



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

ORSZÁGOS TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT

A TRIMETOPRIM ÁTALAKULÁSÁNAK VIZSGÁLATA UV/PERSZULFÁT ÉS UV/VUV/PERSZULFÁT MÓDSZEREKKEL

KÉSZÍTETTE:

Szirmai Adrienn

Kémia alapszakos hallgató

TÉMAVEZETŐK:

Dr. Alapi Tünde

Farkas Luca

Szeged

2022

Rövidítésjegyzék

AOX	adszorbeálható szerves halogén
DAP	pirimidin-2,4-diamin
HPLC	nagy teljesítményű folyadékkromatográfia
KOI	kémiai oxigénigény
LPM	kisnyomású higanygőzlámpa
MQ	nagytisztaságú Milli-Q víz
•OH	hidroxilgyök
PDS	peroxodiszulfátion
PMS	peroxomonoszulfátion
SO₄^{•-}	szulfátgyökion
SO₄²⁻	szulfátion
TMBz	1,2,3-trimetoxibenzol
TOC	teljes szerves széntartalom
TRIM	trimetoprim
UV	ultraibolya sugárzás
VUV	vákuum ultraibolya sugárzás

Tartalomjegyzék	
Tartalmi összefoglaló	3
1. Bevezetés	4
2. Irodalmi áttekintés	5
2.1 Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások	5
2.2. Kisnyomású higanygőzlámpák a vízkezelésben	6
2.2.1. A víz VUV fotolízise	8
2.3. UV fotolízissel kombinált módszerek	9
2.3.1. UV/H ₂ O ₂ kombináció	9
2.3.2. UV/ózon kombináció	11
2.3.3. UV/klór eljárás	12
2.4. UV/perszulfát kombinált módszer	13
2.4.1. A SO ₄ ^{•-} generálása	13
2.4.2. A •OH és SO ₄ ^{•-} tulajdonságai és reakciói szerves vegyületekkel	15
2.5. Trimetoprim előfordulása és átalakítása nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal	16
3. Célkitűzés	19
4. Kísérleti rész	20
4.1. Felhasznált anyagok	20
4.2. Kísérleti berendezés	21
4.3. Alkalmazott analitikai módszerek	22
5. Eredmények és értékelésük	24
5.1. Trimetoprim átalakítása UV és UV/VUV fotolízissel	24
5.2. TRIM átalakulása UV/PDS és UV/VUV/PDS eljárással	27
5.2.1. PDS koncentráció hatása	27
5.2.2. Szinergizmus és a SO ₄ ²⁻ hatása	30
5.2.3. Mineralizáció UV/PDS és UV/VUV/PDS esetén	32
5.3. •OH és SO ₄ ^{•-} szerepének vizsgálata különböző gyökfogók alkalmazásával	33
5.4. Mátrixhatás vizsgálata a TRIM átalakulására és mineralizációjára	35
5.5. Szervetlen ionok hatása a TRIM átalakulására és mineralizációjára	39
6. Összefoglalás	44
Köszönetnyilvánítás	45
Irodalomjegyzék	46

Tartalmi összefoglaló

Az antibiotikum rezisztens baktériumtörzsek által okozott halálesetek száma jelenleg évente több mint 30000 Európában. Ezen baktériumtörzsek kialakulása elsősorban az antibiotikumok környezetbe kerülésének következménye. Az antibiotikum hatóanyagok használata nem csak a humán gyógyászatban, hanem az állattartásban is elengedhetetlenül fontos. A kommunális vagy az állattartásból származó szennyvizek jelentős része tartalmaz antibiotikumokat, melyeket a hagyományos biológiai eljárással csak korlátozott mértékben tudunk eltávolítani. Következésképpen egyre fontosabbá válnak a biológiai vízkezelést kiegészítő olyan kémiai eljárások, melyek segítségével a kis koncentrációban jelen lévő, biológiai aktivitással bíró vegyületek maradéka eltávolítható a már kezelt vízből.

Bár a legtöbb kémiai eljárás, melyet vizek utókezelésére használnak a hidroxilgyökök generálásán alapul, az elmúlt években jelentős figyelmet kaptak a szulfátgyökion generálásán alapuló módszerek. Munkám során a peroxodiszulfátion (PDS) UV és UV/VUV fotolízisével kombinált eljárásokat vizsgáltam a trimetoprim, egy bakteriosztatikus, biológiailag nehezen lebomló antibiotikum vizes oldatának kezelése során. Fényforrásként a vízkezelésben elsősorban fertőtlenítésre használt 254 nm-en sugárzó kisnyomású higanygőzlámpát, valamint ennek nagytisztaságú kvarcbúrával ellátott változatát használtam. Utóbbi 185 nm-es VUV fotonokat is kibocsát, melyek közvetlenül a vízből generálnak hidroxilgyököket.

Mindkét fényforrás alkalmazása során a PDS jelentősen megnövelte az átalakulás és a mineralizáció sebességét, mely mellett a VUV fotolízis additív hatása is érvényesült. Vizsgáltam a kiindulási PDS koncentráció és az oldott oxigén, mint alapvető paraméterek hatását a trimetoprim átalakulására és mineralizációjára. A gyakorlati alkalmazhatóság szempontjából feltétlenül szükséges a mátrixhatás vizsgálata. Ennek megfelelően méréseimet egy adott PDS koncentráció mellett elvégeztem biológiailag tisztított kommunális szennyvízben, valamint az abban lévő Cl^- és HCO_3^- koncentrációt használva vizsgáltam az egyes szerves ionok hatását is. Eredményeim alapján az UV/PDS és UV/VUV/PDS eljárások igen hatékonyak a szerves szennyezők átalakítása és mineralizációja szempontjából. A szerves ionok és a szulfát gyökion közti összetett reakciók viszont mindenképpen kiemelt figyelmet érdemelnek a gyökkészlet megváltoztatása és a lejátszódó reakciók szelektivitása és összetettsége miatt.

kulcsszavak: antibiotikum, víztisztítás, nagyhatékonyságú oxidációs eljárás, mátrixhatás, szerves ionok hatása

1. Bevezetés

Az elmúlt közel 100 évben többszáz antibiotikumot szintetizáltak, amiket egyre gyakrabban használnak emberek és állatok bakteriális fertőzéseinek kezelésére. Ezen vegyületeket azonban az élő szervezetek nem hasznosítják maradéktalanul, jelentős részük metabolitjaikkal együtt az anyagcserével kiürül és a környezetbe kerül. Az elmúlt évek során a felszíni vizekben kimutatott antibiotikumok mennyisége folyamatosan nőtt, ami antibiotikum rezisztens baktériumtörzsek kialakulásához vezetett. Európában az antibiotikum rezisztens baktériumtörzsek által okozott fertőzések következtében évente több mint 670000 fertőzés fordul elő, és mintegy 33000 ember hal meg ezek közvetlen következményeként. Napjainkra egyértelművé vált, hogy a környezetbe sokféle módon kerülhetnek ezek a szennyezőanyagok, kezdve a gyógyszerhatóanyagok előállításától (gyógyszeripari szennyvizek), a kezelésekből való szakszerű felhasználáson (kórházi és kommunális szennyvíz), a fel nem használt gyógyszerek helytelen kezelésén és a nem megfelelő állattartáson (mezőgazdasági szennyvizek) keresztül.

A szerves mikroszennyező anyagok toxicitása, és változó mértékű biodegradálhatósága miatt eltávolításukra a hagyományos biológiai szennyvíztisztítás csak korlátozott mértékben alkalmas, azonban kiegészítő vízkezelési eljárások alkalmazásával a többnyire kis koncentrációban jelenlévő szennyezők sokszor maradéktalanul eltávolíthatók. Az alkalmazható módszerek közé tartoznak a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások, mely során a szerves anyag lebontása reaktív gyökök, leginkább hidroxilgyök generálásán alapszik. A közelmúltban a szulfátgyökion generálásán alapuló módszerek iránti érdeklődés megnövekedett, az eredmények azt mutatják, hogy ezen eljárások a víz- és szennyvízkezelés szempontjából ígéretes lehetőséget jelentenek.

Munkám során a trimetoprim vizes oldatának kezelését vizsgáltam UV, UV/VUV fotolízis, valamint azok peroxodiszulfáttal (PDS) való kombinációja során. A modellvegyületként választott trimetoprim egy gyakran használt bakteriosztatikus, biológiailag nehezen lebomló antibiotikum, amelyet világszerte gyakran kimutattak szennyvízben, ivóvízben, felszíni vizekben és még kis koncentrációban is elősegítheti az antibiotikum rezisztens baktériumtörzsek és gének kialakulását.

