H_2O_2 koncentrációt számolni.

A kezelt minta komponenseinek elválasztásához és a TRIM koncentrációjának meghatározásához diódasoros UV detektorral ellátott Rigol L-3120 típusú folyadékkromatográfot (HPLC) használtam. A komponensek elválasztása a Kinetex 5u ECO C18 100 A típusú kolonnán történt 8:92 térfogat arányú metanol:0,1%-os hangyasav eluens alkalmazásával, $1,0 \text{ cm}^3 \text{ perc}^{-1}$ eluens áramlási sebesség mellett. A TRIM retenciós ideje 6,0 perc volt, koncentrációjának meghatározása a $1,0 \times 10^{-5}$ – $1,0 \times 10^{-4}$ M koncentráció tartományban felvett kalibrációs egyenes alapján történt.

A minták teljes szerves széntartalmának a meghatározása az Analytik Jena Multi N/C 3100 típusú készülékkel történt. A teljes szerves széntartalmat (TOC) a teljes széntartalom (TC) és a szervetlen széntartalom (IC) különbségéből kapjuk meg. Aszervetlen széntartalom (HCO_3^- és CO_3^{2-} tartalomból eredő szén koncentráció) mérése során a mintához foszforsavat adunk. A teljes széntartalom meghatározása során a minta magas hőmérsékleten történő termokatalitikus oxidációja történik meg. Mindkét esetben a készülék a képződő CO_2 mennyiségét méri infravörös spektrofotometriával.

A minták klórozott szervesanyag-tartalmának (AOX) meghatározásához Analytik Jena Multi X 2500 AOX készüléket használtam. A mintaelőkészítése során 5v/v% 17 g dm⁻³ NaNO₃-oldatot adtam a mintákhoz, majd az APU-2 mintaelőkészítő segítségével aktív szénen adszorbeált szerves halogénvegyületeket a felfűtött kemencében ég el. Az elégetett termék HCl-tartalmának meghatározása a készülékben AgCl csapadék képződésén alapuló coulometriás végpontjelzésű titrálással történik.

A PDS bomlásának nyomon követésére a SO₄²⁻ koncentrációjának meghatározásával történt. Ehhez Shimadzu Prominence LC-20CE típusú ionkromatográfot, valamint Shodex NI-424 5U kolonnát és 2,3 mM-os trisz-(hidroximetil)-aminometánt és 2,5 mM-os ftálsavat tartalmazó eluent (1,0 cm³ perc⁻¹ áramlási sebesség) használtam. A detektálás vezetőképesség mérő detektorral történt.

4.4. Kinetikai modellezés

A PDS és a H₂O₂ UV fotolízisére vonatkozó kvantumhasznosítási tényező számolásához kinetikai modellezést használtam. A kinetikai modellek elkészítéséhez a COPASI (v.4.40.278) nevű, elsősorban biokémiai rendszerek szimulációjára készített programot használtuk. A modellek felállításakor a szakirodalomból ismert reakciókat, és azok reakciósebességi együtthatóit használtuk. A fotolízis sebességét az alábbi egyenlet alapján számolta a program:

$$k = \frac{\Phi \times \varphi \times A_{\text{elnyelt fény}}}{c} \quad (21)$$

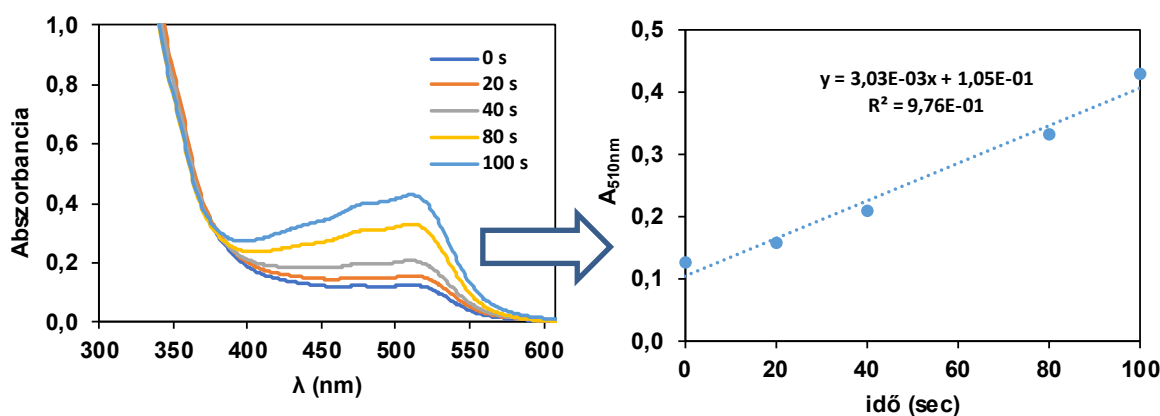
Ahol Φ : a fotokémiai reakció kvantumhasznosítási tényezője; φ az adott hullámhosszra vonatkozó fotonok fluxusa (mol_{foton} s⁻¹ dm⁻³), $A_{\text{elnyelt fény}}$ az adott hullámhosszúságú fotonok abszorbanciája (figyelembe véve a reaktor geometriai paramétereit, az oxidálószeres adott hullámhosszúságra vonatkozóan meghatározott moláris abszorbanciáit); c az adott hullámhosszúságú fényt elnyelő vegyület koncentrációja. A modellgörbe illesztése a kísérleti adatokra az alábbi megfontolások alapján történt:

- a sebességi állandók esetén a szakirodalmi értékeket használtam, attól csak a NIST adatbázisban megtalálható értékek szórásának mértékéig, illetve amennyiben csak egy adatot találtunk, legfeljebb 20%-os eltérést engedtünk meg
- a fotokémiai reakciók esetén a reakció sebességi együtthatóját minden esetben illesztéssel határoztuk meg
- a fotonfluxust, valamint az oldott O₂, és a víz koncentrációját időben állandónak tekintettem
- a modellezés során a kinetikai mérésnél mért pH-t használtam

5. Eredmények és értékelésük

5.1. Aktinometria – a fényforrások fotonfluxusának meghatározása

A fényforrások és a fotokémiai reakciók hatékonyságának jellemzése miatt egyaránt elengedhetetlen a fotonfluxusok meghatározása. A 254 nm-en sugárzó kisnyomású higanygőzlámpa fotonfluxusát vas-oxalát aktinometriával határoztuk meg. Az eljárás során a fotokémiai reakcióban képződő vas(II)-ionok fenantrolinnal képzett komplexének elnyelését mértük 510 nm-en (8. ábra). Az abszorbancia változásból a kísérleti módszerek leírásánál ismertetett egyenlet (20) alapján számoltuk ki a 254 nm-es fotonok fluxusát. Ez az érték $4,39 \times 10^{-6} \text{ mol}_{\text{foton}} \text{ s}^{-1}$, azaz $9,75 \times 10^{-6} \text{ mol}_{\text{foton}} \text{ s}^{-1} \text{ dm}^{-3}$ volt.



8. ábra: Az aktinometriás mérés során képződött vas(II)-fenantrolin komplex elnyelési spektruma (a) és 510 nm-en mért abszorbanáciája (b) a 254 nm-es fénnnyel való besugárzás idejének függvényében

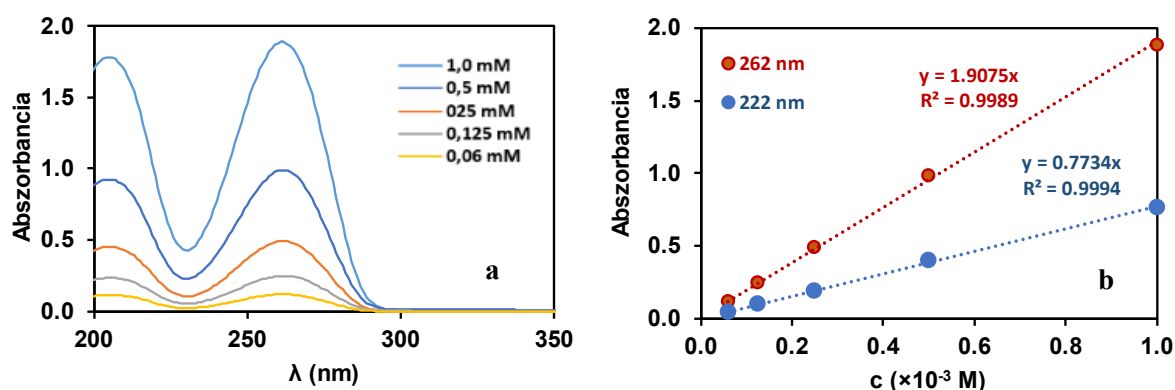
4. táblázat: A fényforrások aktinometriával mért és a gyártói adatok alapján számolt foton fluxusa

	hullámhosszúság (nm)	fotonfluxus $\text{mol}_{\text{foton}} \text{ s}^{-1}$)		
		uridin aktinometriával mért	Fe(II)-oxalát aktinometriával mért	UV teljesítmény (gyári adat) alapján számolt
LPM	254	-	$4,39 \times 10^{-6}$	$4,58 \times 10^{-6}$
KrCl* excimer	222	$5,18 \times 10^{-7}$	-	$5,33 \times 10^{-7}$

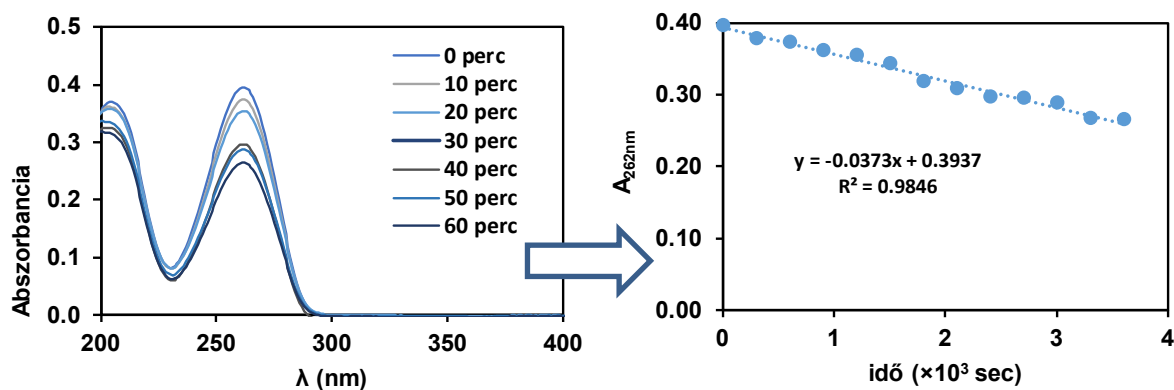
Mivel az LPM monokromatikus fényt bocsát ki, a lámpa forgalmazójának honlapján található névleges fénytelsítmény (4,3 W), a Planck egyenlet ($E_{\text{foton}} = h \cdot \nu$, ahol $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ (Planck állandó) és ν (s^{-1}) a foton frekvenciája) segítségével is kiszámíthattuk a fotonfluxust. Az így kapott fluxus ($5,49 \times 10^{-6} \text{ mol}_{\text{foton}} \text{ s}^{-1}$) valamivel nagyobb volt, de megközelítette a vas-oxalát aktinometriával mért eredményt (4. táblázat). A továbbiakban a

vas-oxalát aktinometriával kapott eredményt használtuk.

A 222 nm-en sugárzó lámpa fluxusának meghatározására a vas-oxalát aktinometria nem használható, így ebben az esetben az uridin aktinometriát használtunk, azaz az átalakulásának sebessége és szakirodalomból vett kvantumhasznosítási tényezőjének segítségével számoltuk a fotonfluxust [64]. A kiindulási uridin koncentráció ($2,0 \times 10^{-4}$ M) elegendően nagy volt a reaktorban a 222 nm-es fény közel teljes mértékű (97%-os) elnyeléséhez. Ennek kiszámolásához meghatároztuk az uridin moláris abszorbanciáját 222 nm-en a Lambert-Beer törvény alapján, értéke $3867 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ volt (9. ábra). Az uridin átalakulásának sebességét a 262 nm-en mért abszorbancia csökkenésből határoztuk meg (10. ábra) [64], értéke $5,18 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{foton}} \text{ s}^{-1}$ azaz $1,15 \times 10^{-6} \text{ mol}_{\text{foton}} \text{ s}^{-1} \text{ dm}^{-3}$ volt. A lámpa forgalmazójának honlapján található névleges fényteljesítmény ($3000 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$) és a lámpa felületének (95 cm^2) adataiból is kiszámítottuk a fotonfluxust, mivel az excimer lámpa (kvázi)monokromatikus fényforrásnak számít. Az így kapott fluxus ($5,33 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{foton}} \text{ s}^{-1}$) jó egyezést mutatott az uridin aktinometria eredményével (4. táblázat).



9. ábra: Az uridin oldatok spektrumai (a) és a 222, valamint 262 nm-re vonatkozó abszorbanciák értékei a koncentráció függvényében (b)



10. ábra: A $2,0 \times 10^{-4}$ M uridin oldat spektrumai a 222 nm-esfényvel való besugárzás során (a) és az abszorbancia változása 262 nm-en a besugárzás idejének függvényében (b)

Az eredményeink alapján azonos elektromos teljesítmény mellett így a kisnyomású higanygőzlámpa 254 nm-es fotonjainak fluxusa több mint hétszerese az excimer lámpa 222 nm-es fotonjai fluxusának (4. táblázat). Az elektromos teljesítmény és az UV teljesítmény (az UV fotonok formájában kibocsátott teljesítmény), valamint az ezek alapján számolt hatékonyság és a fotonfluxus értékek összefoglalva a 4. és az 5. táblázatban láthatók. Az eredmények egyértelműen azt mutatják, hogy az excimer lámpa kis hatékonysággal (2%) alakítja át az elektromos energiát fénné. Ugyanakkor az általunk használt KrCl* excimer lámpától elvárt elméleti hatékonyság a szakirodalom alapján akár 30% is lehet (az elektromos teljesítménnyel nő), azaz megközelítheti a higanygőzlámpára vonatkozó értéket.