2. Irodalmi áttekintés

2.1 Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások

Ipari méretű vízkezelés szempontjából napjainkban még mindig a leggyakrabban alkalmazott, igen jó hatékonysággal rendelkező eljárás a biológiai vízkezelés. Ennek során a megfelelő fizikai-kémia előkészítő műveletek után a szerves és szervetlen komponenseket tartalmazó vizek tisztítása egy igen összetett baktériumkultúra, az ún. eleveniszap segítségével történik. Ennek során a megfelelő baktériumok a vízben lévő szerves vegyületeket életfolyamataik fenntartása és szaporodásuk során felhasználják, ezzel egyidőben megtisztítják a kezelendő vizet. A biológiai vízkezelés azonban sajnos nem alkalmas minden szerves vegyület eltávolítására. Bizonyos vegyületek „emészthetetlenek” a vízkezelés során használt baktériumok számára, mások pedig egyenesen mérgezőek. A biológiai vízkezelés napjainkban különösen az ivóvíz előállítása, de bizonyos ipari (pl. gyógyszeripari) vizek kezelése szempontjából sem felel meg maradéktalanul az elvárásoknak. Ennek oka lehet a vizekben jelenlévő szerves anyagok biodegradálásának lassúsága, vagy a víz minőségével szemben támasztott szigorú követelmények. Utóbbiak elsősorban az ivóvíz előállításánál jelentenek problémát. Egyre több alkalommal hallunk, olvasunk arról, hogy a biológiai vízkezelést követően bizonyos szerves anyagok kis koncentrációban ugyan, de jelen vannak a kezelt vízben. Amennyiben ezek az anyagok biológiai hatással rendelkeznek, úgy kis koncentrációban is veszélyt jelenthetnek akár a befogadóban élő állatokra, akár az emberre.

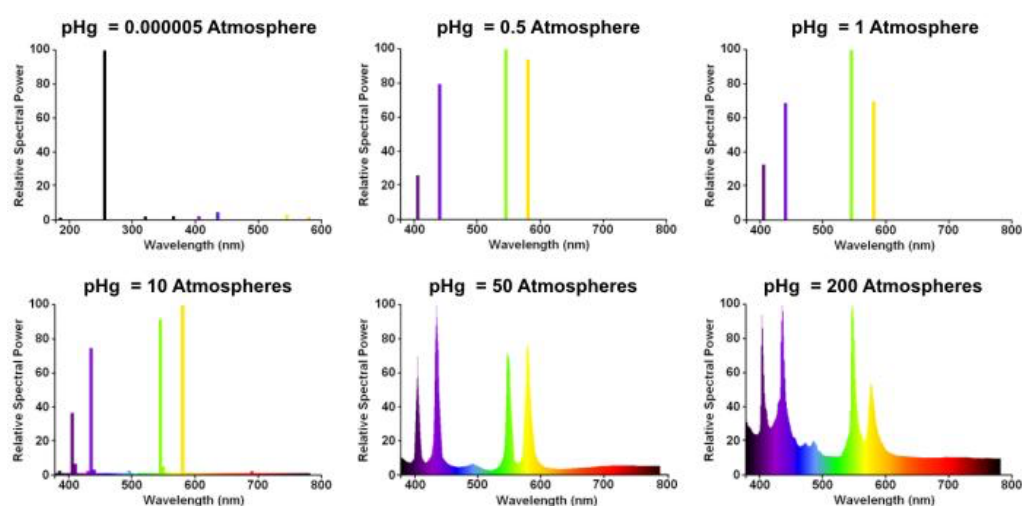
A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (Advanced Oxidation Processes - AOPs) esetén a konvencionális biológiai víztisztítás során alkalmazott módszerekkel (szűrés, üleptetés, derítés, koaguláció) nem eltávolítható, illetve a biológiailag nem lebontható környezeti szennyezőket alakítják át kevésbé ártalmas, biológiailag könnyebben lebontható szerves, vagy szervetlen vegyületekké. Az AOP módszerek reaktív gyökök generálásán alapulnak, amelyek a vízben található vegyületekkel reagálva sok esetben végül a szennyező mineralizációját is lehetővé teszik. A gyökgenerálás számos módon történhet, energia bevitellel (fotokémiai, szonokémiai, elektrokémiai eljárások) vagy különböző kémiai anyagok segítségével (ózonos kezelés, Fenton eljárás) vagy a kettő kombinációjával.

A nagyhatékonyságú eljárások közül igen sok esetben az ultraibolya (UV) sugárzást kombinálják különböző oxidálószerekkel (pl. hidrogén-peroxid, ózon, klórtartalmú vegyületek, peroxodiszulfát vagy perszulfát ionok, stb.). Az UV fotolízis szerves vegyületek

eltávolítása szempontjából rendkívül szelektív, hatékonysága függ a szerves vegyület adott hullámhosszúságra vonatkozó moláris abszorbanciájától, valamint a gerjesztést követő fotofizikai és fotokémiai folyamatok – melyek közül a kötésfelbomlás csak az egyik lehetőség a fluoreszkálás, foszforeszkálás, ionizáció és termikus relaxáció mellett – kvantumhasznosítási tényezőjétől. Ennek megfelelően az UV fotolízis önmagában többnyire nem eléggé hatékony a szerves vegyületek eltávolítására, így nem tartozik a nagyhatékonyságú eljárások közé, viszont oxidálószerekkel való kombinációi már igen. Ez utóbbi esetekben az adalékanyagok UV fotolízise szolgáltatja a szerves vegyületek eltávolítására alkalmas gyököket, gyökionokat. Ennek megfelelően a gyökgenerálás hatékonysága elsősorban ezen adalékanyagoknak a besugárzás hullámhosszúságára vonatkozó moláris abszorbanciájának és a fotolízis következtében létrejövő gyökök, gyökionok képződésére vonatkozó kvantumhasznosítási tényezőjének értékétől függ.

2.2. Kisnyomású higanygőzlámpák a vízkezelésben

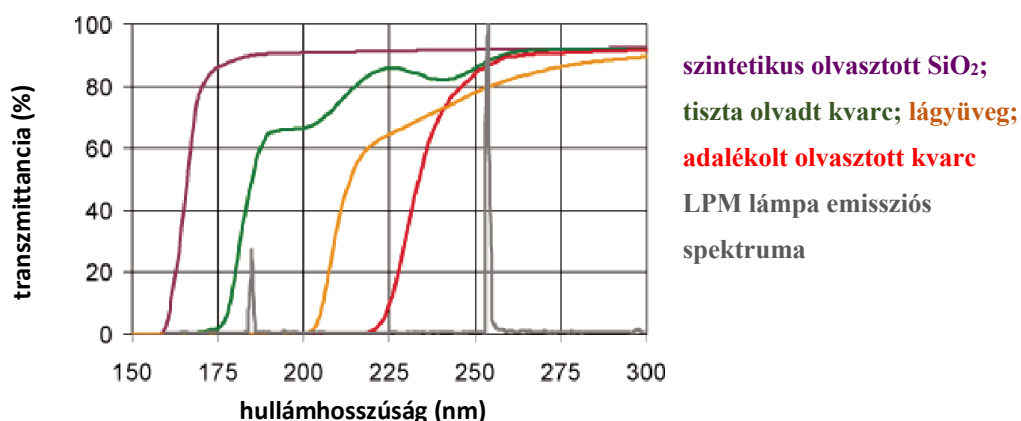
A higanygőzlámpák emissziós spektruma a bennük lévő higanygőz nyomásától függ. A kisülés következtében a Hg atomok gerjesztése vagy az elektronokkal, vagy az elektronok által gerjesztett, töltőgázként használt Ar atomokkal való ütközés során következik be. A vízkezelés során az egyik leggyakrabban használt fényforrás a kisnyomású higanygőzlámpa, mely 254 és 185 nm hullámhosszúságú fényt kibocsátó monokromatikus fényforrás.



1. ábra: Különböző nyomású higanygőzlámpák spektruma

(<https://erunquarcheck.therestaurant.jp/posts/8771607/>)

A kisnyomású higanygőzlámpa (LPM) esetén alapvetően kétféle lámpát különböztetünk meg a lámpabúra anyagának függvényében, ugyanis a 185 nm hullámhosszúságú VUV fotonok transzmissziójához megfelelő minőségű kvarcra van szükség. Ahogyan a 2. ábra mutatja, a közönséges adalékolt kvarcból készült lámpatest csak a 254 nm-es fotonokat engedi át. A 185 nm-es fotonok átengedéséhez a lámpatestet szintetikus, nagy tisztaságú kvarcból kell készíteni (Schalk és mtsi, 2005). Ennek megfelelően, a lámpatest anyaga igen meghatározó ebben az esetben.

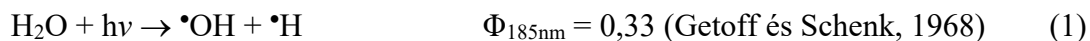


2. ábra: A különböző lámpabúra anyagok transzmittanciája a hullámhosszúság függvényében és az LPM lámpa spektruma

A kisnyomású higanygőzlámpa által kibocsátott 254 nm hullámhosszúságú UV fény igen jó germicid hatással bír, ezért gyakran alkalmazzák fertőtlenítésre. Bár a 254 nm-es fotonok energiája is elegendő sok esetben bizonyos kémiai kötések felbontásához (Cesareo és mtsi, 1986) vagy egyes molekulák ionizációjára, de ez inkább a 185 nm hullámhosszúságú vákuum-ultraibolya (VUV) fotonokra jellemző. Ezen fotonok energiája már elegendő akár a vízmolekulában, vagy az oxigénmolekulában lévő kötések felbontásához, így ózon előállításra is használják. Következésképpen a 254 és 185 nm-en sugárzó lámpákat „ózon generáló” lámpáknak is nevezik, a csak 254 nm-en sugárzókkal ellentétben. Sok esetben alkalmazzák felületek tisztítására is a 185 nm-es fényt (Moldovan és mtsi, 2014), valamint elterjedten használják kisebb laboratóriumi víztisztítóknak, és ipari méretben is nagy tisztaságú víz előállítására (Gellert és Kogelschatz, 1991).

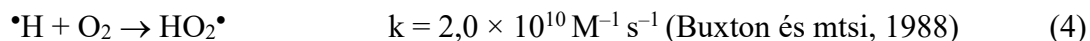
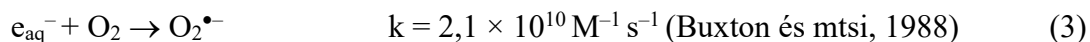
2.2.1. A víz VUV fotolízise

Általánosan elfogadott, hogy vizes oldatok VUV fotolízise során a fotonokat maga a közeg, azaz a víz nyeli el. A víz VUV fotolízise következtében annak homolitikus kötés felbomlása vagy ionizációja következik be, eltérő kvantumhasznosítási tényezővel:



Ahogy a kvantumhasznosítási tényezők értékei mutatják, a víz ionizációja, és ennek megfelelően a hidratált elektron (e_{aq}^-) képződése sokkal kisebb jelentőségű, mint a hidrogéngyök ($\bullet\text{H}$) és hidroxilgyök ($\bullet\text{OH}$) képződése. A 185 nm-es fotonokat meglehetősen kicsi moláris abszorbanciája ellenére 11 mm vastagságú vízréteg elnyeli (Al-Gharabli és mtsi, 2016), tekintettel a víz nagy koncentrációjára (55 M). Bár a legtöbb publikáció szerint az oldott anyagok nem tudnak versengeni a VUV fotonokért a vízzel, egyes szerzők ezt megkérdőjelezzik (Duca és mtsi, 2017). Sajnos azonban nincs túl sok adat az egyes anyagok 185 nm-re vonatkozó moláris abszorbanciájára vonatkozóan.

Az oldott oxigén (O_2) jelentősen megváltoztatja a gyökkészletet. A képződött e_{aq}^- és $\bullet\text{H}$ egyaránt elreagál a molekuláris oldott O_2 -nel:



A képződő $\text{O}_2^{\bullet-}$ és $\text{HO}_2\bullet$ konjugált sav-bázis párok ($\text{pK}_a = 4,8$, Bielski és mtsi, 1985). Képződésükkel két nagy reaktivitású, redukáló hatású részecske (az e_{aq}^- és a $\bullet\text{H}$) alakul át kis reaktivitású, szelektív részecskékké, mivel a $\text{O}_2^{\bullet-}$ és $\text{HO}_2\bullet$ szerves vegyületekkel való reakciói általában nagyságrendekkel lassabbak, mint az e_{aq}^- és $\bullet\text{H}$ reakciói. Azonban az oldott O_2 hatása a legtöbb esetben mégis pozitív, egyrészt mert gátolja a primer gyökök ($\bullet\text{OH}$ és $\bullet\text{H}$) rekombinációját, másrészt mert a szerves vegyületek átalakulásában igen nagy szerepük van a peroxilgyököknek, melyek az $\bullet\text{OH}$ és szerves vegyület reakciójában képződő széncentrumú gyökök és az O_2 reakciójával jönnek létre:



A peroxilgyökök képződésének sebessége a diffúzió kontrollált reakciók közé tartozik (von Sonntag és Schuchmann, 1991), képződésük megakadályozza a széncentrumú gyökök

eredeti szerves vegyületté való visszaalakulását (von Sonntag és Schuchmann, 1991), és nagyon fontos szerepet töltenek be a mineralizációban (Alfassi és mtsi 1992).

Szerves vegyületet tartalmazó vizes oldatok VUV fotolízise során azok átalakulása O_2 mentes körülmények közt történhet az e_{aq}^- -nal, $\bullet H$ -kel vagy $\bullet OH$ -kel való reakciók során, azonban oldott O_2 jelenlétében a $\bullet OH$ -kel való reakció válik meghatározóvá (Sonntag és Schuchmann, 1991). A víz VUV fotolízise és a primer gyökök képződése egy 11 mm vastag ún. fotoreaktív zónában történik. Rövid élettartamuk miatt a primer gyökök nem képesek kijutni ebből a rétegből, ezáltal a szerves szennyezővel való reakciójuk is itt játszódik le. A peroxilgyökök már hosszabb élettartammal rendelkeznek, így kijuthatnak a VUV fénnel besugárzott rétegből (Alapi és mtsi, 2017).

Az UV/VUV, vagyis a 254/185 nm-es fénnel besugárzott vizes oldatok esetén a szerves vegyületek átalakulási és mineralizációs sebessége sokszor jelentősen meghaladja az UV fotolízis során mért sebességeket, ahogyan azt számos publikációban olvashatjuk (Arany és mtsi, 2013; Ratpukdi és mtsi, 2010; Alapi és mtsi, 2017).

2.3. UV fotolízissel kombinált módszerek

Az UV fotolízis önmagában nem nagyhatékonyságú oxidációs eljárás, vízkezelés során elsősorban ivóvízfertőtlenítésre használják. A következő alfejezetekben az UV fotolízis és különböző oxidálószeres kombinációján alapuló nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokat szeretném röviden bemutatni, melyek igen ígéretes technológiák a mikroszennyezők gyors és hatékony lebontására és mineralizációjára.

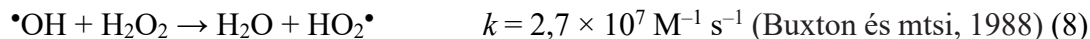
2.3.1. UV/ H_2O_2 kombináció

A hidrogén-peroxid (H_2O_2) önmagában is erős oxidálószer, ennek ellenére szerves vegyületekkel meglehetősen lassan reagál. A 254 nm-es UV fénnel besugárzott oldatában a H_2O_2 közvetlen fotolízise $\bullet OH$ -t eredményez:



A H_2O_2 moláris abszorbanciája 254 nm-en meglehetősen kicsi, értéke $19 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Chu és Anastasio, 2005). Ennek megfelelően többnyire nagy koncentrációban alkalmazzák, ahol 15-20%-a is elbomlik közvetlen fotolízissel. A mátrix komponenseinek 254 nm-re vonatkozó abszorbanciája többnyire jelentősen meghaladja a H_2O_2 -ét, ami jelentősen

csökkenti a fotolízis, és ezáltal a $\bullet\text{OH}$ képződés hatékonyságát. A H_2O_2 fotolízise során képződő $\bullet\text{OH}$ elreagálhat a H_2O_2 -al,



így annak koncentrációja nem növelhető tetszőlegesen, az optimális H_2O_2 koncentráció beállítása igen fontos az UV/ H_2O_2 eljárások esetén.

UV/ H_2O_2 kombináció alkalmazása során az egyes szerves vegyületek eltávolítása azok közvetlen UV fotolízise, valamint a H_2O_2 UV fotolízise során képződő $\bullet\text{OH}$ -kel való reakció során egyaránt történhet. A két folyamat hozzájárulását az átalakuláshoz elsősorban a szerves vegyület 254 nm-re vonatkozó moláris abszorbanciája határozza meg (3. ábra). Mivel a H_2O_2 moláris abszorbanciája meglehetősen kicsi, így a nagy moláris abszorbanciával rendelkező szerves vegyületek esetén nincs komoly versengés a fotonokért a szerves komponens és a H_2O_2 közt. Ugyanakkor a képződő $\bullet\text{OH}$ segítségével a fotolízissel nem eltávolítható szerves vegyületek is elbonthatók.

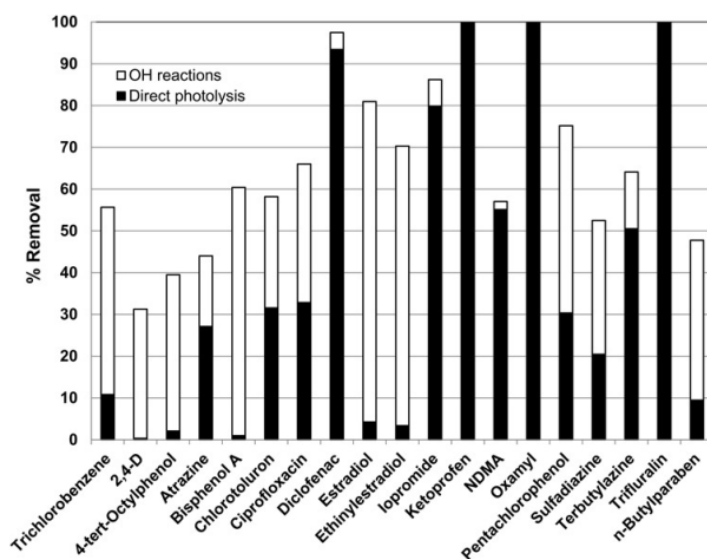


Figure 2.9 Removal yields of micropollutants in surface water with UV/ H_2O_2 at 400 mJ cm^{-2} (adapted from Wols & Hofman-Caris, 2012).