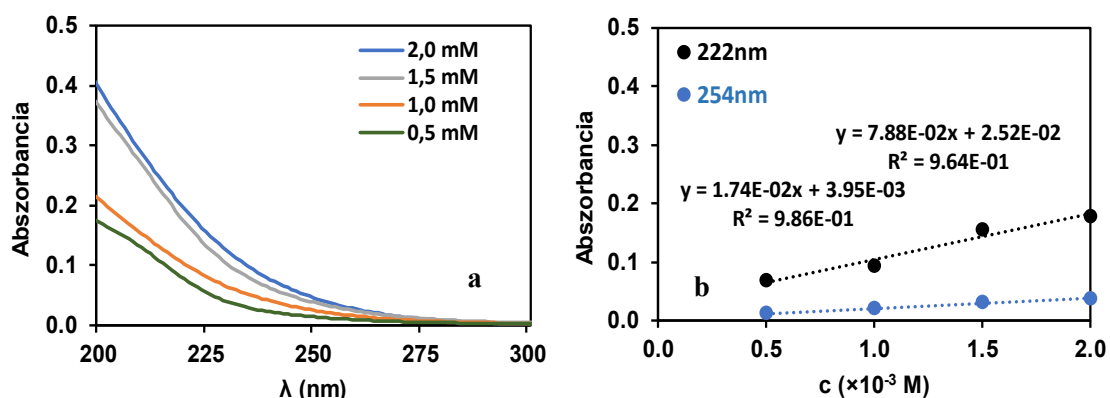
5. táblázat: A fényforrások teljesítményei és hatékonysága ($\text{hatékonyság \%} = P_{UV}/P_{elektromos} \times 100$)

	hullámhosszúság (nm)	elektromos teljesítmény $P_{elektromos}$ (W)	UV teljesítmény P_{UV} (W)	hatékonyság (%)
LPM	254	15	4,3	28
KrCl excimer	222	15	0,29	2

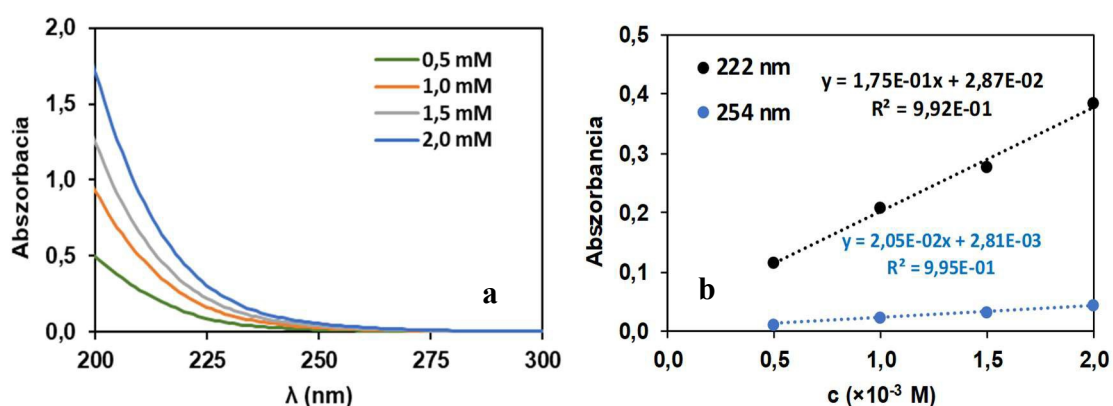
5.2. A H₂O₂ és a PDS moláris abszorbanciájának és fotolízisük kvantumhasznosítási tényezőjének meghatározása

A H₂O₂ és a PDS moláris abszorbanciája a hullámhosszúság csökkenésével jelentősen növekszik (11. és 12. ábra). A koncentráció függvényében ábrázolt, adott hullámhosszúsághoz tartozó abszorbancia értékekre illesztett egyenesek meredekségéből a Lamber-Beer törvénynek megfelelően meghatározható a moláris abszorbancia (11. és 12. ábra). Az így kapott értékek a H₂O₂-ra vonatkozóan 254 nm-es hullámhosszúság esetében $17 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, illetve 222 nm hullámhosszúságnál $79 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ voltak, jó egyezést mutatva a szakirodalomban található adatokkal (21, illetve $89 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [40]).

A PDS moláris abszorbanciáját a H₂O₂-dal azonos módon határoztuk meg. A kapott érték 254 nm-re vonatkozóan ($21 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) nem különbözik jelentősen a H₂O₂ moláris abszorbanciájától ($17 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), de 222 nm-re vonatkozóan a H₂O₂-hoz ($79 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) képest számottevően nagyobb értéket ($175 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) kaptunk (12. ábra). Mindez összhangban van Szykhes mtsai eredményével [36].



11. *ábra*: A H_2O_2 oldatok abszorpciós spektrumai (a), és a 222 és 254 nm- en mért abszorbanca a koncentráció függvényében ($l=1,0$ cm) (b)



12. *ábra*: A PDS oldatok abszorpciós spektrumai (a), és a 222 és 254 nm-en mért abszorbanca a koncentráció függvényében ($l=1,0$ cm) (b)

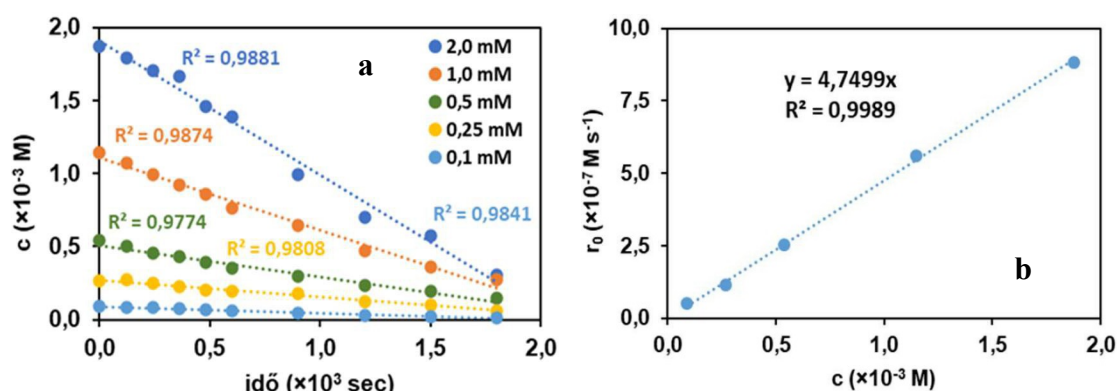
További mérések során a H_2O_2 fotolízisének a koncentráció függését vizsgáltam $0,1 - 2,0 \times 10^{-3}$ M tartományban, mindkét hullámhosszúságú fény esetén. A reaktor tervezésnél ügyeltünk arra, hogy mindkét reaktorban azonos rétegvastagságú (1,5 cm) oldatok legyenek besugározva, illetve mindkét esetben azonos térfogatú (500 ml) oldatokat kezeltünk. A bomlászörbék, azaz a koncentráció - besugárzási idő pontpárok kezdeti szakaszára illesztett egyenesek meredekségéből számoltuk a kezdeti átalakulási sebességet (r_0) (13. és 14. *ábra*).

A kiindulási H_2O_2 koncentráció növelésével lineárisan nő a bomlás sebessége (13b. és 14b. *ábra*). A különböző kiindulási koncentrációkhoz tartozó abszorbanca számoláshoz a H_2O_2 254, illetve 222 nm-re vonatkozó korábban meghatározott (11. *ábra*) moláris abszorbanciájának értékét ($17 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ és $79 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), és a reaktorban besugárzott oldat rétegvastagságát (1,5 cm) használtam fel. A fényforrások fotonfluxusa, a kezelt oldat térfogata és a besugárzott oldatrétgre kiszámolt abszorbanca segítségével

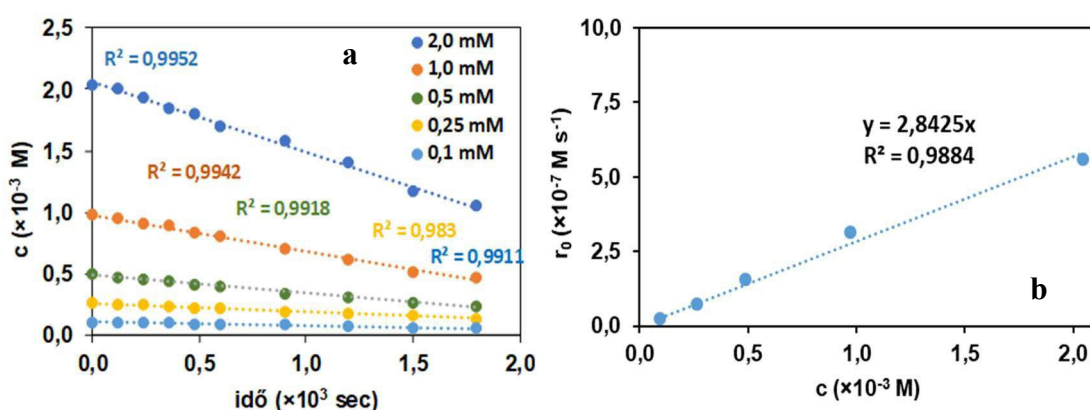
kiszámoltam a kiindulási H_2O_2 oldat által elnyelt fajlagos (térfogat egységre jutó) fotonfluxust ($\phi^{\text{V}}_{\text{abs}}$). A H_2O_2 bomlására vonatkozó látszólagos kvantumhasznosítási tényező értéket az elnyelt fajlagos fotonfluxus és a kezdeti átalakulási sebesség hányadosaként számoltam:

$$\Phi^{\text{app}}(-\text{H}_2\text{O}_2) = r_0 / \phi^{\text{V}}_{\text{abs}} \quad (22)$$

A kapott adatokat a 6. táblázatban foglaltam össze. A H_2O_2 átalakulására vonatkozó látszólagos kvantumhasznosítási tényező értékek mindkét hullámhosszágnál megközelítik a szakirodalomban található értéke ($\Phi^{\text{app}}(-\text{H}_2\text{O}_2) = 1,1$ [18], [56]).



13. ábra: A H_2O_2 bomlászörbéi különböző kiindulási koncentrációknál (a), és a belölük számolt kezdeti átalakulási sebességek (b) 254 nm-fénnyel való besugárzás esetén



14. ábra: A H_2O_2 bomlászörbéi különböző kiindulási koncentrációknál (a), és a belölük számolt kezdeti átalakulási sebességek (b) 222 nm-fénnyel való besugárzás esetén

Azonos rétegvastagság és H_2O_2 koncentráció esetén a 222 nm-es fotonok nagyobb hányada abszorbeálódik a nagyobb moláris abszorbancia miatt. Azonban a H_2O_2 átalakulási sebessége a 254 nm-es fény esetén nagyobb, a lényegesen nagyobb

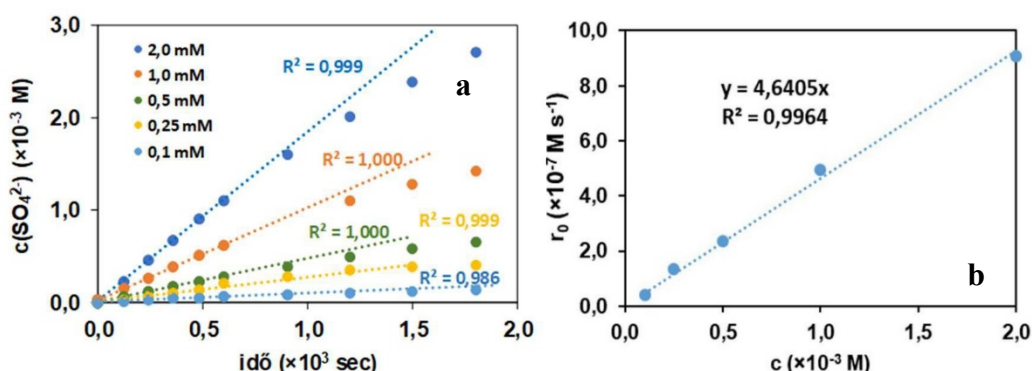
fotonfluxus miatt. A H_2O_2 bomlására vonatkozó kvantumhasznosítási tényező értékében azonban nincs jelentős különbség a két különböző hullámhosszúságú fotolízis során.

6. táblázat: A H_2O_2 kezdeti átalakulási sebessége, és a kísérleti adatokból számolt, a H_2O_2 átalakulására vonatkozó látszólagos kvantumhasznosítási tényező értékek

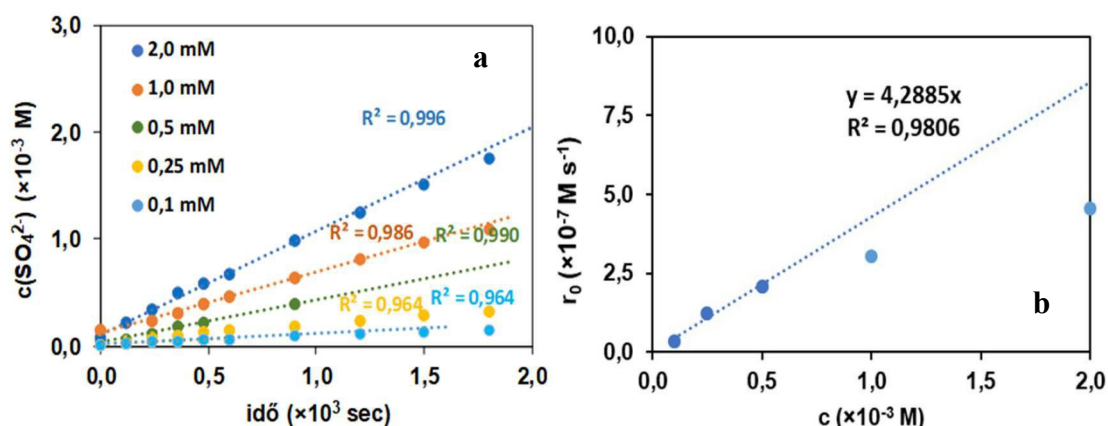
	254 nm ($\varphi_0 = 9,76 \times 10^{-6} \text{ mol}_{\text{foton}} \text{ s}^{-1}$)			222 nm ($\varphi_0 = 1,16 \times 10^{-6} \text{ mol}_{\text{foton}} \text{ s}^{-1}$)		
$c_0(\text{H}_2\text{O}_2)$ ($\times 10^{-3} \text{ M}$)	r_0 ($\times 10^{-7} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	I_{abs}/I_0	$\Phi^{\text{app}}(-\text{H}_2\text{O}_2)$	r_0 ($\times 10^{-7} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	I_{abs}/I_0	$\Phi^{\text{app}}(-\text{H}_2\text{O}_2)$
2,0	8,84	0,104	0,87	5,59	0,427	0,83
1,0	5,60	0,065	0,88	3,14	0,233	0,89
0,5	2,52	0,031	0,83	1,56	0,125	1,09
0,25	0,89	0,012	0,85	0,72	0,070	1,17
0,1	0,50	0,005	0,98	0,25	0,026	1,14