3. ábra: Szerves szennyezők eltávolítása UV/ H_2O_2 kombinációval – a közvetlen fotolízis és a $\bullet\text{OH}$ -kel való reakciók hozzájárulása az átalakuláshoz (forrás: Stefan 2017; Wols és Hoffmann, 2012)

Japánban szennyvíz mátrixban gyógyszer hatóanyagok eltávolítására vizsgálták az UV/ H_2O_2 módszer hatékonyságát. Az UV-fotolízis csak néhány gyógyszer esetén bizonyult hatékonynak, az antibiotikumok eltávolításához még jelentős, 2768 mJ/cm^2 UV-dózis is kevésnek bizonyult. Ez az energia jóval nagyobb, mint ami általában a fertőtlenítéshez

szükséges, 40-140 mJ/cm². Ezzel ellentétben UV/H₂O₂-kombináció esetén már 923 mJ/cm² nagyságú UV-dózis mellett 39 gyógyszer hatóanyag esetén 90%-os eltávolítási hatékonyságot tudtak elérni (Kim és mtsi, 2009). UV/H₂O₂ együttes alkalmazásával tehát hatékonyan csökkenthető a szerves szennyezők eltávolításához szükséges energia. Természetesen a befektetett energia nagymértékben függ a kezelendő víz optikai tulajdonságaitól és a mátrix komponenseinek koncentrációjától, hiszen a •OH-kel való reakció szempontjából ezen komponensek és az eltávolítandó szerves vegyület közt komoly versengés alakulhat ki, ami jelentősen csökkenti a hatékonyságot (Stefan, 2017).

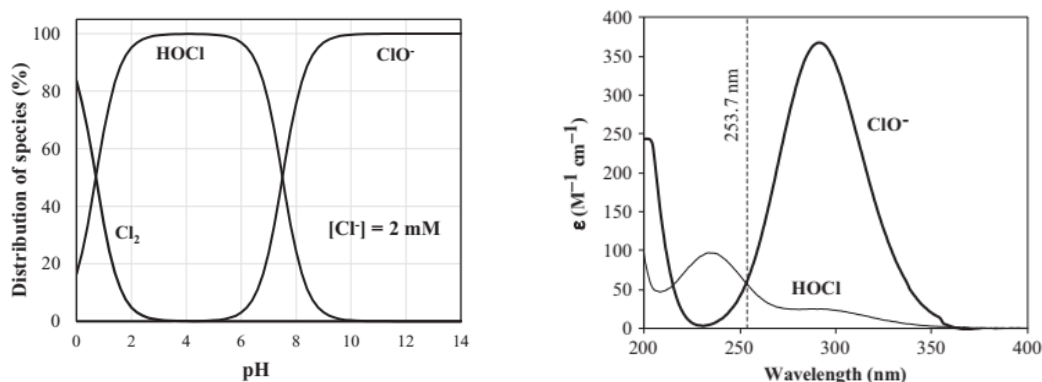
2.3.2. UV/ózon kombináció

Az ózonos kezelés önmagában is hatékony számos szerves vegyület eltávolítására (Matsushita és mtsi, 2018). Azonban az ózon (O₃) szelektív oxidálószer, mely szerves vegyületekkel való reakciójának sebességi állandója széles skálán mozog. Ózonos kezelés során így bizonyos vegyületek hatékonyan eltávolíthatók, míg mások egyáltalán nem. Az ózon vizes közegben való bomlása során •OH jön létre. A kezdő lépés az O₃ és OH⁻ közti reakció, mely következtében többlépéses reakciósorozaton keresztül végül •OH képződik (Gerrity és mtsi, 2017). Mivel az O₃-nal szemben az •OH nem szelektív reakciópartner, így sok esetben a reakció körülményekkel próbálják az O₃ gyökös átalakulását elősegíteni és így a •OH képződés sebességét növelni.

Az O₃ UV fotolízissel való kombinációja különösen hatékony és ipari méretben is gyakran alkalmazott eljárás vizek utókezelése során. Az O₃ moláris abszorbanciájának értéke 254 nm-re vonatkozóan 3300 M⁻¹ cm⁻¹ (Snelling és mtsi, 1967), ami jóval nagyobb érték, mint a H₂O₂-é. A fotolízis során •OH képződik (Prengle, 1983). Az O₃ gyökös átalakulása azonban nem csupán UV fotolízissel, hanem H₂O₂ adagolással (peroxon eljárás) is megvalósítható, de a három módszer együttes alkalmazását (UV/O₃/H₂O₂) is használják (Kamenev és mtsi, 1995). Ózonos kezelésnél a megfelelő O₃ dózis beállítása szempontjából elsősorban a víz szervesanyag tartalmát kell figyelembe venni, mivel ez erőteljesen megnövelheti a szükséges O₃ dózist (Elovitz és mtsi, 2000), ezzel együtt pedig az eljárás költségét.

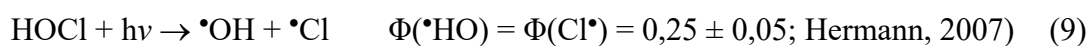
2.3.3. UV/klór eljárás

Az elmúlt évtizedben egyre nagyobb figyelmet kaptak az UV fotolízissel kombinált eljárások közül az UV/klór eljárások (De Laat és Stefan, 2017). Ezek során legtöbbször HOCl-al együtt alkalmazzák az UV fotolízist. A HOCl/ClO⁻ (pK_a = 7,5 (Morris, 1966)) moláris abszorbanciája 254 nm-en közel egyenlő (4. ábra), értéke 59 és 61 M⁻¹ cm⁻¹ (Feng és mtsi, 2007; De Laat és Berne, 2009).



4. ábra: A Cl₂, HOCl és ClO⁻ formák megoszlása a vízben a pH függvényében (baloldali ábra), a protonált és deprotonált forma moláris abszorbanciája (jobboldali ábra) (forrás: De Laat és Stefan, 2017)

A HOCl UV fotolízise következtében •OH és •Cl képződik. A képződő •Cl egy része elreagál a HOCl-al további •OH-t eredményezve:



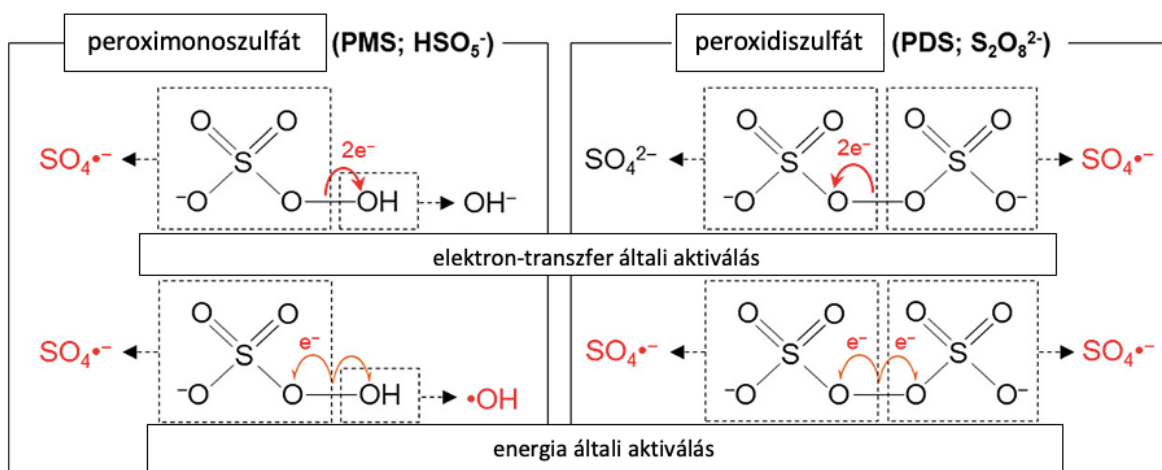
Ahogyan a fenti reakciók is jól tükrözik, ebben az esetben a •OH mellett •Cl is képződik. A reakciókörülmények beállításával növelhető a •OH hozam, ami célszerű, hiszen a •Cl-kel való reakciók klórozott szerves vegyületeket eredményezhetnek (Zhao és mtsi, 2011). Így az eljárás alkalmazása során különösen fontos a kezelt víz toxicitásának és AOX tartalmának a vizsgálata. Az UV/klór eljárások során klór forrásként ClO₂-t is alkalmazhatnak (Lee és von Gunten, 2012). Ebben az esetben az •OH mellett számos klór és oxigén tartalmú reaktív részecske képződik, maga a reakció rendszer meglehetősen összetett. A módszer alkalmazása során kiemelt figyelmet kell fordítani a toxikus klorát (ClO₃⁻) képződésére (De Laat és Stefan, 2017; Scheres Firak és mtsi, 2022).

2.4. UV/perszulfát kombinált módszer

A szulfátgyökion ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) generálásán alapuló UV/perszulfát eljárásokat sokan az UV/ H_2O_2 alternatívájaként tartják számon. A szulfátsók a H_2O_2 -hoz képest alacsonyabb szállítási és tárolási költségekkel rendelkeznek, és UV fotolízisük során nagyobb a gyökképződési hozama, mint UV/ H_2O_2 eljárás esetén. Nem elhanyagolható szempont az sem, hogy a perszulfátsók aktiválására több lehetőség is adott (Matzek és Carter; 2016). Az sem hagyható figyelmen kívül, hogy a H_2O_2 -hoz képest a perszulfátion bizonyos szerves anyagokat közvetlenül is hatékonyabban oxidál. Az $\text{SO}_4^{\bullet-}$ alapú eljárások iparban való alkalmazása napjainkban még ritka, leginkább a felszín alatti vizek és a talajvizek kármentesítésére használják (Yan és mtsi, 2016).