Ugyanezeket a méréseket és számolásokat elvégeztem PDS fotolízise során is (15. és 16. ábrák). Ebben az esetben nem közvetlenül a PDS bomlását követtük, hanem a belőle képződő SO_4^{2-} mérése történt ionkromatográfiával, feltételezve hogy a PDS fotolízise során egy PDS molekula átalakulása két SO_4^{2-} -t eredményez. Ebben az esetben a SO_4^{2-} képződési sebességéből számoltam a PDS bomlásának sebességét és fotolízisének kvantumhasznosítási tényezőjét az alábbi egyenlet alapján:

$$\Phi^{\text{app}}(-\text{PDS}) = 0,5 \times r_0^{\text{szulfátion}} / \varphi^{\text{V}}_{\text{abs}} \quad (23)$$



15. ábra: A PDS bomlás során képződő SO_4^{2-} koncentrációja az idő függvényében (a), illetve a PDS kezdeti átalakulási sebessége a kiindulási koncentráció függvényében (b) 254 nm-es fény esetén



16. ábra: A PDS bomlás során képződő SO_4^{2-} koncentrációja az idő (a), illetve a PDS kezdeti átalakulás sebessége a kiindulási koncentráció függvényében (b) 222 nm-es fény esetén

A 7. táblázat foglalja össze a PDS kezdeti átalakulási sebességeinek, valamint a 254, illetve 222 nm-re vonatkozó korábban meghatározott (12. ábra) PDS moláris abszorbancia értékek ($\epsilon_{254 \text{ nm}} = 21 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ és $\epsilon_{222 \text{ nm}} = 175 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) felhasználásával számolt látszólagos kvantumhasznosítási tényezők értékeit. 254 nm esetén a PDS kezdeti átalakulási sebessége a vizsgált koncentráció tartományon belül lineárisan nőtt a kiindulási koncentrációval. A PDS esetében jóval nagyobb a különbség a 254 és 222 nm-en mért abszorbanciák közt (közel kilencszeres a szorzó), mint a H_2O_2 esetén (ahol csak négyszeres). A 254 nm-es fotolízis során a legnagyobb kiindulási koncentráció (2,0 mM) esetén is csak 14%-át nyeli el a PDS oldat. A nagyobb moláris abszorbancia miatt a 222 nm-es fény esetén ez az érték már 69%. Utóbbi esetében a kezdeti sebesség csak 0,5 mM-ig növekszik lineárisan a kiindulási koncentrációval, majd telítésbe hajlik. Ez arra utal, hogy nagyobb PDS koncentrációnál a fotolízis mellett egyéb, valószínűleg a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ reakcióihoz köthető folyamatok is jelentősen befolyásolják a PDS átalakulását. A PDS kezdeti átalakulási sebességei közt a 254 és 222 nm-es fotolízis esetén 0,5 mM kiindulási koncentrációig nincs jelentős különbség, azaz a nagyobb moláris abszorbancia képes kompenzálni a kisebb fotonfluxusból származó hátrányt (15. és 16. ábra).

A PDS fotolízisére vonatkozó kezdeti sebességeket, valamint a számolt látszólagos bruttó kvantumhasznosítási tényezők értékeit 7. táblázatban foglaltam össze. Mindkét hullámhosszúság esetén a PDS átalakulására vonatkozó látszólagos bruttó kvantumhasznosítási értékek a szakirodalomban található 0,7-hez közeli értékek [26].

7. táblázat A PDS kezdeti átalakulási sebessége, és a kísérleti adatokból számolt, a PDS átalakulására vonatkozó látszólagos kvantumhasznosítási tényező értékek

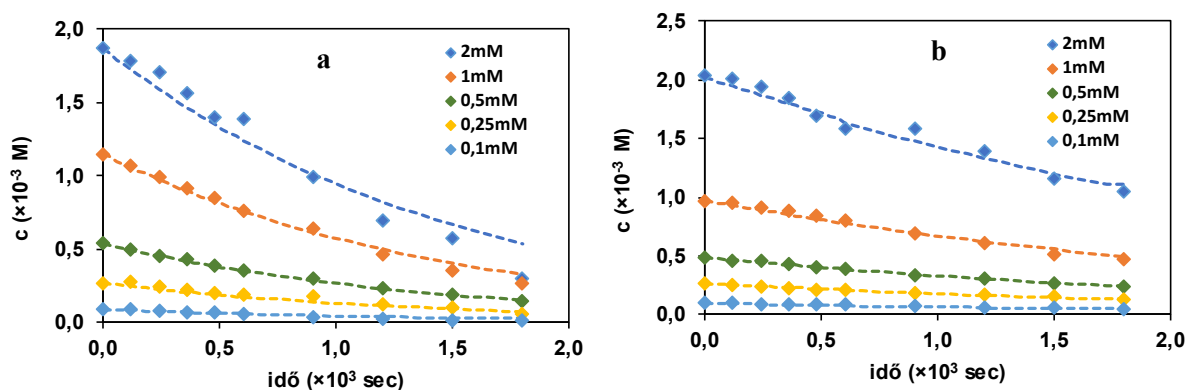
	254 nm ($\varphi_0 = 9,76 \times 10^{-6} \text{ mol}_{\text{foton}} \text{ s}^{-1}$)			222 nm ($\varphi_0 = 1,16 \times 10^{-6} \text{ mol}_{\text{foton}} \text{ s}^{-1}$)		
c₀(PDS) ($\times 10^{-3} \text{ M}$)	r₀ ($\times 10^{-7} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	I_{abs}/I₀	Φ^{app}(-PDS)	r₀ ($\times 10^{-7} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	I_{abs}/I₀	Φ^{app}(-PDS)
2,0	9,09	0,135	0,69	4,56	0,689	0,58
1,0	4,96	0,070	0,73	3,05	0,442	0,60
0,5	2,35	0,036	0,67	2,09	0,253	0,72
0,25	1,34	0,018	0,77	1,22	0,136	0,78
0,1	0,42	0,007	0,60	0,36	0,057	0,55

A PDS és a H₂O₂ bomlása során lejátszódó folyamatok megismerése és a fotolízisükre vonatkozó primer kvantumhasznosítási tényező értékének kiszámolásához kinetikai modellt készítettünk, a 8. és 9. táblázatban látható reakciók és azok sebességi állandóinak felhasználásával. A H₂O₂ fotolízisére vonatkozó modell esetén a kutatócsoporton belül a víz UV/VUV fotolízisére készített modellezésből indultunk ki, illetve azt alakítottam át [66]. A PDS UV fotolízisének annak 254 nm-es UV fotolízisére vonatkozó modell módosításával dolgoztam [66]. A kinetikai modell alapján a program által illesztett bomlásgörbék és a mért adatok kapcsolatát mutatja a 17. és 18. ábra.

8. táblázat: A H₂O₂ UV fotolízisének kinetikai modellezésénél használt reakciók és sebességi állandók ($\varphi_{254\text{nm}} = 1,06 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{foton}} \text{ s}^{-1} \text{ L}^{-1}$; $\varphi_{222\text{nm}} = 1,15 \times 10^{-6} \text{ mol}_{\text{foton}} \text{ s}^{-1} \text{ L}^{-1}$; $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = (0,1 - 2,0) \times 10^{-3} \text{ M}$; $\epsilon_{254\text{nm}}^{\text{H}_2\text{O}_2} = 17 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\epsilon_{222\text{nm}}^{\text{H}_2\text{O}_2} = 79 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

	egyenlet	k_{irodalmi} (M⁻¹ s⁻¹ / s⁻¹)*	k_{modell} (M⁻¹ s⁻¹ / s⁻¹)
1	$\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{hv}_{172\text{nm}}} 2 \text{HO}^\bullet$	$\frac{\varphi \times \Phi^{\text{H}_2\text{O}_2} \times A_{\text{elnyelt fény}}^{\text{H}_2\text{O}_2}}{c_{\text{H}_2\text{O}_2}}$	
2	$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	pK _a =14	
3	$\text{HO}_2^\bullet \leftrightarrow \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+$	pK _a =4,8	
4	$\text{HO}^\bullet + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	(3,6 – 6,2)×10 ⁹	5,0×10 ⁹
5	$\text{HO}_2^\bullet + \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	9,7×10 ⁷	1,0×10 ⁸
6	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	(2,0 – 3,8)×10 ⁷	2,0×10 ⁷
7	$2 \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	(0,8 – 3,4)×10 ⁶	1,0×10 ⁶
8	$\text{HO}^\bullet + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2$	(0,7 – 1,0)×10 ¹⁰	1,0×10 ¹⁰

*NIST adatbázis <https://kinetics.nist.gov/solution/> és [66] alapján

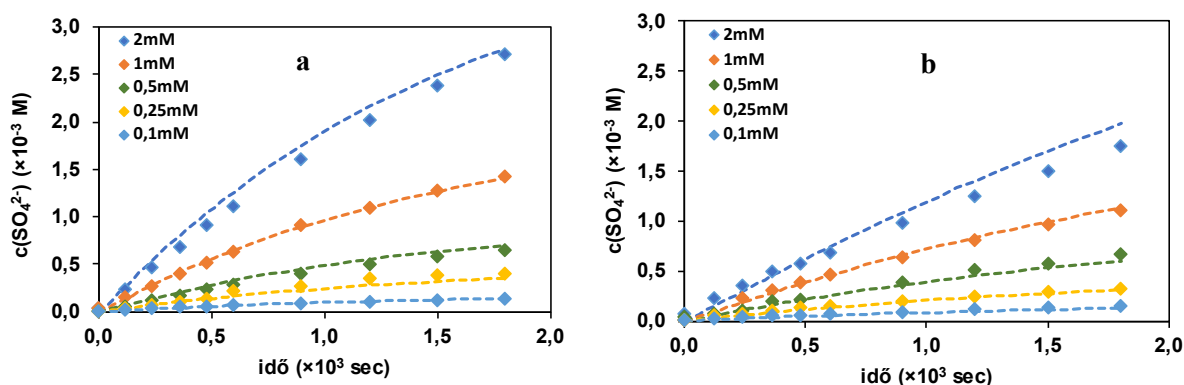


17. ábra: A H_2O_2 bomlásgörbéi 254 (a) és 222 nm-fotolízis (b) esetén, a folytonos vonal a kinetikai modellezés (illesztés) eredménye, a jelölők a kísérleti értékeket mutatják

9. táblázat: A PDS UV fotolízisének kinetikai modellezésénél használt reakciók és sebességi állandók ($\varphi_{254\text{nm}} = 1,06 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{foton}} \text{ s}^{-1} \text{ L}^{-1}$; $\varphi_{222\text{nm}} = 1,15 \times 10^{-6} \text{ mol}_{\text{foton}} \text{ s}^{-1} \text{ L}^{-1}$; $c_{\text{PDS}} = (0,1 - 2,0) \times 10^{-3} \text{ M}$; $\varepsilon_{254\text{nm}}^{\text{PDS}} = 21 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\varepsilon_{222\text{nm}}^{\text{PDS}} = 175 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

	egyenlet	Kiroadalmi ($\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1} / \text{s}^{-1}$)
1	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \xrightarrow{h\nu_{254\text{nm}}} 2 \text{SO}_4^{\bullet-}$	$\frac{\varphi_{254\text{nm}} \times \Phi_{254\text{nm}}^{\text{PDS}} \times A_{\text{elnyelt fény}}}{c^{\text{PDS}}}$
2	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{HO}^{\bullet} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{\bullet-} + \text{OH}^-$	$1,4 \times 10^7$
3	$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{\bullet-} + \text{SO}_4^{2-}$	$6,1 \times 10^5$
4	$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}^{\bullet} + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$< 6,0 \times 10^1$
5	$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HO}^{\bullet} + \text{SO}_4^{2-}$	$6,5 \times 10^7$
6	$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{HO}^{\bullet} \rightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 0,5 \text{ O}_2$	$1,0 \times 10^{10}$
7	$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^{\bullet} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$1,2 \times 10^7$
8	$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{HO}_2^{\bullet} \rightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{O}_2$	$3,5 \times 10^9$
9	$2 \text{SO}_4^{\bullet-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	$4,4 \times 10^8$
10	$\text{H}_2\text{O} + \text{S}_2\text{O}_8^{\bullet-} \rightarrow \text{SO}_4^{\bullet-} + \text{SO}_5^{\bullet-} + 2 \text{H}^+$	
11	$2 \text{SO}_5^{\bullet-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{O}_2$	$1,0 \times 10^8$

*NIST adatbázis <https://kinetics.nist.gov/solution/> alapján



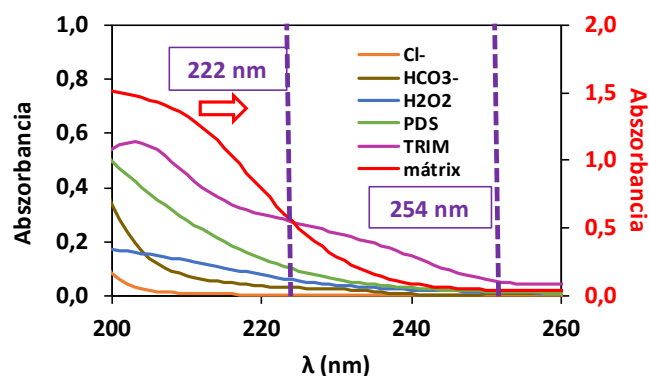
18. ábra: A PDS bomlása során képződő SO_4^{2-} koncentrációja az idő függvényében a PDS 254 (a) és 222 nm-es fotolízise (b) esetén, a folytonos vonal a kinetikai modellezés (illesztés) eredménye, a jelölők a kísérleti értékeket mutatják

A kinetikai modell alapján a program által az oxidálószeres bomlására számolt primer kvantumhasznosítási értékek ($\Phi^{\text{app}}(-\text{H}_2\text{O}_2)^{254\text{ nm}} = (\Phi^{\text{app}}(-\text{H}_2\text{O}_2)^{222\text{ nm}} = 1,3)$; $(\Phi^{\text{app}}(-\text{PDS})^{254\text{ nm}} = 0,75)$; $(\Phi^{\text{app}}(-\text{PDS})^{222\text{ nm}} = 0,67)$) jó egyezést mutattak az irodalmi értékekkel és a kezdeti sebességekből számolt értékekkel is (6 és 7. táblázat). A kinetikai modellezés alapján levonható másik következtetés, hogy a PDS átalakulása esetén figyelembe kell venni a $\bullet\text{OH}$ képződést is, annak ellenére, hogy a $\bullet\text{OH}$ koncentráció elhanyagolható a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ koncentráció mellett. Amennyiben csak az 1,3,9,10 és 11 reakciókat (9. táblázat) vesszük figyelembe, nem kapunk megfelelő illesztést. A kinetikai modellezés eredményei megerősítették azt is, hogy a H_2O_2 fotolízise során a $\bullet\text{OH}$ koncentrációt jelentősen csökkentheti a gyökök rekombinációja szerves anyag jelenléte nélkül. Ez a folyamat, vagyis a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ rekombináció kevésbé jelentős a PDS fotolízise során.

5.3. Szervetlen ionok és biológiailag kezelt kommunális szennyvíz hatása a H_2O_2 és PDS átalakulásának sebességére

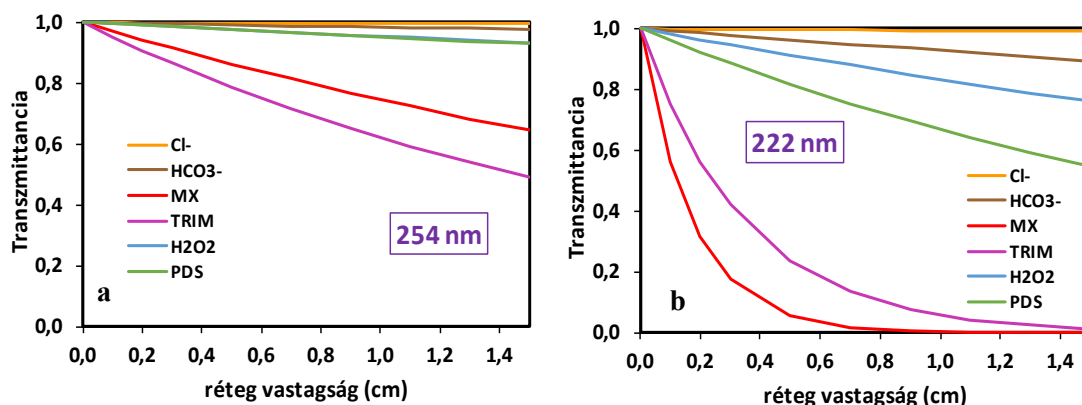
A H_2O_2 és a PDS bomlását, és ezen keresztül az alkalmazásukon alapuló módszerek hatékonyságát is befolyásolhatják a rendszerben jelen lévő egyéb komponensek, vagyis a mátrix hatást érdemes megvizsgálnunk. A mátrix szerves és szervetlen komponensei elreagálhatnak közvetlenül az oxidálószerrel (15), a belőle képződő gyökökkel (9,14,16-19), de versenghetnek a H_2O_2 -dal vagy a PDS-tal a fotonokért is. Munkám során biológiailag kezelt kommunális szennyvizet (3. táblázat) használtam mátrixként, mely elsősorban Cl^- (120 mg dm^{-3} , azaz $3,4 \times 10^{-3}\text{ M}$) és HCO_3^- (103 mg dm^{-3} azaz $8,6 \times 10^{-3}\text{ M}$) ionokat tartalmaz, valamint szerves komponenseket ($\text{TOC} = 9\text{ mg dm}^{-3}$). A továbbiakban a szervetlen ionoknak és a mátrixnak a hatását vizsgáltam a H_2O_2 és a PDS átalakulási sebességére, azok $5,0 \times 10^{-4}\text{ M}$ koncentrációjú oldataiban.

Először összehasonlítottam a mátrix és a szervetlen ionok abszorbanciáját a H_2O_2 és a PDS abszorbanciájával, ahogyan azt a 19. ábra mutatja. Jól látható, hogy míg 254 nm-en minden komponens elnyelése igen kicsi, azok 222 nm-en már összemérhetők lehetnek, vagy akár meg is haladhatják a H_2O_2 és PDS abszorbanciáját. Az egyes vegyületek abszorbanciái, koncentrációi, valamint a mátrix abszorbanciája ismeretében kiszámoltam, hogy a besugárzott oldat rétegvastagsága függvényében hogyan változik a transzmittancia értéke 222 és 254 nm-es fényel megvilágított oldatokban (20. ábra).



19. ábra: H_2O_2 és PDS, a mátrix komponensek ($l = 1,0$ cm-es kűvetta) és a mátrix, valamint a TRIM ($l = 0,2$ cm) abszorpciós spektrumai
 $(c(H_2O_2) = c(PDS) = 5,0 \times 10^{-4} \text{ M}; c(TRIM) = 5,0 \times 10^{-5} \text{ M}; c(Cl^-) = 3,4 \times 10^{-3} \text{ M}; c(HCO_3^-) = 8,6 \times 10^{-3} \text{ M})$

Az adatokat ábrázolva jól látható, hogy a 222 nm-es fény esetében már a későbbiekben célvegyületként használt TRIM is nagyon erősen verseng a fotonokért mindkét oxidálószerrel, illetve a mátrix már közel 0,5 cm-es rétegvastagságban gyakorlatilag elnyeli a besugárzó fény teljes mennyiségét. A 254 nm-es fény esetén nem ennyire erős a kompetíció.



20. ábra: H_2O_2 és PDS, a mátrix szervesetlen ionjai és a mátrix transzmittanciája az oldat rétegvastagságának függvényében 254 (a) és 222 nm-es fény (b) esetén
 $(c(H_2O_2) = c(PDS) = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}; c(TRIM) = 5,0 \times 10^{-5} \text{ M}; c(Cl^-) = 3,4 \times 10^{-3} \text{ M}; c(HCO_3^-) = 8,6 \times 10^{-3} \text{ M})$

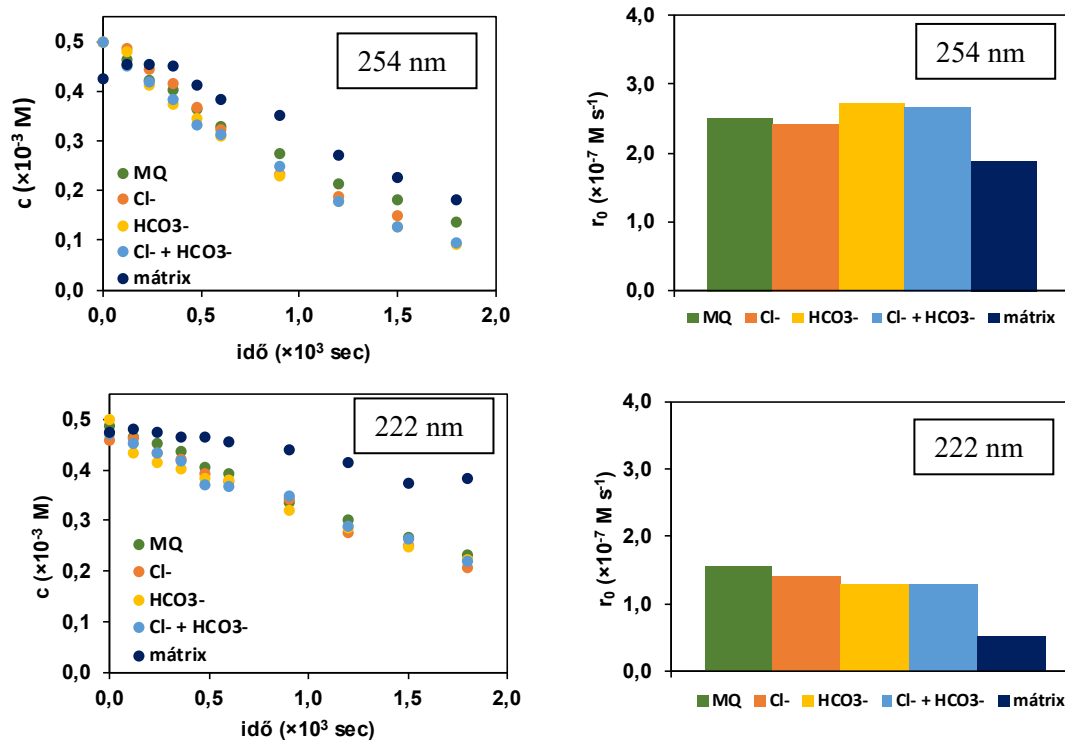
A továbbiakban vizsgáltam az egyes szervesetlen ionok, azaz a Cl^- , HCO_3^- , a kettő együttes jelenlétének, valamint a mátrixnak a hatását a H_2O_2 és a PDS átalakulási sebességére. Referenciaként a MQ vízben történő bomlást használtam. A H_2O_2 és PDS fotolízise során az oxidálószer átalakulásához a fotolízis mellett a képződő gyökökkel való reakciók is hozzájárulhatnak (8 és 9. táblázat), valamint azok rekombinációja visszatermelheti a kiindulási vegyületet. Ezeket a folyamatokat a szervesetlen ionok

befolyásolhatják a gyökökkel való reakciókon keresztül (9,14-19). Egy vegyület gyökfogó kapacitásának a vegyület koncentrációjának és a vegyületnek az adott gyökkel való reakciójának sebességi szorzatát nevezzük. Ez az érték megmutatja, hogy ha két reaktáns is jelen van a rendszerben, milyen mértékben tudnak egymással versengeni a gyökökkel való reakcióért. A koncentrációkat, sebességi állandókat és a számolt gyökfogó kapacitásokat a 10. táblázat tartalmazza. A Cl^- gyökfogó kapacitása $\bullet\text{OH}$ és $\text{SO}_4^{\bullet-}$ esetén is jelentősnek mondható, míg a HCO_3^- -é sokkal kisebb mértékű. A Cl^- és $\bullet\text{OH}$ reakcióját követő folyamatok viszont szerves anyag nélkül visszatermelhetik a $\bullet\text{OH}$ -öt (13). A 19-20. ábra alapján a szerves ionok közvetlen fotolízisére legfeljebb a HCO_3^- esetén, a 222 nm-es fénnel besugárzott oldatokban lehet számítani.

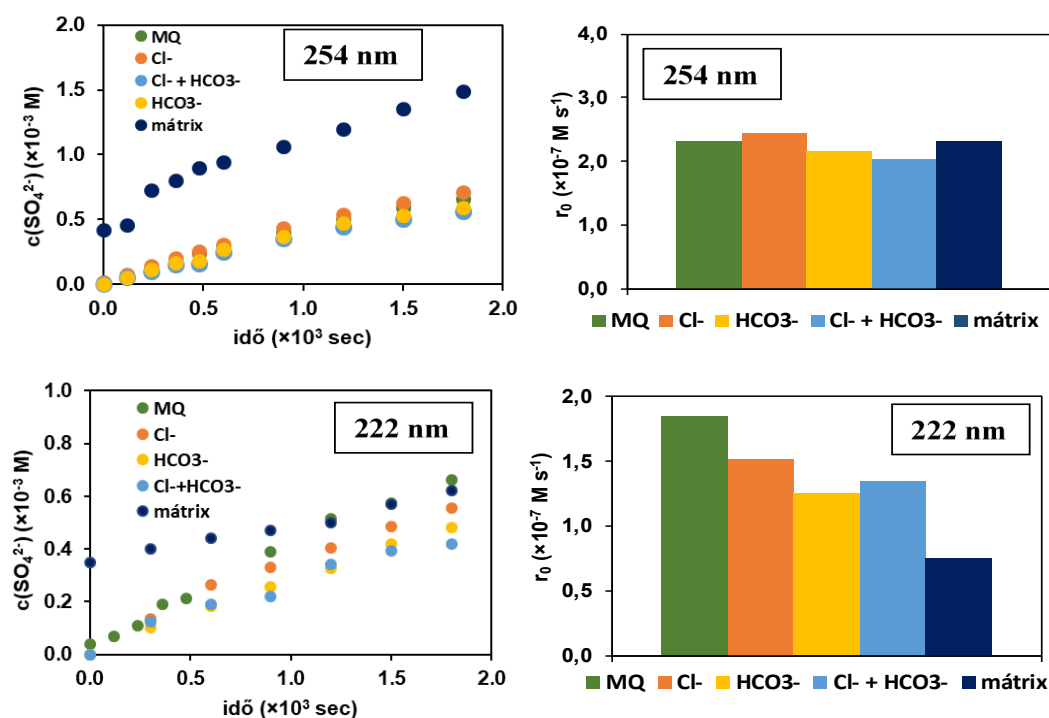
10. táblázat: Az egyes szerves ionok és a TRIM gyökfogó kapacitása

	c (M)	k($\bullet\text{OH}$)	k($\text{SO}_4^{\bullet-}$)	k($\bullet\text{OH}$) $\times$ c	k($\text{SO}_4^{\bullet-}$) $\times$ c
Cl^-	$3,4 \times 10^{-3}$	$4,3 \times 10^9$ [53]	$3,6 \times 10^8$ [56]	$1,46 \times 10^7$	$1,22 \times 10^6$
HCO_3^-	$8,6 \times 10^{-3}$	$8,6 \times 10^6$ [57]	$2,8 \times 10^6$ [59]	$7,4 \times 10^4$	$2,41 \times 10^4$
TRIM	$5,0 \times 10^{-5}$	$6,02 \times 10^9$ [48]	$3,88 \times 10^9$ [48]	$3,01 \times 10^5$	$1,94 \times 10^5$

A 254 nm-rel megvilágított oldatokban (21. ábra), sem a szerves ionok, sem amátrix nem változtatta meg jelentősen a H_2O_2 átalakulásának sebességét. A 19. és 20. ábra alapján a 254 nm-es fénnel besugárzott oldatban nem alakul ki erőteljes versengése fotonokért, tekintettel az egyes komponensek kis moláris abszorbanciáira. A mátrix enyhén csökkentette a hozzáadott H_2O_2 koncentrációt, majd a besugárzás kezdetén a H_2O_2 koncentrációja nőtt, és csak pár perc után kezdett csökkenni, ekkor az átalakulás sebessége valamivel kisebb volt, mint Milli-Q vízben (21. ábra). A mátrix szerves anyagot is tartalmaz, TOC értéke 9 mg dm^{-3} . A szerves vegyületek átalakulása szerves peroxilgyökök ($\text{ROO}^\bullet$) képződésén keresztül gyakran együtt jár $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ képződéssel, mely gyökök rekombinációja H_2O_2 -ot eredményez. Feltehetően a kezdeti H_2O_2 koncentráció növekedést ez okozta. 222 nm-es besugárzás esetén szintén elhanyagolható a szerves ionok hatása, viszont a mátrixhatás egyértelműen negatív, a H_2O_2 átalakulása kevesebb, mint felére csökken (21. ábra). A mátrix (elsősorban a benne lévő szerves komponensek miatt) egyfajta belső szűrőként viselkedik és erőteljesen verseng a fotonokért az oxidálószerrel (19. és 20. ábra), .