2.4.1. A $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generálása

$\text{SO}_4^{\bullet-}$ forrásként többnyire peroxomonoszulfát (HSO_5^- , PMS) vagy peroxodiszulfát ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, PDS) sókat alkalmaznak. A peroxodiszulfát sók tárolása, és kezelése viszonylag könnyebb, nagyobb stabilitásuk miatt. A PMS és PDS aktiválása többféleképpen megvalósítható, többek közt UV fotolízissel, átmenetifémekkel, de akár egyszerű melegítéssel is (Gao és mtsi, 2012). A $\text{SO}_4^{\bullet-}$ nagy elektródpotenciállal rendelkezik ($E^\circ = 2,6$ V) (Yang és mtsi, 2008), melynek értékét csak kismértékben haladja meg a $\bullet\text{OH}$ -é ($E^\circ = 2,9$ V).



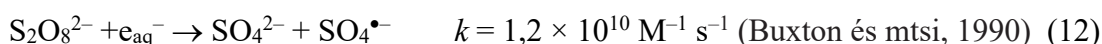
5. ábra: Különböző peroxomonoszulfát (PMS) és peroxodiszulfát (PDS) aktiválása elektron- és energiatranszfer folyamatokon keresztül (forrás: Lee és mtsi, 2020)

1. Táblázat: A PMS és a PDS néhány tulajdonságának összehasonlítása

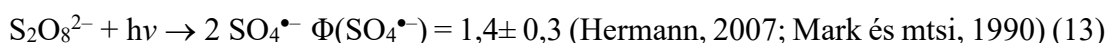
	peroxomonoszulfát (HSO₅⁻)	peroxodiszulfát (S₂O₈²⁻)
peroxidkötés disszociációs energiája	377 kJ/mol	92 kJ/mol
preferált aktiválási mód	elektronátvitelen alapuló aktiválás (pl. átmeneti fémekkel)	energiaátvitelen alapuló aktiválás (pl. fotolízis)
standard elektródpotenciál (E°)	1,82 V (Steele és mtsi, 1982)	2,08 V (Benson és mtsi, 1978)

Amint az 5. ábrán látható, a PMS és a PDS elektron- és energiatranszfer reakciók során egyaránt aktiválható, minden esetben SO₄^{•-}, emellett PMS esetén •OH is képződik. A PMS és a PDS között reaktivitásbeli eltérések vannak, mely a peroxidkötés (O-O között) elektroneloszlás szimmetriájának különbségéből adódik. A peroxidkötés homolitikus felbontása a PDS esetén kevesebb energiát igényel, mint a PMS esetén (Lee és mtsi, 2020).

Alacsonyabb hőmérsékleten (30 °C) a S₂O₈²⁻ molekulában található O-O kötés lassan, míg magasabb hőmérsékleten (90 °C) igen gyorsan felbomlik, termikusan is könnyen képződik SO₄^{•-}. Furman és munkatársai (2010) megállapították, hogy a folyamat lúgos körülmények között felgyorsul. Elektron transzfer reakció során is könnyen SO₄^{•-}-t generálhatunk PMS-ből vagy PDS-ből a következő reakcióegyenletek szerint (Ge és mtsi, 2021):



A másik lehetőség a PMS és PDS UV fotolízise, mely pH-független és a gyökképződésre vonatkozóan igen jó kvantumhasznosítási tényezővel rendelkezik.



A PDS moláris abszorbanciájának értéke (20–22 M⁻¹ cm⁻¹; Heidt, 1942; Mark és mtsi., 1990) nem sokkal nagyobb, mint a H₂O₂-é, azonban a SO₄^{•-} képződésre vonatkozó kvantumhasznosítási tényező értéke nagyobb, mint a •OH képződése a H₂O₂ fotolízise során.

A PMS moláris abszorbanciájának értéke 254 nm-en valamivel kisebb (14 M⁻¹ cm⁻¹ Herrmann, 2007; Guan és mtsi. 2011), deprotonált formájáé már nagyobb (149,5 M⁻¹ cm⁻¹), mint a PDS-é, valamint a PMS fotolízise SO₄^{•-} mellett •OH is képződik:



A SO₄^{•-} generálásán alapuló nagyhatékonyságú oxidációs eljárások egyre nagyobb jelentőséggel bírnak, ugyanis nagyon hatékony módszernek bizonyulnak nem csak a szerves

szennyezők átalakítása, hanem mineralizációja szempontjából is (Cui és mtsi, 2016). Az oxidációt követően a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ általában SO_4^{2-} -ná alakulnak át, amely környezeti szempontból nem számít veszélyes terméknek és könnyen eltávolítható a kezelt vízből (Gao és mtsi, 2012).

2.4.2. A $\bullet\text{OH}$ és $\text{SO}_4^{\bullet-}$ tulajdonságai és reakciói szerves vegyületekkel

A $\text{SO}_4^{\bullet-}$ és $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ közti reakció sebességi állandójának értéke ($6,1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, McElroy és Waygood, 1990) két nagyságrenddel kisebb, mint az $\bullet\text{OH}$ és H_2O_2 közti reakcióé ($2,7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, Buxton és mtsi, 1988), ezáltal a gyökgenerálásra használt kiindulási vegyülettel való reakció UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ eljárás során kevésbé jelent versengést, mint UV/ H_2O_2 esetén.

A $\bullet\text{OH}$ -kel való reakciók sebességi állandója függ a reakció mechanizmusától, melyet elsősorban a reakciópartner szerkezete határoz meg. A $\bullet\text{OH}$ leggyakoribb reakciói közül vizes közegben a legfontosabbak az addíció, hidrogén-absztrakció és elektrontranszfer reakciók. Aromás vagy kettős kötéseket tartalmazó szervesanyagokkal való jellemző reakciója az addíció, melynek reakciósebessége ($2,0 \times 10^9 - 1,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) különösen nagy. Az addíciónál lassabb hidrogén-absztrakció ($1,0 \times 10^7 - 1,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) elsősorban a telített szénhidrogénekkel való reakciójára jellemző. Az elektrontranszfer reakció kevésbé jellemző a $\bullet\text{OH}$ -re, a hidrogén-absztrakcióhoz képest nagyobb aktiválási energiája miatt (Wojnárovits és mtsi, 2018). A $\bullet\text{OH}$ elsősorban oxidálható szerves ionokkal (pl. Cl^- , Br^- , CO_3^{2-} , NO_2^-) reagál elektrontranszfer reakcióval, mely szerves gyököket eredményez. Ezen reakciók különösen nagy jelentőséggel bírhatnak víztisztítás során a mátrixban jelen lévő szerves anionok nagy koncentrációja miatt.

A $\text{SO}_4^{\bullet-}$ valamivel kisebb reakcióképességgel rendelkezik, mint a $\bullet\text{OH}$, ez alól azonban kivételt képeznek bizonyos aromás vegyületek (Buxton és mtsi, 2001; Liang és Su, 2009). Szerves vegyületekkel való reakciói alapvetően megegyeznek a $\bullet\text{OH}$ reakcióival, azaz elsősorban hidrogén-absztrakció, elektrontranszfer és a telítetlen kötésre történő addíció jellemző rá. A $\text{SO}_4^{\bullet-}$ azonban gyakrabban és nagyobb sebességgel reagál elektrontranszferrel, de lassabban hidrogén-absztrakcióval és addíció révén, mint a $\bullet\text{OH}$. Mindezek következménye, hogy ugyanazon vegyületnek a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -nal és $\bullet\text{OH}$ -kel való reakciója során gyakran azonos köztitermékek képződnek, bár a termékeloszlásban jelentős különbségek lehetnek (Wu és mtsi, 2021).

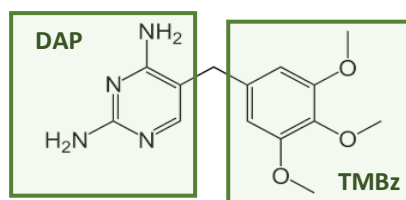
Érdemes megemlíteni, hogy a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ nagy sebességgel reagál a OH^- -nal, melynek során $\bullet\text{OH}$ képződik (Liang és Su, 2009):



Ennek megfelelően lúgos oldatokban (pH 10 felett) a szerves vegyületek átalakulásához mindkét gyök hozzájárulhat a pH-tól és az adott vegyülettel szembeni reaktivitásuktól függő mértékben.

2.5. Trimetoprim előfordulása és átalakítása nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal

A trimetoprim (TRIM) antibakteriális hatású gyógyszer hatóanyag, mely szerkezetét tekintve egy metilénhíddal összekötött pirimidin-2,4-diamin (DAP) és egy 1,2,3-trimetoxibenzol gyűrűből (TMBz) áll.



6. ábra: Trimetoprim szerkezeti képlete

TMBz: trimetoxi-benzol csoport; DAP: diamino-pirimidin csoport

A TRIM bár kezdetben maláriaellenes szerként vezették be, elsősorban antibakteriális szerként használatos. Az antibiotikumokat hatásuk alapján két nagy csoportba osztjuk. Léteznek bakteriosztatikus hatásúak, ilyen például a TRIM is. A szervezetben lévő baktériumoknak a szaporodását gátolja, de azok életben maradnak, míg a másik csoportba tartozó baktericidek el is pusztítják őket. A TRIM-t szulfonamidokkal, gyakran szulfametoxazollal (SMX) 1:5 arányban kombinálva használják a baktériumölő hatás elérésének érdekében. A TRIM-SMX kombinációnak köszönhetően széles körben elterjedt a használata, mind emberi, mind állati felhasználásra engedélyezett. Leggyakrabban húgyúti fertőzések megelőzésére, illetve kezelésére, Pneumocystis okozta tüdőgyulladás, valamint gyermekeknél középfülgyulladás kezelésére alkalmazzák.

A TRIM hatását a dihidrofolát-reduktáz enzim gátlásán keresztül fejti ki, mely katalizálja a bakteriális folsavsintézis utolsó lépését, a tetrahidrofolsav előállítását. A tetrahidrofolsav nélkülözhetetlen prekursora a timidin-monofoszfát létrehozásának, mely a timidin-trifoszfát előállításához szükséges. Amennyiben nem keletkezik timidin-trifoszfát, a

baktérium nem tud DNS-t előállítani. A baktérium így szaporodásra képtelenné válik vagy elpusztul (Wróbel és mtsi, 2020). A TRIM alkalmazása ellenjavalt várandós nőknél, ugyanis a folsav fontos a magzatnak, a gerinc és az idegcső záródása a méhben csak folsav jelenlétében jöhet létre, hiánya végtag-deformációkat, az agy elégtelen működését okozza, és a vetélés kockázatát is megnöveli.

A TRIM gyógyszeripari termelési folyamatok során keletkező szennyvízzel és a napi használatból eredő háztartási vagy kórházi szennyvízen keresztül kerülhet a környezetbe. Számos ország vizeiben, köztük az USA-ban és Európában is kimutatták jelenlétét (Brown és mtsi, 2006, Karthikeyan és mtsi, 2006). Vízben való oldhatósága rossz, 400 mg dm^{-3} (25°C -on) (Yalkowsky és mtsi., 1992). A szennyvízből biológiai kezeléssel csak kismértékben távolítható el, de UV fotolízissel is csak nehezen átalakítható, utóbbi jelentős fotostabilitásának köszönhető. Többek közt ez az egyik oka annak, hogy a felszíni vizek egyik gyakori, perzisztens szennyező anyaga.

Kim és munkatársai (2015) a 254-nm sugárzó UV LPM lámpa mellett, a 185 nm-en és 254 nm-en is sugárzó UV/VUV LPM lámpával is vizsgálták a TRIM átalakulását. Az UV fotolízissel ellentétben az UV/VUV fotolízis már alkalmas a TRIM és köztitermékei átalakítására, a képződő $\bullet\text{OH}$ miatt, mivel a TRIM és $\bullet\text{OH}$ reakciójának sebességi együtthatója $8,66 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Luo és mtsi., 2012). A módszer hatékonysága oxidálószerekkel való kombinációval (H_2O_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) tovább növelhető. Termikusan aktivált PDS esetén vizsgálva a TRIM átalakulását Ji és mtsi. (2016) megállapították, hogy a TRIM két molekuláriszlete eltérő reakciómechanizmussal alakul át: míg a trimetoxi-benzol csoport (TMBz) a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -nal való reakció következtében főként hidroxilálódik, addig a diamino-pirimidin (DAP) csoport a szingulett oxigénnel ($^1\text{O}_2$) reagál szívesebben. Luo és munkatársai (2012) meghatározták a TMBz és $^1\text{O}_2$ sebességi állandóját ($1,0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) is. A DAP esetén ugyanezen reakció sebessége két nagyságrenddel nagyobb ($3,0 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) míg az $\bullet\text{OH}$ -kel való reakcióé kisebb ($1,64 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), mint a TMBz esetén.

Az utóbbi években egyre inkább elterjedt az UV/klór eljárás, amely a TRIM esetén is jó eredményt mutat (Wu és mtsi., 2016). A TRIM és a $\text{ClO}^\bullet$ közötti reakció sebességi állandója ($2,10 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Wu és mtsi., 2016)) megközelíti a $\bullet\text{OH}$ -kel való reakció sebességi állandójának értékét. Bár a képződő klórtartalmú gyökök ($\text{Cl}^\bullet$, $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ és $\text{ClO}^\bullet$) nagyobb szelektivitással rendelkeznek, mint a $\bullet\text{OH}$, az eljárás igen hatékornak bizonyult a TRIM átalakításában, viszont számos klórozott köztitermék keletkezésével járt együtt.

Több tanulmány (Luo és mtsi, 2021; Ji és mtsi, 2016) is foglalkozik a szerves ionok hatásával az egyes eljárások során. Az eredmények alapján a kloridionok (Cl^-) kis koncentráció esetén (1 mM) főleg negatív hatással bírnak, elsősorban gyökfogóként viselkednek (Luo és mtsi, 2021), míg nagy koncentrációban (540 mM) növelik a TRIM átalakulási sebességét (Ji és mtsi, 2016) a képződő reaktív klórtartalmú gyökökkel való reakcióknak köszönhetően. A hidrogén-karbonát ion (HCO_3^-) a $\bullet\text{OH}$ -kel és $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -nal szemben is gyökfogóként viselkedik, reakcióik során kisebb reaktivitású $\text{CO}_3^{\bullet-}$ keletkezik, amely viszonylag nagy reakciósebességi állandóval reagál a TRIM-mel ($1,3 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Wols és mtsi, 2014)).

3. Célkitűzés

Dolgozatom elkészítése során célom egy antibiotikum hatóanyag, a TRIM átalakulásának és mineralizációjának vizsgálata 254 nm (UV fotolízis) és 254/185 nm-es (UV/VUV fotolízis) fénnel besugárzott oldatokban, peroxodiszulfáttal (PDS) jelenlétében (UV/PDS és UV/VUV/PDS) és anélkül. Az általam vizsgált módszerekhez összehasonlíthatósága érdekében két olyan kisnyomású higanygőzlámpát használtam, melyek elektromos és geometriai paraméterei megegyeztek, csak a lámpa búrájának anyaga különbözött. A 254 nm-en sugárzó lámpa búrája kvarcból, míg a 254 és 185 nm-en sugárzó nagy tisztaságú kvarcból készült.

Célom elsősorban ezen eljárások hatékonyságának összehasonlítása volt a TRIM átalakulás sebessége, valamint mineralizációs sebessége alapján. A mérések során vizsgáltam a PDS és az oldott O_2 koncentráció hatását, valamint kiemelt figyelmet fordítottam a 185 nm-es VUV fény additív hatásának vizsgálatára. Gyökfogók segítségével a $\bullet OH$ és $SO_4^{\bullet -}$ szerepének és azoknak a TRIM átalakulásához, valamint mineralizációjához való hozzájárulását vizsgáltam.

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokat többnyire utókezelésként használják víztisztítás során, ezért a gyakorlati alkalmazhatóság vizsgálata céljából, valós körülmények közt, azaz biológiailag tisztított kommunális szennyvízben is elvégeztem a méréseket. A lejátszódó folyamatok és a hatások értelmezésének és megértésének érdekében a mátrixban nagy koncentrációban előforduló ionok, a Cl^- és HCO_3^- hatását is vizsgáltam.

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált anyagok

Munkám során az oldatok elkészítéséhez Millipore Milli-Q Direct 8/16 típusú készülékkel előállított nagytisztaságú Milli-Q (MQ) vizet használtam. A Milli-Q víz fajlagos vezetőképessége $<13,2 \mu\text{S cm}^{-1}$, ellenállása $<18,2 \text{ M}\Omega$ volt. A kísérleteknél minden esetben $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ kiindulási koncentrációjú TRIM oldatot kezeltünk, a nátrium-peroxodiszulfát (PDS) koncentrációját $5,0 \times 10^{-4} \text{ M} - 2,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ tartományban változtattuk. A reakció leállítása a PDS koncentrációjához képest tízszeres feleslegben adagolt nátrium-tioszulfáttal történt.