21. ábra: A szervetlen ionok és a mátrix hatása a H_2O_2 ($5,0 \times 10^{-4}$ M) bomlására és annak kezdeti sebességére (r_0)



22. ábra: A szervetlen ionok és a mátrix hatása a PDS ($5,0 \times 10^{-4}$ M) bomlására, illetve PDS bomlásának kezdeti sebességére (r_0)

PDS esetében 254 nm-es megvilágítás mellett sem a Cl^- sem a HCO_3^- nem befolyásolta az átalakulás sebességét (22. ábra). A szakirodalom szerint a HCO_3^- aktiválhatja a PDS bomlását [67], de ezt nem tapasztaltuk. Mátrix esetében a kezdeti SO_4^{2-} koncentráció a mátrixból származik, értéke átlagosan 3×10^{-4} M. Ebben az esetben az első 3 pontot elhanyagolva illesztettünk egyenest a PDS átalakulási sebességének meghatározására, az így kapott egyenes meredeksége nem tért el a Milli-Q vízben kapott adatokra illesztettétől, azaz a mátrix sem befolyásolja jelentősen a PDS átalakulási sebességét (22. ábra). A 222 nm-es excimer lámpánál a szervesetlen ionok, különösen a HCO_3^- enyhe hatását figyelhetjük meg (22. ábra). A 254 nm-es fényel ellentétben itt már a HCO_3^- -nak van fényelnyelése, bár nem számottevő (19-20. ábra). Ettől függetlenül nem zárható ki, hogy a 222 nm-es fény hatására képződő $\text{CO}_3^{\bullet-}$ befolyásolja a lejátszódó folyamatokat a PDS-tal vagy a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -nal való reakción keresztül. A H_2O_2 átalakulásánál tapasztaltakhoz hasonlóan, a mátrix nagyon erőteljesen csökkenti a PDS átalakulási sebességét, ami itt is egyértelműen a mátrix 222 nm-re vonatkozó abszorbanciájával és az emiatt a fotonokért kialakuló versengéssel értelmezhető.

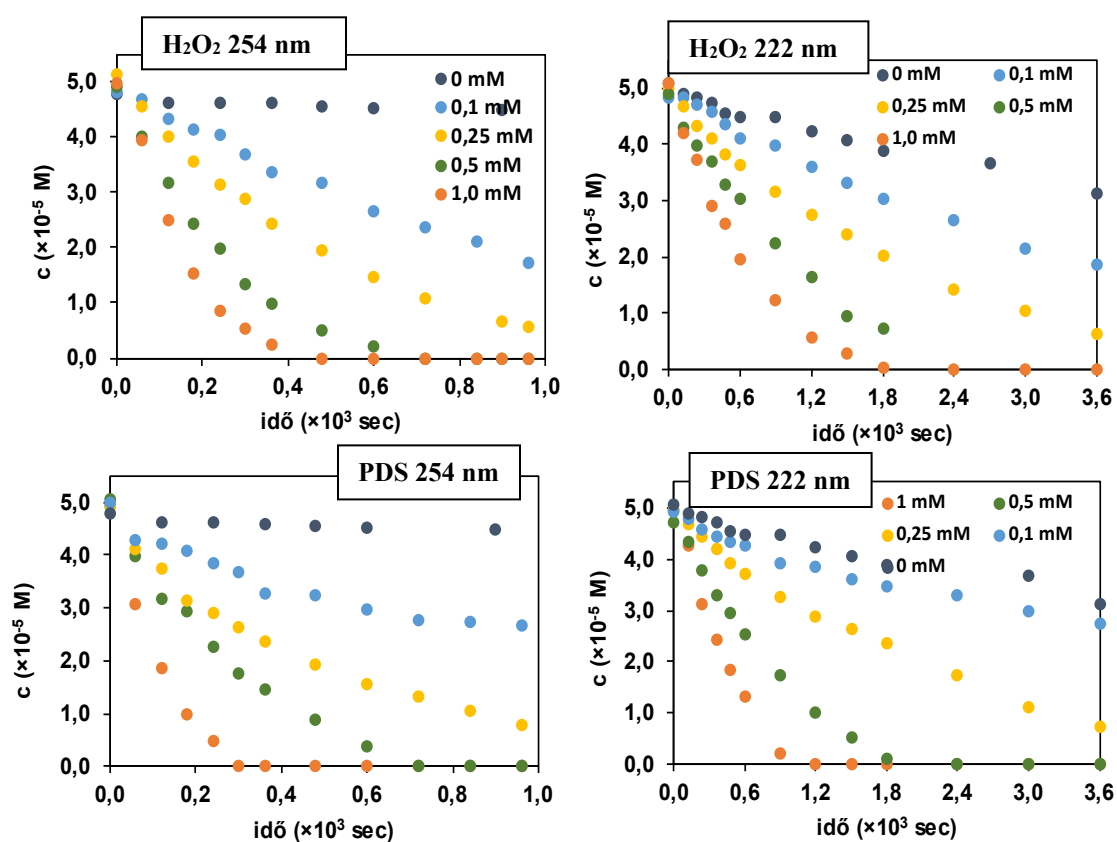
5.4. A trimetoprim átalakulása H_2O_2 és PDS jelenlétében

A H_2O_2 és a PDS bomlása után a TRIM ($5,0 \times 10^{-5}$ M) antibiotikum átalakulását vizsgáltam meg H_2O_2 és PDS jelenlétében 222 és 254 nm megvilágítás esetén. Az oxidálószer 0,1, 0,25, 0,5 és $1,0 \times 10^{-3}$ M koncentrációban használtam. A méréseim alapján a TRIM nem reagál közvetlenül sem a H_2O_2 -dal, sem a PDS-tal – 30 perc alatt nem változott a TRIM koncentrációja $1,0 \times 10^{-3}$ M H_2O_2 vagy PDS hatására megvilágítás nélkül. Az átalakulás 254 nm-es fény hatására sem megy végbe, 222 nm esetén viszont már lassú fotolízis figyelhető meg (23. ábra). Mindkét hullámhosszúsnál az oxidálószerek jelentősen megnövelik a TRIM átalakulási sebességét, koncentrációjukkal nő az átalakulás sebessége (23. ábra).

A H_2O_2 és PDS moláris abszorbanciája 254 nm-en (17 és $21 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) és 222 nm-en (79 és $175 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) is sokkal kisebb, mint a TRIM-é, amely 254 nm-en $4120 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 222 nm-en pedig annak közel hatszorosa, azaz $24\,950 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A TRIM moláris abszorbanciájának meghatározása ebben az esetben is a Lambert–Beer törvény alapján történt. A jelentős abszorbancia különbségek miatt mindkét hullámhosszúson a TRIM sikeresen versenyez a fotonokért a H_2O_2 -vel és a PDS-sel is. Ez a kompetíció különösen jól érvényesül 222 nm-nél, ahol $5,0 \times 10^{-5}$ M TRIM teljes mértékben képes elnyelni a besugárzó fény intenzitását a reaktorban, míg a PDS legfeljebb 40%-át (20. ábra). A 254 nm-es fény esetén a

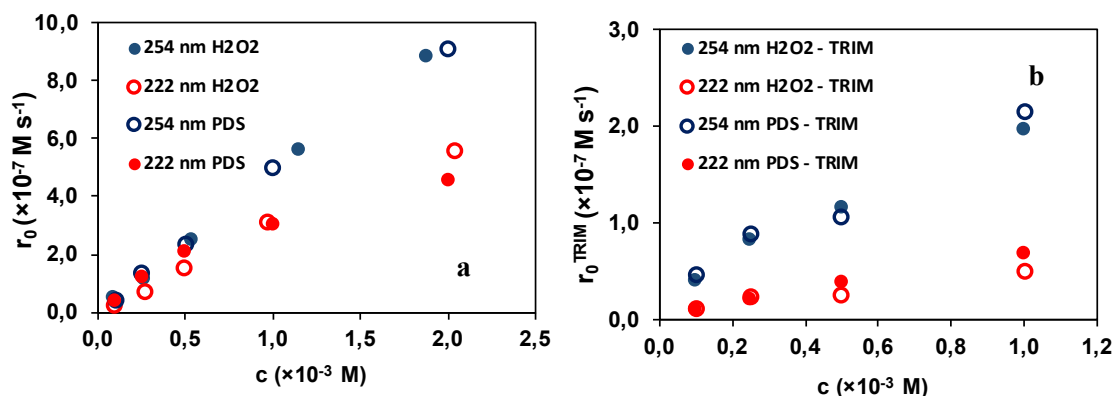
TRIM a fény 50%-át nyeli el, míg a PDS és H_2O_2 kevesebb, mint 10%-át (20. ábra).

A két fényforrás esetén az átalakulási sebességeket összevetve, a 222 nm-es lámpa esetében hasonló TRIM bomlási hatékonyságot csak hosszabb ideig tartó besugárzás eredményezett, jóval kisebb a bomlás sebessége, mint a 254 nm-es fény esetén (23. ábra). Amíg a 254 nm-es lámpánál $1,0 \times 10^{-3}$ M H_2O_2 koncentrációnál a TRIM 8 perc alatt teljesen átalakul, addig a 222 nm-es lámpánál ehhez 30 perc szükséges. Hasonló arányokat tapasztalunk a PDS esetén is. A kisebb hatékonyság elsősorban a 222 nm-es fény kisebb fotonfluxusa miatt van, ehhez hozzájárul a TRIM és az oxidálószer közti, a 222-nm-es fotonokért való versengés is (23. ábra).



23. ábra: H_2O_2 és PDS hatása a TRIM ($5,0 \times 10^{-5}$ M) átalakulására 254 és 222 nm-es fény esetén

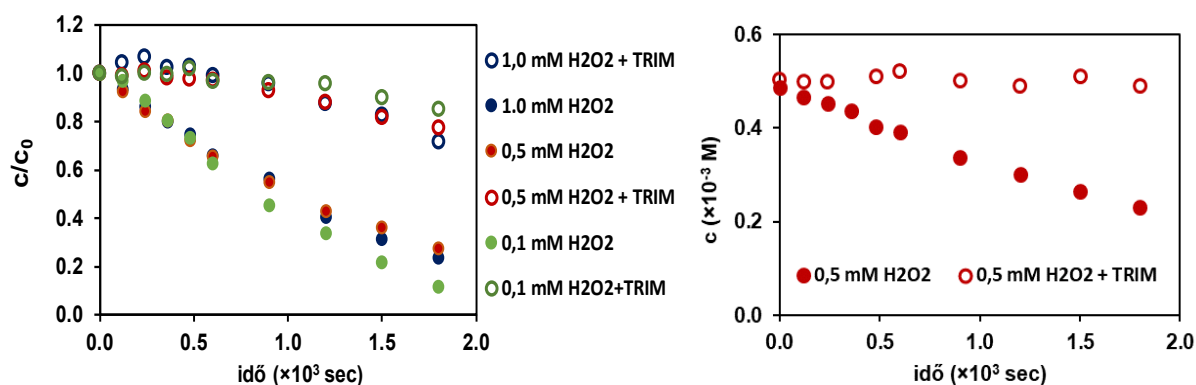
Az oxidálószer fotolízise és a TRIM átalakulási sebessége közt szoros kapcsolat van, hiszen az oxidálószer fotolízise során képződő gyökökkel való reakcióhoz rendelhető a TRIM átalakulása. A könnyebb összehasonlíthatóság kedvéért egy ábrán ábrázoltam a kezdeti H_2O_2 és PDS TRIM nélküli oldatban mért és a TRIM átalakulási sebességeit a H_2O_2 , illetve PDS kiindulási koncentrációja függvényében (24. ábra).



24. ábra: A PDS és H_2O_2 (a), valamint a TRIM (b) kezdeti átalakulási sebességei a kiindulási PDS és H_2O_2 koncentráció függvényében

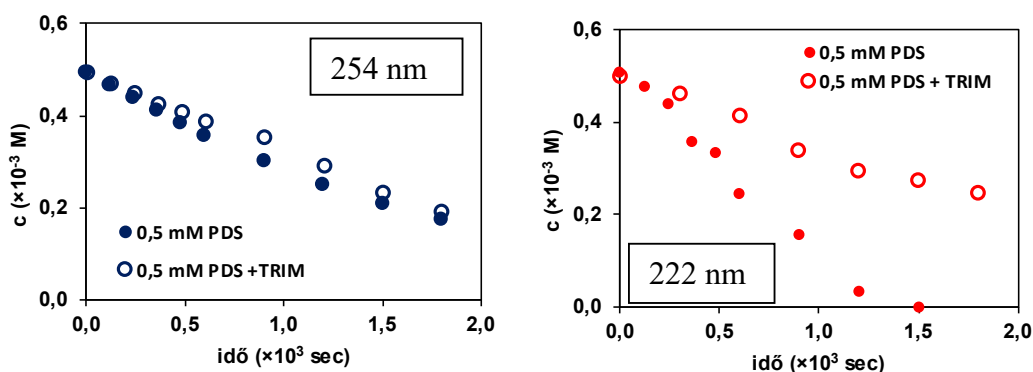
A PDS és H_2O_2 átalakulási sebességei közt egy adott hullámhosszúság esetén nincs különbség; még 222 nm-es fotolízisnél sem, annak ellenére, hogy itt már jelentősen eltér a moláris abszorbanciájuk. A TRIM átalakulási sebességei is hasonlóak azonos koncentrációjú H_2O_2 és PDS esetén egy adott hullámhosszúságnál. Ha összehasonlítjuk az oxidálószer fotolízisének és a TRIM átalakulási sebességének az arányát, akkor azt kapjuk, hogy 254 nm-en a TRIM átalakulási sebessége a H_2O_2 és a PDS átalakulási sebességének 20-35%-a, 222 nm-en pedig csak 10-15%-a. A különbség feltehetően a TRIM és az oxidálószer közötti, fotonokért való versengést tükrözi.