2. Táblázat: Felhasznált anyagok tisztasága és gyártója

Felhasznált anyag	Tisztaság	Gyártó
Trimetoprim (TRIM)	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich
Oxigén	4.5 (99,995%)	Messer Hungarogáz
Nitrogén	4.5 (99,995%)	Messer Hungarogáz
Levegő	ipari	Messer Hungarogáz
Metanol	HPLC minőség	VWR
Hangyasav	HPLC minőség	VWR
Ammónium-formiát	HPLC minőség	VWR
Nátrium-klorid	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich
Nátrium-hidrogénkarbonát	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich
Nátrium-peroxodiszulfát	$\geq 99\%$	VWR
Nátrium-tioszulfát	$\geq 99\%$	VWR

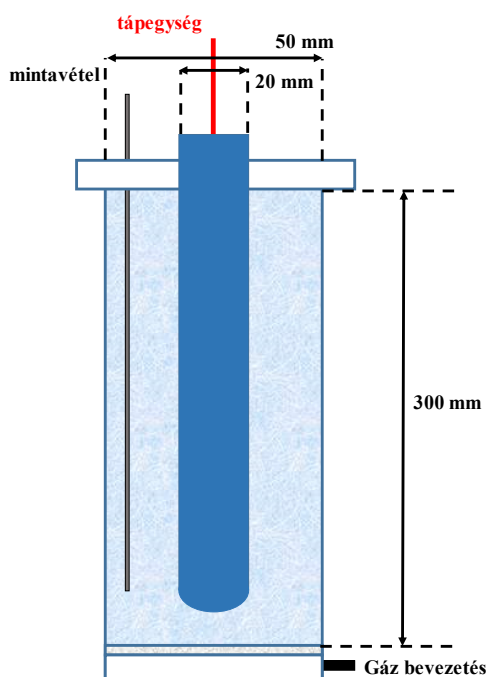
3. Táblázat: A felhasznált biológiailag tisztított kommunális szennyvíz vízanalitikai paramétere

pH	7,8
Vezetőképesség ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	1258
KOI (mg L^{-1})	24,4
$\text{NH}_4 - \text{N}$ (mg L^{-1})	$<0,4$
$\text{HCO}_3^- - \text{C}$ (mg L^{-1})	103,4
$\text{NO}_3^- - \text{N}$ (mg L^{-1})	3,37
Cl^- (mg L^{-1})	120
TOC (mg L^{-1})	5-7

A felhasznált anyagok tisztaságát és gyártóját a 2. Táblázat tartalmazza. A mátrixhatás vizsgálatához biológiailag tisztított szennyvizet használtam, melynek vízanalitikai jellemzőit a 3. Táblázat tartalmazza.

4.2. Kísérleti berendezés

A méréseim során kétféle, LightTech gyártmányú kisnyomású higanygőzlámpát (GCL307T5L fényforrást az UV fotolízishez és GCL307T5VH típusú fényforrást az UV/VUV fotolízishez) használtunk. A fényforrások elektromos teljesítménye (15 W, UV teljesítmény 4,3 W) és geometriai paraméterei (307 mm hosszúság és 20 mm átmérő) megegyeztek, különbség csak a lámpabúra anyagában volt. Az UV lámpa búrája hagyományos kvarcbúra volt, mely csak a 254 nm-es UV fotonok átengedésére alkalmas, míg az UV/VUV fotolízis során alkalmazott lámpa búrája szintetikus kvarcból készült, ami a 185 nm-es VUV fotonokat is átengedi. Vas-oxalát aktinometriával (Hatchard és Parker, 1956) meghatároztuk a 254 nm-es fotonok fluxusát, ennek értéke mindkét lámpa esetén $4,21 \times 10^{-6} \text{ mol}_{\text{foton}} \text{ s}^{-1}$ volt. A 185 nm-es fotonok fluxusa metanol aktinometriával (Oppenlander and Schwarzwald, 2002) meghatározva $4,90 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{foton}} \text{ s}^{-1}$ volt.



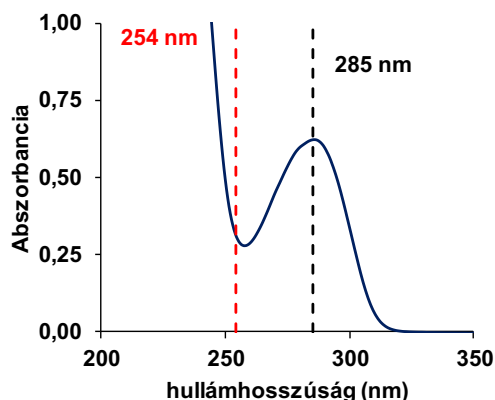
7. **ábra:** Az UV és az UV/VUV_{185nm} fotolízishez használt kísérleti berendezés felépítése

A fényforrás egy 50 mm belső átmérőjű üvegreaktorba merült (7. ábra), így a fény optikai úthossza 15 mm volt. A vizsgálatok során minden esetben 400 mL oldatot kezeltem,

amit a mérés előtt legalább 15 percig, majd a mérés során folyamatosan buborékolattunk át a megfelelő gázzal (levegő, nitrogén) a reaktor alján lévő porózus üvegszűrőn keresztül. A mintavétel az oldatba merülő üveg mintavételi csövön keresztül történt.

4.3 Alkalmazott analitikai módszerek

A TRIM kiindulási koncentrációját spektrofotometriásan ellenőriztem. Az átalakulás során vett minták spektrumát Agilent 8453 diódasoros spektrofotométerrel, 1,0 cm-es kvarcküvetében mértem. A TRIM abszorpciós spektrumának maximuma 285 nm-nél van, moláris abszorbanciája a Lambert-Beer törvény alapján 285 nm-en $5370 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 254 nm-en pedig $4044 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.



8. ábra: A TRIM abszorpciós spektruma

A fluoreszcens fény intenzitását Hitachi F4500-as fluoreszcens spektrofotométerrel mértem. A TRIM gerjesztése 254 nm-en történt. A pH mérése InoLab pH 730p típusú pH-mérővel történt, Sentix 61 típusú üvegelektrodot használva.

A kezelt minták koncentrációjának meghatározása, valamint a komponensek elválasztása folyadékkromatográfiásan történt. Az elválasztáshoz diódasoros UV (DAD) detektorral ellátott Agilent 1100 típusú HPLC-t használtunk. A TRIM és bomlástermékei elválasztása Gemini 3u C6-phenyl 110A típusú kolonnán történt, $0,4 \text{ mL perc}^{-1}$ áramlási sebességgel, 10:90 arányú metanol:formiát-puffer (20 mM) eluenst alkalmazva. A TRIM retenciós ideje ezen körülmények között 7,0 perc volt. A vegyület kezdeti átalakulási sebességét a kinetikai görbék kezdeti szakaszára a legkisebb négyzetek módszerével illesztett egyenesek meredekségéből számoltam.

A minták teljes szerves széntartalma (TOC) az összes szén (TC) és szervesetlen szén (IC) különbségéből számítható. A TC, IC és TOC meghatározásához az Analytik Jena által

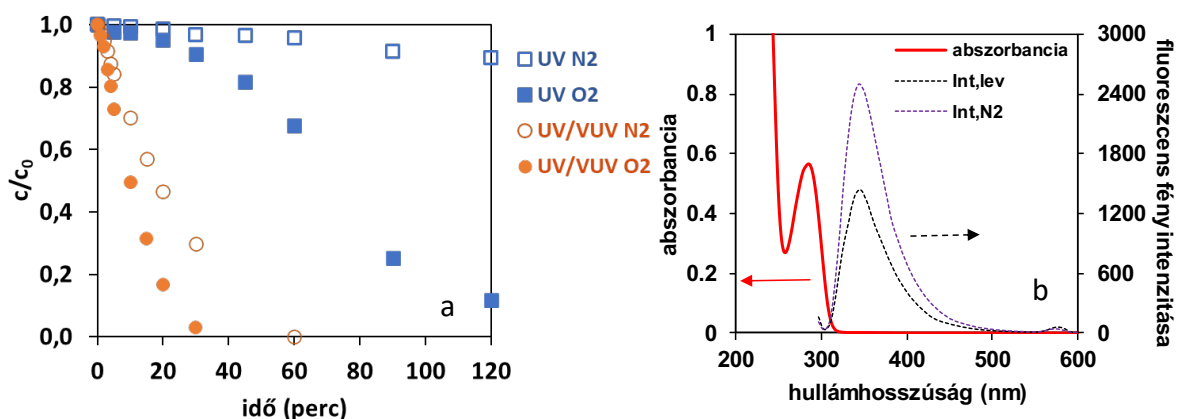
gyártott multi N/C 3100 típusú berendezést használtuk, mérési tartománya: $0,5 \text{ mg L}^{-1} - 1,0 \text{ g L}^{-1}$. A műszer működése magas hőmérsékletű termokatalitikus oxidáción alapul, a mintát oxidálva szén-dioxid keletkezik, mely mennyisége arányos a teljes széntartalommal (TC). A mintához automatikusan, folyamatosan adagolt foszforsav direkt módon teszi lehetővé szervetlen széntartalom (IC) meghatározását.

Az adszorbeálható klórtartalmú szerves vegyületek mennyiségének meghatározása, azaz a minták AOX tartalmának mérése Analytik Jena Multi X 2500 készülékkel, a mintaelőkészítést pedig APU-2 automata mintaelőkészítővel történt. A megfelelő minőségű aktív szénen adszorbeált szerves halogénvegyületek meghatározása elégetésük után, ezüst-halogenid csapadék képződésen alapuló automatizált coulometriás végpontjelzésű titrálással történik. A mérések során a mintákat $5 \text{ v/v\% } 17,0 \text{ g dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ oldat hozzáadásával készítettük elő a műszer használati leírásának megfelelően.