A TRIM jelenléte befolyásolhatja a H_2O_2 és a PDS átalakulását is (25 és 26. ábra), részben a fotonokért való versengés miatt (19 és 20. ábra), részben pedig a belőlük keletkező $\cdot OH$ -kel és $SO_4^{\cdot -}$ -nal reagálva a TRIM csökkentheti azok rekombinációjának és a H_2O_2 -vel, illetve PDS-tal való reakciójuknak (6) a lehetőségét is.



25. ábra: A TRIM ($5,0 \times 10^{-5} \text{ M}$) hatása a H_2O_2 koncentráció változására 254 nm-es (a) és 222 nm-es (b) fotolízis esetén

A TRIM jelenlétében a H_2O_2 koncentráció gyakorlatilag alig csökkent a 30 perces kezelés során (25. ábra). A szerves vegyületek gyökös átalakulását gyakran H_2O_2 képződése kíséri, ami maximumgörbe szerint változik a mineralizáció során és a szerves peroxilgyökök ($\text{ROO}^\bullet$) képződéséhez és $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ eliminációval való átalakulásához köthető. Vagyis a gyökös átalakulás során részben visszatermelődik a H_2O_2 . Ebben az esetben is ez okozhatja azt, hogy a H_2O_2 koncentráció csak lassan csökken a TRIM jelenlétében, míg TRIM nélkül intenzíven csökken a besugárzás ideje alatt mindkét hullámhosszúság esetén.



26. ábra: A TRIM ($5,0 \times 10^{-5}$ M) hatása a PDS ($5,0 \times 10^{-4}$ M) koncentráció változására 254 és 222 nm-es fény esetén

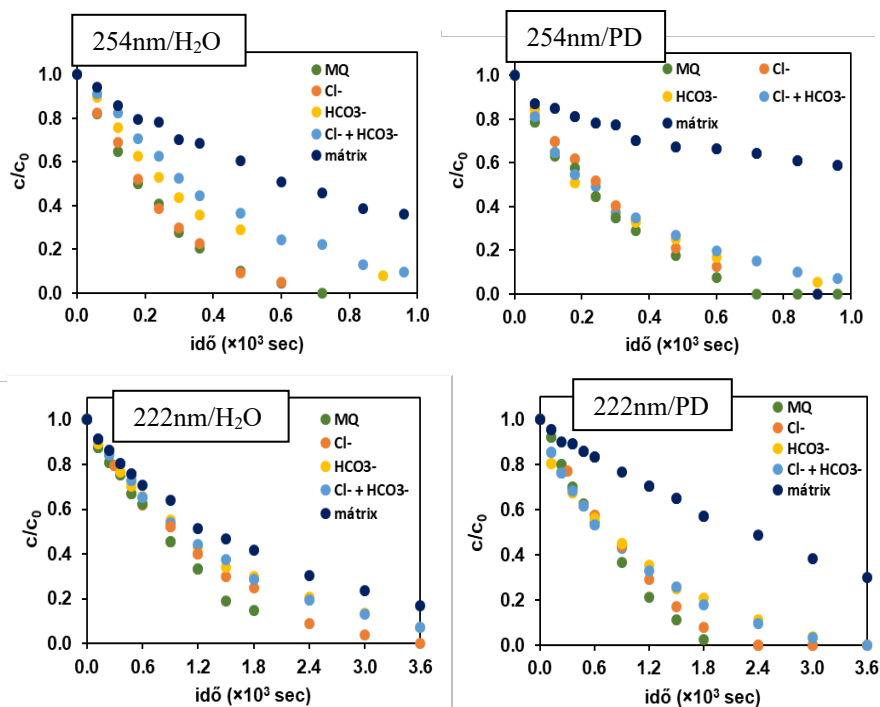
A méréseket elvégeztem PDS esetén is, $5,0 \times 10^{-5}$ M TRIM és $5,0 \times 10^{-4}$ M PDS koncentráció mellett (26. ábra). Az eredmények alapján 254 nm-en nincs hatása a TRIM jelenlétének a PDS átalakulására, 222 nm esetén viszont már jelentősen csökkenti annak sebességét. A PDS és a TRIM is sokkal nagyobb moláris abszorbanciával rendelkezik 222 nm-en, így a köztük fellépő versengés is jobban érvényesül (19 és 20. ábra).

A TRIM jelenlétében, annak átalakulása ideje alatt, amennyiben PDS-t használtunk oxidálószerként, nem képződött H_2O_2 , ami egyrészt arra utal, hogy a szerves anyagok átalakulása más mechanizmus szerint történik a két különböző gyök hatására, másrészt valószínűvé teszi, hogy jelentős mennyiségű $^\bullet\text{OH}$ nem képződik PDS jelenlétében.

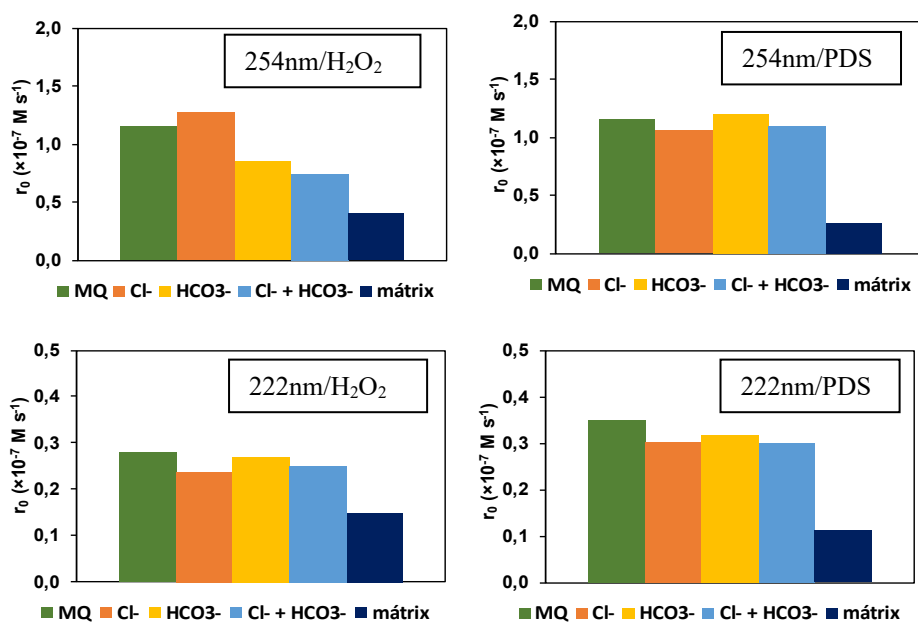
5.5. Szervetlen ionok és mátrix hatása a trimetoprim bomlására

A továbbiakban a biológiailag kezelt kommunális szennyvíz, mint mátrix és az abban található Cl^- és HCO_3^- hatását vizsgáltam a TRIM átalakulási sebességére (27 és 28. ábra). A Cl^- -nak nincs szignifikáns hatása az átalakulás sebességére, valószínűleg részben azért, mert a keletkező klórtartalmú gyökökkel a TRIM elreagál [49], részben pedig mert a Cl^- és a $^\bullet\text{OH}$,

valamint $\text{SO}_4^{\bullet-}$ reakciójában képződő $\text{Cl}^\bullet$ (9,10,14) további reakciók során részben visszatermeli a $\bullet\text{OH}$ -öt (12,13). Ezek a folyamatok kompenzálják a Cl^- gyökfogó hatását. A Cl^- erőteljes $\bullet\text{OH}$ és $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -fogó hatása (9,14) (10. táblázat) ellenére így a TRIM átalakulására kifejtett negatív hatás nem nyilvánul meg (27. és 28. ábra). Hasonló tapasztalatokról olvashatunk más szerzőktől is [11].



27. ábra: A szervetlen ionok és a mátrix hatása a TRIM ($5,0 \times 10^{-5} \text{ M}$) bomlására $5,0 \times 10^{-4} \text{ M H}_2\text{O}_2$ vagy PDS jelenlétében 254 és 222 nm-es fotolízis esetén

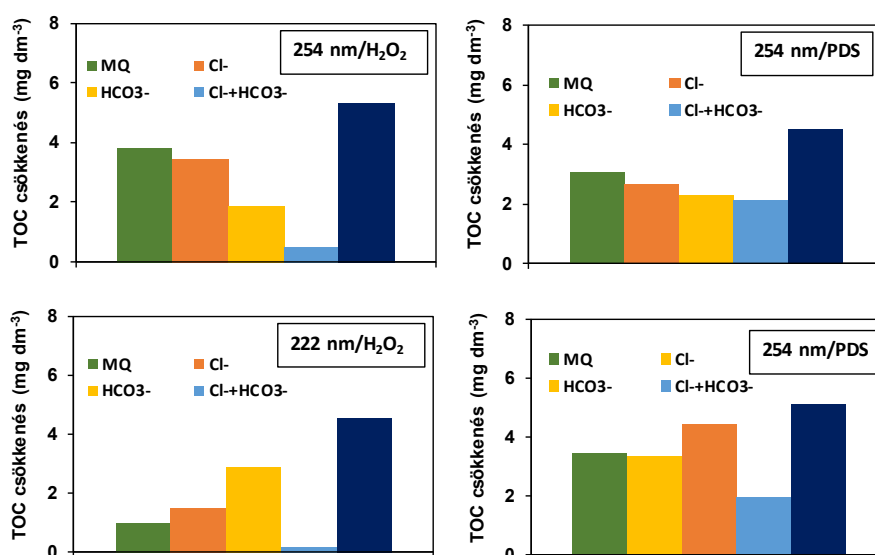


28. ábra: A szervetlen ionok és a mátrix hatása a TRIM ($5,0 \times 10^{-5} \text{ M}$) bomlásának sebességére $5,0 \times 10^{-4} \text{ M H}_2\text{O}_2$ vagy PDS jelenlétében 254 és 222 nm-es fotolízis esetén

A HCO_3^- kevésbé erőteljes gyökfogó, mint a Cl^- (15,17) (10. táblázat), így kevésbé befolyásolja a TRIM-mel reagáló $\cdot\text{OH}$ és $\text{SO}_4^{\cdot-}$ koncentrációt. A belőle képződő $\text{CO}_3^{\cdot-}$ kis reaktivitású, szelektív gyök, a TRIM-mel a $\cdot\text{OH}$ és $\text{SO}_4^{\cdot-}$ -hoz képes két nagyságrenddel kisebb sebességi állandóval reagál el ($1,3 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [50]). Minden esetben a szerves anyagot is tartalmazó mátrix hatása a leginkább erőteljes, valószínűleg elsősorban azért, mert egyfajta belső szűrőként erőteljesen csökkenti a H_2O_2 és PDS fotolízisének sebességét (19. és 20. ábra), e mellett pedig a mátrix szervesanyag tartalma még hatékony gyökfogóként is viselkedik.

5.6. Mineralizáció

Egy toxikus szerves vegyület átalakulása során a köztitermékek is toxikusak lehetnek [68], így azok átalakításának a hatékonysága is fontos. Mindkét alkalmazott eljárás, az UV/ H_2O_2 és UV/PDS esetén is nagy reaktivitású, kis szelektivitású gyökök képződnek, így várhatóan a kiindulási vegyület teljes oxidációja, azaz a mineralizáció is lejátszódik. A méréseim során a TRIM bomlása mellett ezért annak mineralizációját is nyomon követtem az összes szerves széntartalom (TOC) mérésével. E mellett Cl^- jelenlétében lehetőség van klórozott szerves vegyületek képződésére is, melyet AOX méréssel szerettem volna igazolni, illetve vizsgálni.



29. ábra: A 254 nm-es fénnyel 60 perces és 222 nm-es fénnyel 90 perces besugárzás után vett mintákban mért TOC értékek csökkenése
 $(c(\text{H}_2\text{O}_2) = c(\text{PDS}) = 5,0 \times 10^{-4} \text{ M}; c(\text{TRIM}) = 5,0 \times 10^{-5} \text{ M}; \text{TOC}_0(\text{TRIM}) = 8,9 \text{ mg dm}^{-3};$
 $\text{TOC}_0(\text{mátrix} + \text{TRIM}) = 18,6 \text{ mg dm}^{-3})$

254 nm-en sugárzó kinyomású Hg-gőz lámpa esetén 0, 15, 30 és 60 percnél vettem mintát. A 60 percnél vett mintákra vonatkozó adatokat hasonlítottam össze a 28. ábrán, mivel itt volt már jól mérhető TOC változás. A 222 nm-en sugárzó excimer esetén a kisebb fotonfluxus és a jelentősen lassabb átalakulás miatt 30, 60 és 90 percnél vettem mintákat, és a 90 perces mintára kapott adatokat ábrázoltam a 29. ábrán. A kiindulási TOC érték az $5,0 \times 10^{-5}$ M TRIM oldatnak átlagosan $8,9 \text{ mg dm}^{-3}$ volt, míg az azonos koncentrációjú, de biológiailag kezelt kommunális szennyvízben oldott TRIM oldat TOC értéke a mátrix szervesanyag tartalma miatt $18,6 \text{ mg dm}^{-3}$ volt, azaz a mátrix TOC értéke közelítőleg annyi, mint a TRIM oldatáé.

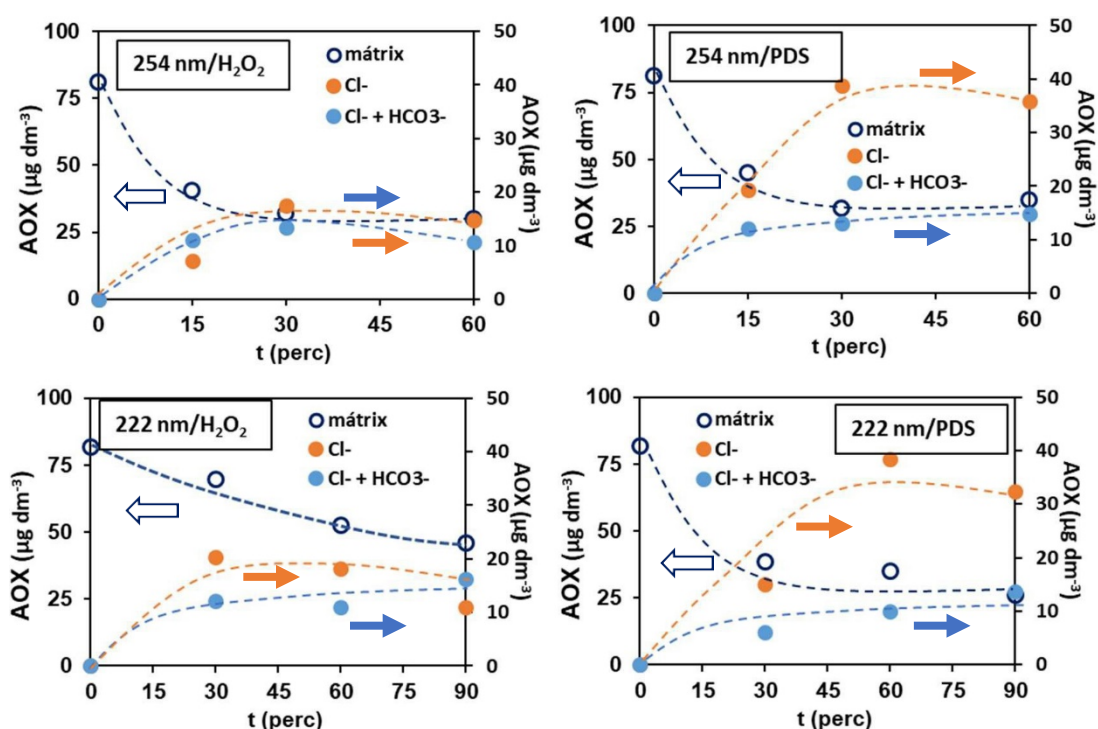
A 254 nm-es fénnel besugárzott oldatokban a H_2O_2 és a PDS alkalmazása közt nincs különbség Milli-Q vízben, az eltávolított TOC értéke hasonló (35-45% TOCcsökkenés). A mátrixnál viszonylag nagy TOC csökkenést mértünk, ami arra utal, hogy a mátrix szervesanyag tartalma a TRIM-nál hatékonyabban mineralizálható. Aszervetlen ionok hatása PDS esetén nem szignifikáns, míg H_2O_2 esetén bár a Cl^- hatása szintén elhanyagolható, de a HCO_3^- már csökkent a mineralizáció hatékonyságát. Ennek oka lehet, hogy a Cl^- jelenlétében valóban jelentős lehet a $\bullet\text{OH}$ visszatermelődése (12,13), míg a HCO_3^- esetén ez nem történik meg, és a képződő $\text{CO}_3^{\bullet-}$ szelektivitása miatt nem hatékony a mineralizációban, annak ellenére, hogy a TRIM-mel elreagál. Az UV/ H_2O_2 eljárásnál jelentősen csökkent a mineralizáció hatékonysága a Cl^- és HCO_3^- együttes jelenlétében. Egyik lehetséges magyarázat erre, hogy a Cl^- -ből képződő $\text{Cl}^\bullet$ (8, 9) és HCO_3^- reakciója során $\text{CO}_3^{\bullet-}$ képződik, miközben a $\text{Cl}^\bullet$ átalakul Cl^- -ná:



Így csökken annak a lehetősége, hogy a $\text{Cl}^\bullet$ további reakciók során visszatermelje a $\bullet\text{OH}$ -öt. Valószínűleg e miatt csökken jelentősen a két ion együttes jelenlétében a mineralizáció hatékonysága. A 222 nm-es fény esetében meglepő módon a HCO_3^- ionnak enyhe pozitívhatása van, ami utalhat a HCO_3^- közvetlen UV fotolízisére (19. ábra), melynek következtében nő a $\text{CO}_3^{\bullet-}$ koncentráció. Ugyanakkor a két ion együttes hatása már negatív, de azt is érdemes megjegyezni, hogy a mért TOC változások értéke meglehetősen kicsi, így messzemenő következtetéseket nem tudunk ezekből az eredményekből levonni. A PDS jelenlétében mért eredmények viszont egyértelműen arra utalnak, hogy az UV/PDS módszer kevésbé érzékeny a szervetlen ionok jelenlétére mineralizáció szempontjából, mint az UV/ H_2O_2 (29. ábra).

5.7. Klórozott szerves vegyületek képződése

A Cl^- hatására megjelenő AOX tartalom alátámasztja, a klórtartalmú gyökök képződését (30. ábra). Az AOX koncentráció növekedés a TRIM átalakulásáig nő, ez a 254 nm-en sugárzó lámpa esetén 15 perc, a 222 nm-es KrCl lámpánál pedig 30 perc. A PDS esetén mindkét hullámhosszágnál nagyobb AOX tartalmat mértünk. Ugyanakkor a HCO_3^- is elsősorban PDS jelenlétében csökkentette az AOX koncentrációt, feltehetően a (24) reakciónak köszönhetően (30. ábra).



30. ábra: Szervetlen ionok és mátrix hatása az AOX értékek változására 254 nm-es és 222 nm-es fotolízis során ($c(\text{H}_2\text{O}_2) = c(\text{PDS}) = 5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$; $c(\text{TRIM}) = 5,0 \times 10^{-5} \text{ M}$)

A mátrix is tartalmazott klórtartalmú vegyületeket, azonban ezek koncentrációja a kezelés elejétől kezdve csökkent, értéke 60, illetve 90 perces kezelés után elérte a Milli- Q vízben, szervetlen ionok jelenlétében mért AOX értéket. Ezek az eredmények alátámasztják, hogy a szervetlen ionokból képződő másodlagos gyökök részt vehetnek a kiindulási vegyület átalakításában, annak ellenére, hogy a primer gyökökhöz ($\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$) képest kisebb reaktivitású és nagyobb szelektivitású részecskék. Hatásukat a klórtartalmú vegyületek képződése miatt a toxicitás változás szempontjából is érdemes megvizsgálni, figyelembe venni.

6. Összefoglalás

A víz- és szennyvízkezelés során a biológiai vízkezelést követően számos toxikus szennyező anyag marad a vizeinkben, amely eltávolítása további kezelést igényel. A hatályba lépő szabályozások szigorodása miatt is egyre fontosabb a szerves mikroszennyezők, többek között a gyógyszerszármazékok hatékony eltávolítását célzó kiegészítő vízkezelési eljárások fejlesztése. Ehhez hozzájárul, hogy a vízkezelésben használt higany-tartalmú fényforrásokat szeretnék hasonló, de veszélyes anyagot nem tartalmazó fényforrásokkal helyettesíteni. Munkám során a trimetoprim (TRIM) antibiotikum hatóanyag átalakulásának hatékonyságát, és mineralizációját vizsgáltam UV/H₂O₂ és UV/PDS nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal. Célom volt a vízkezelésben elterjedten alkalmazott 254 nm-en sugárzó kisnyomású higanygőzlámpa és a 222 nm-en sugárzó KrCl excimer lámpa használatát összehasonlítani.

A két lámpa fotonfluxusát aktinometriával határoztam meg. Az azonos elektromos teljesítmény (15 W) ellenére a 254 nm-es foton fluxus ($4,39 \times 10^{-6} \text{ mol}_{\text{foton}} \text{ s}^{-1}$) egy nagyságrenddel nagyobb volt a 222 nm-es foton fluxusához ($5,18 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{foton}} \text{ s}^{-1}$) képest. Munkám során első lépésben meghatároztam a PDS és H₂O₂ moláris abszorbanciáját, valamint átalakulásukra vonatkozó látszólagos kvantumhasznosítási tényezők értékeit. A 222 nm-en mért moláris abszorbancia ($\epsilon^{\text{H}_2\text{O}_2}_{222\text{nm}} = 79 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\epsilon^{\text{PDS}}_{254\text{nm}} = 175 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) mindkét vegyületnél meghaladta a 254 nm-en mért értékeket ($\epsilon^{\text{H}_2\text{O}_2}_{254\text{nm}} = 17 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\epsilon^{\text{PDS}}_{254\text{nm}} = 21 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), azonban a bomlásukra vonatkozó kvantumhasznosítási tényezők értéke nem függött a hullámhosszúságtól ($\Phi^{\text{app}}(-\text{H}_2\text{O}_2) = 0,9\text{-}1,1$ és $\Phi^{\text{app}}(\text{PDS}) = 0,6 - 0,8$). A szerves ionok (Cl⁻ és HCO₃⁻) elhanyagolható hatással voltak a két oxidálószer átalakulási sebességére, de a szerves anyagot is tartalmazó mátrix már csökkentette azt, elsősorban a fotonokért folyó versengés miatt, belső szűrőként viselkedve.

A TRIM átalakulási sebessége mindkét fényforrás esetén nőtt az oxidálószer koncentrációjával. A két különböző hullámhosszúságú fény alkalmazása közt jelentős különbség volt, hogy 222 nm-en a TRIM nagyobb moláris abszorbanciája miatt a TRIM és az oxidálószer közti, a fotonok abszorpciójáért folyó kompetíció erőteljesebben tudott megnyilvánulni. Az UV/H₂O₂ eljárás során a TRIM jelenlétében a képződő peroxilgyökök átalakulása H₂O₂-t eredményez, így annak koncentrációja csak kismértékben csökkent. Ezzel szemben a PDS fotolízisének sebességét 254 nm-en nem befolyásolta, míg 222 nm-en a kompetitív fényelnyelés miatt csökkentette a TRIM jelenléte. A szerves ionok gyökfogó hatásuk ellenére csak kismértékben változtatták meg a TRIM átalakulási sebességét, míg a biológiailag kezelt kommunális szennyvíz, mint mátrix, elsősorban szervesanyag tartalma és

kifejezetten nagy fényelnyelése miatt jelentősen csökkentette mindkét módszer hatékonyságát. Nem csak a TRIM átalakulási sebessége, hanem a mineralizáció sebessége is jelentősen csökkent a mátrix hatására. Eredményeink arra is rámutattak, hogy a mátrix szerves ionjaiból képződő másodlagos gyökök szerepét figyelembe kell venni a szerves vegyületek átalakulásának vizsgálata során.

Az általam vizsgált 222 nm-en sugárzó excimer lámpa jó alternatívát jelent a 254 nm-en sugárzó kisnyomású higanygőzlámpa kiváltására vízkezelés szempontjából. Azonban a kisebb hullámhosszúság miatt a szerves ionok közvetlen UV fotolízisét és annak hatását a hatékonyságra és a szerves vegyületek átalakulására érdemes tovább vizsgálni. Egy másik problémát jelenthet a kisebb hullámhosszúság esetén a mátrix és az oxidálószer között a fotonokért folyó versengés, mivel nem csak az oxidálószer, hanem a szerves vegyületek moláris abszorbanciája is jelentősen növekszik a hullámhosszúság csökkentésével az UV-C tartományban.

7. Irodalomjegyzék

- [1] “<https://www.euronews.com/health/2023/07/13/how-do-medicines-end-up-in-our-water-and-can-we-stop-it>.”
- [2] S. Li *et al.*, “A duodecennial national synthesis of antibiotics in China’s major rivers and seas (2005–2016),” *Science of The Total Environment*, vol. 615, pp. 906–917, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.328.
- [3] “<https://www.nak.hu/tajekoztatasi-szolgalatas/vizgazdalkodas/106102-a-viz-keretiranyelv>.”
- [4] “<https://www.europarl.europa.eu/news/hu/press-room/20230626IPR00824/reducing-pollution-in-eu-groundwater-and-surface-waters>.”
- [5] R. Yousef, H. Qiblawey, and M. H. El-Naas, “Adsorption as a Process for Produced Water Treatment: A Review,” *Processes*, vol. 8, no. 12, p. 1657, Dec. 2020, doi: 10.3390/pr8121657.
- [6] A. Giacobbo and A. M. Bernardes, “Membrane Separation Process in Wastewater and Water Purification,” *Membranes (Basel)*, vol. 12, no. 3, p. 259, Feb. 2022, doi: 10.3390/membranes12030259.
- [7] R. Dewil, D. Mantzavinos, I. Poulios, and M. A. Rodrigo, “New perspectives for Advanced Oxidation Processes,” *J Environ Manage*, vol. 195, pp. 93–99, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.jenvman.2017.04.010.
- [8] S. Feijoo, X. Yu, M. Kamali, L. Appels, and R. Dewil, “Generation of oxidative radicals by advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment: a mechanistic, environmental and economic review,” *Rev Environ Sci Biotechnol*, vol. 22, no. 1, pp. 205–248, Mar. 2023, doi: 10.1007/s11157-023-09645-4.
- [9] F. Yuan, C. Hu, X. Hu, D. Wei, Y. Chen, and J. Qu, “Photodegradation and toxicity changes of antibiotics in UV and UV/H₂O₂ process,” *J Hazard Mater*, vol. 185, no. 2–3, pp. 1256–1263, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.10.040.
- [10] J. L. Acero and U. Von Gunten, “Characterization of Oxidation processes: ozonation and the AOP O₃/H₂O₂,” *Journal AWWA*, vol. 93, no. 10, pp. 90–100, Oct. 2001, doi: 10.1002/j.1551-8833.2001.tb09311.x.
- [11] T. Song, G. Li, R. Hu, Y. Liu, H. Liu, and Y. Gao, “Degradation of Antibiotics via UV-Activated Peroxodisulfate or Peroxymonosulfate: A Review,” *Catalysts*, vol. 12, no. 9, p. 1025, Sep. 2022, doi: 10.3390/catal12091025.
- [12] Y.-H. Chuang, S. Chen, C. J. Chinn, and W. A. Mitch, “Comparing the UV/Monochloramine and UV/Free Chlorine Advanced Oxidation Processes (AOPs) to the UV/Hydrogen Peroxide AOP Under Scenarios Relevant to Potable Reuse,” *Environ Sci Technol*, vol. 51, no. 23, pp. 13859–13868, Dec. 2017, doi: 10.1021/acs.est.7b03570.
- [13] Y. Mokhbi, M. Korichi, and Z. Akchiche, “Combined photocatalytic and Fenton oxidation for oily wastewater treatment,” *Appl Water Sci*, vol. 9, no. 2, p. 35, Mar. 2019, doi: 10.1007/s13201-019-0916-x.
- [14] S. Gligorovski, R. Strekowski, S. Barbati, and D. Vione, “Environmental Implications of Hydroxyl Radicals (·OH),” *Chem Rev*, vol. 115, no. 24, pp. 13051–13092, Dec. 2015, doi: 10.1021/cr500310b.
- [15] J. Lee, U. von Gunten, and J.-H. Kim, “Persulfate-Based Advanced Oxidation: Critical Assessment of Opportunities and Roadblocks,” *Environ Sci Technol*, vol. 54, no. 6, pp. 3064–3081, Mar. 2020, doi: 10.1021/acs.est.9b07082.
- [16] A. Tünde, S. Krisztina, A. Eszter, and K. Zsuzsanna, “Vacuum UV radiation-driven processes,” in *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment*, vol. 5, 2017, pp. 195–230.
- [17] “https://forgos.uni-eszterhazy.hu/wp-content/tananyagok/tamop/mediumismeret_I/26_03/32_a_lthat_vilg.html.”
- [18] S. M. I., “UV/Hydrogen peroxide process,” in *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment*, vol. 2, 2017, pp. 7–100.
- [19] “<https://www.uvsmart.nl/articles/mercury-lamps-over-uv-c-leds-in-healthcare>.”
- [20] F. K. Yam and Z. Hassan, “Innovative advances in LED technology,” *Microelectronics J*, vol. 36, no. 2, pp. 129–137, Feb. 2005, doi: 10.1016/j.mejo.2004.11.008.
- [21] “<https://aquisense.com/products/water-treatment/>.”
- [22] D. S. Firak, L. Farkas, M. Náfrádi, and T. Alapi, “Degradation of chlorinated and hydroxylated

- intermediates in UVA/ClO₂ systems: A chlorine-based advanced oxidation process investigation,” *J Environ Chem Eng*, vol. 10, no. 3, p. 107554, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.jece.2022.107554.
- [23] P. Ning *et al.*, “Study on disinfection effect of a 222-nm UVC excimer lamp on object surface,” *AMB Express*, vol. 13, no. 1, p. 102, Sep. 2023, doi: 10.1186/s13568-023-01611-1.
- [24] “https://www.tpomag.com/online_exclusives/2022/05/uv-disinfection-solutions-for-the-municipal-market-medium-pressure-lamp-technology_sc_002y7?ref=related_sidebar.”
- [25] Y. Ding *et al.*, “Nonradicals induced degradation of organic pollutants by peroxydisulfate (PDS) and peroxymonosulfate (PMS): Recent advances and perspective,” *Science of The Total Environment*, vol. 765, p. 142794, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142794.
- [26] V. L. Nathalie Karpel, “Sulfate radical ion – based AOPs,” in *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment*, vol. 10, 2017, pp. 429–455.
- [27] L. J. Heidt, “The Photolysis of Persulfate,” *J Chem Phys*, vol. 10, no. 5, pp. 297–302, May 1942, doi: 10.1063/1.1723724.
- [28] H. Herrmann, “On the photolysis of simple anions and neutral molecules as sources of O^{•−}/OH, SO_x^{•−} and Cl in aqueous solution,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 30, pp. 3935–3964, 2007, doi: 10.1039/B618565G.
- [29] W. J. McElroy and S. J. Waygood, “Kinetics of the reactions of the SO₂^{•−} radical with SO₂, S₂O₈^{2−}, H₂O and Fe²⁺,” *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 86, no. 14, p. 2557, 1990, doi: 10.1039/ft9908602557.
- [30] B.-C. Huang, J. Jiang, G.-X. Huang, and H.-Q. Yu, “Sludge biochar-based catalysts for improved pollutant degradation by activating peroxymonosulfate,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 6, no. 19, pp. 8978–8985, 2018, doi: 10.1039/C8TA02282H.
- [31] R. S. N. Tavares *et al.*, “Different biological effects of exposure to far-UVC (222 nm) and near-UVC (254 nm) irradiation,” *J Photochem Photobiol B*, vol. 243, p. 112713, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.jphotobiol.2023.112713.
- [32] Z.-B. Jing *et al.*, “Suppression of photoreactivation of *E. coli* by excimer far-UV light (222 nm) via damage to multiple targets,” *Water Res*, vol. 255, p. 121533, May 2024, doi: 10.1016/j.watres.2024.121533.
- [33] I. Tsenter, N. Garkusheva, G. Matafonova, and V. Batoev, “A novel water disinfection method based on dual-wavelength UV radiation of KrCl (222 nm) and XeBr (282 nm) excilamps,” *J Environ Chem Eng*, vol. 10, no. 3, p. 107537, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.jece.2022.107537.
- [34] M. Shin, S.-S. Kim, and D.-H. Kang, “Combined treatment with a 222-nm krypton-chlorine excilamp and a 280-nm LED-UVC for inactivation of *Salmonella Typhimurium* and *Listeria monocytogenes*,” *LWT*, vol. 131, p. 109715, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.lwt.2020.109715.
- [35] Q. Bai *et al.*, “Assessing excimer far-UVC (222 nm) irradiation for advanced oxidation processes: Oxidants photochemistry and micropollutants degradation,” *Water Res*, vol. 267, p. 122505, Dec. 2024, doi: 10.1016/j.watres.2024.122505.
- [36] M. Sizykh, A. Batoeva, and G. Matafonova, “Enhanced catalyst-free degradation and mineralization of ceftriaxone by UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈^{2−} processes using KrCl excilamp (222 nm),” *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 436, p. 114357, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.jphotochem.2022.114357.
- [37] M. Zhao *et al.*, “Kinetic modeling and mechanisms of parahalogenated phenols degradation by UV222/H₂O₂,” *J Clean Prod*, vol. 434, p. 140255, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.jclepro.2023.140255.
- [38] Y. Duan and B. Batchelor, “Impacts of natural organic matter on perchlorate removal by an advanced reduction process,” *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, vol. 49, no. 6, pp. 731–740, May 2014, doi: 10.1080/10934529.2014.865462.
- [39] J. Gan *et al.*, “Degradation and dechlorination of trichloroacetic acid induced by an in situ 222 nm KrCl* excimer radiation,” *Chemosphere*, vol. 331, p. 138753, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.138753.
- [40] E. M. Payne, B. Liu, L. Mullen, and K. G. Linden, “UV 222 nm Emission from KrCl* Excimer Lamps Greatly Improves Advanced Oxidation Performance in Water Treatment,” *Environ Sci Technol Lett*, vol. 9, no. 9, pp. 779–785, Sep. 2022, doi: 10.1021/acs.estlett.2c00472.
- [41] G. M. Eliopoulos and P. Huovinen, “Resistance to Trimethoprim-Sulfamethoxazole,” *Clinical Infectious Diseases*, vol. 32, no. 11, pp. 1608–1614, Jun. 2001, doi: 10.1086/320532.

- [42] Y. Luo, R. Su, H. Yao, A. Zhang, S. Xiang, and L. Huang, "Degradation of trimethoprim by sulfate radical-based advanced oxidation processes: kinetics, mechanisms, and effects of natural water matrices," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, no. 44, pp. 62572–62582, Nov. 2021, doi: 10.1007/s11356-021-15146-0.
- [43] T. X. Le and Y. Munekage, "Residues of selected antibiotics in water and mud from shrimp ponds in mangrove areas in Viet Nam," *Mar Pollut Bull*, vol. 49, no. 11–12, pp. 922–929, Dec. 2004, doi: 10.1016/j.marpolbul.2004.06.016.
- [44] "https://depositphotos.com/hu/vector/skeletal-formula-trimethoprim-drug-chemical-molecule-428770128.html."
- [45] A. F. Martins, C. A. Mallmann, D. R. Arsand, F. M. Mayer, and C. G. B. Brenner, "Occurrence of the Antimicrobials Sulfamethoxazole and Trimethoprim in Hospital Effluent and Study of Their Degradation Products after Electrocoagulation," *Clean (Weinh)*, vol. 39, no. 1, pp. 21–27, Jan. 2011, doi: 10.1002/clen.201000126.
- [46] L. Farkas, A. Szirmai, A. Covic, and T. Alapi, "Removal of Trimethoprim and 5-Fluorouracil by UV/Persulfate and UV/VUV Persulfate Methods," in *EWaS5*, Basel Switzerland: MDPI, Oct. 2022, p. 52. doi: 10.3390/environsciproc2022021052.
- [47] X. Luo, Z. Zheng, J. Greaves, W. J. Cooper, and W. Song, "Trimethoprim: Kinetic and mechanistic considerations in photochemical environmental fate and AOP treatment," *Water Res*, vol. 46, no. 4, pp. 1327–1336, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.watres.2011.12.052.
- [48] Z. Wu *et al.*, "Roles of reactive chlorine species in trimethoprim degradation in the UV/chlorine process: Kinetics and transformation pathways," *Water Res*, vol. 104, pp. 272–282, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.watres.2016.08.011.
- [49] B. A. Wols, D. J. H. Harmsen, E. F. Beerendonk, and C. H. M. Hofman-Caris, "Predicting pharmaceutical degradation by UV (LP)/H₂O₂ processes: A kinetic model," *Chemical Engineering Journal*, vol. 255, pp. 334–343, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.cej.2014.05.088.
- [50] M. Nikbakht Fini, H. T. Madsen, and J. Muff, "The effect of water matrix, feed concentration and recovery on the rejection of pesticides using NF/RO membranes in water treatment," *Sep Purif Technol*, vol. 215, pp. 521–527, May 2019, doi: 10.1016/j.seppur.2019.01.047.
- [51] J. Gao *et al.*, "A comparative study of UV/H₂O₂ and UV/PDS for the degradation of micro-pollutants: kinetics and effect of water matrix," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 27, no. 19, pp. 24531–24541, Jul. 2020, doi: 10.1007/s11356-020-08794-1.
- [52] G. G. Jayson, B. J. Parsons, and A. J. Swallow, "Some simple, highly reactive, inorganic chlorine derivatives in aqueous solution. Their formation using pulses of radiation and their role in the mechanism of the Fricke dosimeter," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 69, no. 0, p. 1597, 1973, doi: 10.1039/f19736901597.
- [53] Y. Yang *et al.*, "Comparative study on degradation of propranolol and formation of oxidation products by UV/H₂O₂ and UV/persulfate (PDS)," *Water Res*, vol. 149, pp. 543–552, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.watres.2018.08.074.
- [54] X.-Y. Yu and J. R. Barker, "Hydrogen Peroxide Photolysis in Acidic Aqueous Solutions Containing Chloride Ions. I. Chemical Mechanism," *J Phys Chem A*, vol. 107, no. 9, pp. 1313–1324, Mar. 2003, doi: 10.1021/jp0266648.
- [55] Z. Zuo, Y. Katsumura, K. Ueda, and K. Ishigure, "Reactions between some inorganic radicals and oxychlorides studied by pulse radiolysis and laser photolysis," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 93, no. 10, pp. 1885–1891, 1997, doi: 10.1039/a700256d.
- [56] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, and A. B. Ross, "Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}-$ in Aqueous Solution)," *J Phys Chem Ref Data*, vol. 17, no. 2, pp. 513–886, Apr. 1988, doi: 10.1063/1.555805.
- [57] G. V. Buxton, "Pulse radiolysis of aqueous solutions. Some rates of reaction of OH and O $\cdot$ and pH dependence of the Yield of O $\cdot$ 3," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 65, p. 2150, 1969, doi: 10.1039/tf9696502150.
- [58] R. E. Huie and C. L. Clifton, "Temperature dependence of the rate constants for reactions of the sulfate radical, SO₄ $\cdot^-$, with anions," *J Phys Chem*, vol. 94, no. 23, pp. 8561–8567, Nov. 1990, doi: 10.1021/j100386a015.
- [59] S. Padmaja, P. Neta, and R. E. Huie, "Rate constants for some reactions of inorganic radicals

- with inorganic ions. Temperature and solvent dependence,” *Int J Chem Kinet*, vol. 25, no. 6, pp. 445–455, Jun. 1993, doi: 10.1002/kin.550250604.
- [60] M. Jiang, J. Lu, Y. Ji, and D. Kong, “Bicarbonate-activated persulfate oxidation of acetaminophen,” *Water Res*, vol. 116, pp. 324–331, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.watres.2017.03.043.
- [61] Y. Yang *et al.*, “Degradation of sulfamethoxazole by UV, UV/H₂O₂ and UV/persulfate (PDS): Formation of oxidation products and effect of bicarbonate,” *Water Res*, vol. 118, pp. 196–207, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.watres.2017.03.054.
- [62] “https://uv-can.com/products/helios-far-uv-222nm-excimer-lamp?_pos=2&_sid=6a29e787a&_ss=r&variant=42630496780514.”
- [63] V. Gabor, “Környezeti szennyezők ártalmatlanítása UV- és látható fényre aktív titán-dioxid alapú fotokatalizátorokkal,” 2014.
- [64] J.-Y. Zhang, I. W. Boyd, and H. Esrom, “UV intensity measurement for a novel 222 nm excimer lamp using chemical actinometer,” *Appl Surf Sci*, vol. 109–110, pp. 482–486, Feb. 1997, doi: 10.1016/S0169-4332(96)00789-1.
- [65] A. N. Baga, G. R. A. Johnson, N. B. Nazhat, and R. A. Saadalla-Nazhat, “A simple spectrophotometric determination of hydrogen peroxide at low concentrations in aqueous solution,” *Anal Chim Acta*, vol. 204, pp. 349–353, 1988, doi: 10.1016/S0003-2670(00)86374-6.
- [66] F. ’Luca, “Vákuum-ultraibolya tartományban sugárzó fényforrások jellemzése, hatékonyságuk vizsgálata szerves szennyezők lebontásában,” 2024.
- [67] L. Farkas *et al.*, “Comparison of the effectiveness of UV, UV/VUV photolysis, ozonation, and ozone/UV processes for the removal of sulfonamide antibiotics,” *J Environ Chem Eng*, vol. 12, no. 1, p. 111845, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.jece.2023.111845.
- [68] R. Mertens and C. von Sonntag, “Photolysis ($\lambda = 354$ nm) of tetrachloroethene in aqueous solutions,” *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 85, no. 1–2, pp. 1–9, Jan. 1995, doi: 10.1016/1010-6030(94)03903-8.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni témavezetőmnek, Dr. Alapi Tündének, hogy helyet kaphattam kutatócsoportjában dolgozatom elkészítéséhez. Hálásan köszönöm az állandó segítségét, kedvességét és szakmai tudását, amellyel hozzájárult a munkámhoz.

Szeretném megköszönni Covic Anett PhD hallgatónak a sok tanácsot és segítséget a laboratóriumi munka során, és hogy bármikor számíthattam rá ha kérdésem volt. Szeretnék köszönetet mondani Farkas Luca és Veres Bence PhD hallgatóknak is, akik szintén bármikor segítettek, amikor szükségem volt rá. Farkas Lucának külön köszönöm a kinetikai modellezés során nyújtott nélkülözhetetlen segítségét.

Nem utolsó sorban, szeretném kifejezni hálámat a Családomnak, Páromnak és Barátaimnak, türelmükért és támogatásukért.

A témavezető köszöni a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) FK132742 számú OTKA pályázatának a dolgozatban bemutatott kutatási eredmények elvégzéséhez nyújtott anyagi támogatást.