5. Eredmények és értékelésük

5.1. Trimetoprim átalakítása UV és UV/VUV fotolízissel

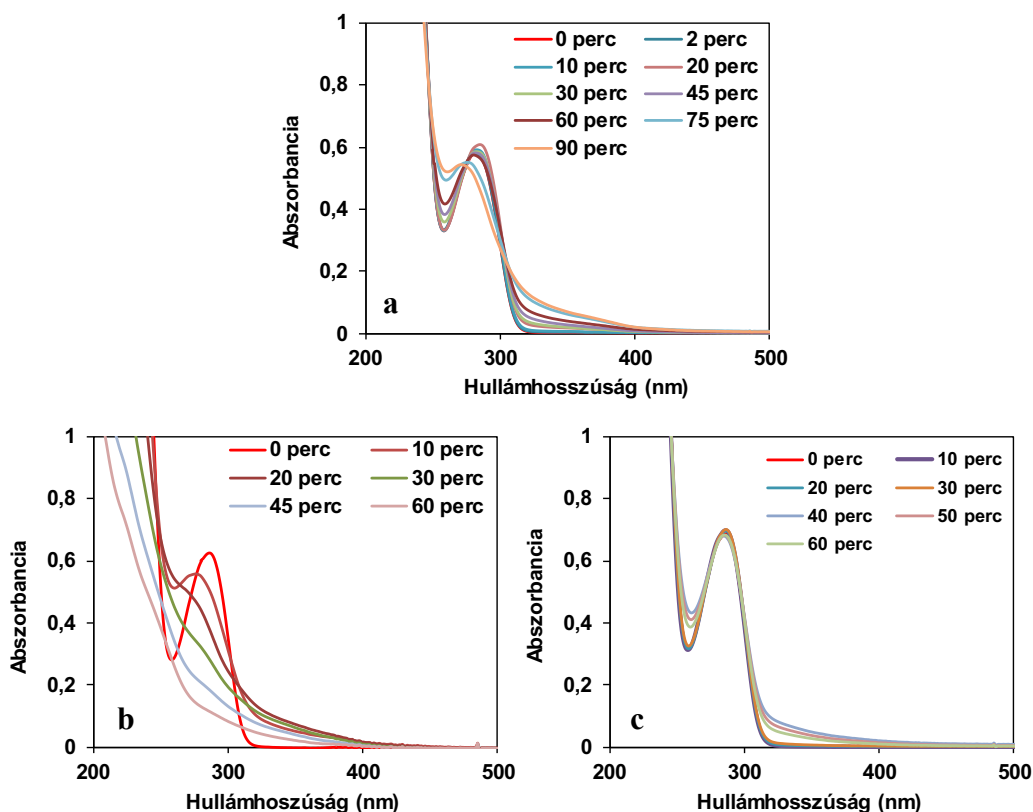
Mint minden szerves vegyület, így a TRIM fotolízisének hatékonysága is elsősorban a besugárzó fény hullámhosszától, azaz ebben az esetben 254 nm-re vonatkozó moláris abszorbanciájától függ. Ez az érték a TRIM esetén $4044 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, ami alapján azt várnánk, hogy az UV fotolízis hatékony az átalakításában. Ennek ellenére a TRIM oxigénmentes oldatban gyakorlatilag egyáltalán nem alakul át, míg oldott O_2 -t tartalmazóban egy 20 perces indukciós periódus után kezdődik az átalakulása (9a. ábra). Mivel egy gerjesztett állapotú szerves molekula relaxációja sokféleképpen mehet végbe, megvizsgáltuk a 254 nm-es fényrel gerjesztett TRIM fluoreszkálását. Ahogyan a 9b. ábra mutatja, a TRIM intenzíven fluoreszkál, az emittált fény intenzitását csökkenti az oldott O_2 jelenléte. A 20 perces indukciós periódus utáni átalakulás feltehetően a gerjesztett állapotú TRIM és O_2 közti reakcióban képződő szingulett O_2 -nel ($^1\text{O}_2$) való reakciónak köszönhető. Luo és mtsi. (2012) eredményei szerint a TRIM reagál a $^1\text{O}_2$ -nel ($3,0 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), ami megerősíti ezt a feltevést.



9. ábra: TRIM ($1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$) átalakulása UV és UV/VUV fotolízis során (a) és a TRIM oldat abszorpciós és emissziós spektruma (b) (utóbbi 254 nm hullámhosszúságú gerjesztő fény esetén)

A TRIM UV és UV/VUV fotolízise során egyaránt felvettük a kezelt oldatok spektrumait (10. ábra). A 285 nm-en látható abszorpciós maximum elsősorban a TMBz molekula részlethez (6. ábra) köthető, Luo és mtsi (2012) munkája szerint elsősorban ez a molekularész reagál a $^1\text{O}_2$ -nel, melynek eredményeként az aromás gyűrű közti $-\text{CH}_2-$ hídnál történik a kötésfelbomlás, amit a DAP hidroxilációja, illetve a TMBz karboxilációja kísér. 90 perc UV fotolízis során O_2 jelenlétében a TRIM közel 80%-a átalakul. Az abszorpciós

maximum a kisebb hullámhosszúságok felé tolódik, azonban jelentős abszorbancia csökkenés nem figyelhető meg 285 nm-en (10. ábra), ami arra utal, hogy a TRIM „kettészakadása” után a két molekularészlet további alakulása meglehetősen lassú. Ezt alátámasztja az elhanyagolható mértékű mineralizáció (11. ábra) (Luo és mtsi, 2012).

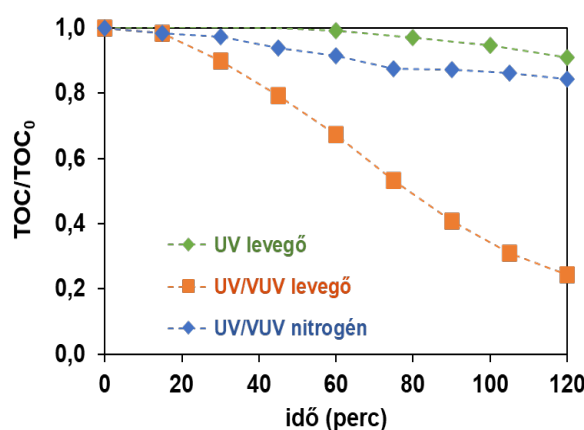


10. ábra: A TRIM oldatok spektrumának változása UV (a) és UV/VUV fotolízis (b; c) esetén, levegővel (a; b) és nitrogénnel átbuborékolgatott (c) oldatokban

UV/VUV fotolízissel nitrogénnel telített oldatban 60 perc alatt, oldott O_2 jelenlétében 30 perc alatt alakult át a TRIM (9.a ábra), a kezdeti átalakulási sebesség pedig több mint 50%-kal megnő ($r_0^{N_2} = 5,00 \times 10^{-8} \text{ M s}^{-1}$; $r_0^{O_2} = 8,17 \times 10^{-8} \text{ M s}^{-1}$). UV fotolízissel, O_2 jelenlétében 30 perc alatt kevesebb, mint 10%-os átalakulás volt mérhető, ami jól mutatja a kis intenzitású 185 nm-es fotonok által generált gyökök hozzájárulásának jelentőséget a TRIM átalakuláshoz. UV/VUV fotolízis esetén a 185 nm-es VUV fotonokat a víz nyeli el, így $H^\bullet$ és $\bullet OH$ keletkezik az oldatban (1), a velük való reakciók jelentősen hozzájárulnak a szervesanyagok átalakulásához (Bagheri és Mohseni, 2015). Eredményeink alapján az oldott O_2 jelentősen növelte a TRIM átalakulási sebességét UV/VUV fotolízis során (9.a ábra), ami részben az O_2 gyökkészletre gyakorolt hatásának, valamint a szerves peroxilgyökök képződésének tulajdonítható. Oldott O_2 jelenlétében a domináns reakció partner a $\bullet OH$,

mivel a $\text{H}^\bullet$ többnyire az oldott O_2 -nel reagál (4), ami kisebb reaktivitású és szelektív $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ képződéséhez vezet. Azonban Luo és mtsi. (2012) feltételezik, hogy a TRIM a $\text{O}_2^{\bullet-}$ -al is elreagálhat töltésátviteli reakció során, illetve a TRIM és az e_{aq}^- közti reakció értékét $13,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ -nek határozták meg, ami alátámasztja a közvetlen töltésátmenet általi átalakulás lehetőségét. Gyökös átalakulás során az oldott O_2 elreagál a szerves vegyületből képződő széncentrumú gyökökkel, így szerves peroxilgyökök képződésén keresztül új reakcióutat nyit meg a szervesanyagok átalakulásához, valamint gátolja azok visszaalakulását az anyavegyületté. Ehhez hozzájárulhat még az O_2 UV fotolízisének tapasztalt pozitív hatása, hiszen a gyökös folyamatok mellett a TRIM UV fotolízise is lejátszódik a 254 és 185 nm-en egyaránt sugárzó fényforrás esetén.

Különösen nagy a hatása az oldott O_2 -nek UV/VUV fotolízis során a mineralizáció sebességére volt. Az oldat TOC értéke oldott O_2 nélkül 120 perc alatt csupán 10%-kal csökken, míg levegővel átbuborékolatott oldatban 80%-kal (11. ábra). Mindez összhangban van a spektrofotometriás mérések eredményével. A 10. ábrán bemutatott UV/VUV fotolízisnél felvett spektrum sorozatoknál O_2 -mentes körülmények közt a 285 nm-en mért abszorbancia 60 perc alatt alig változik, annak ellenére, hogy a TRIM elbomlik, ami az aromás köztitermékek felhalmozódására, illetve nagyon lassú tovább alakulására utal.

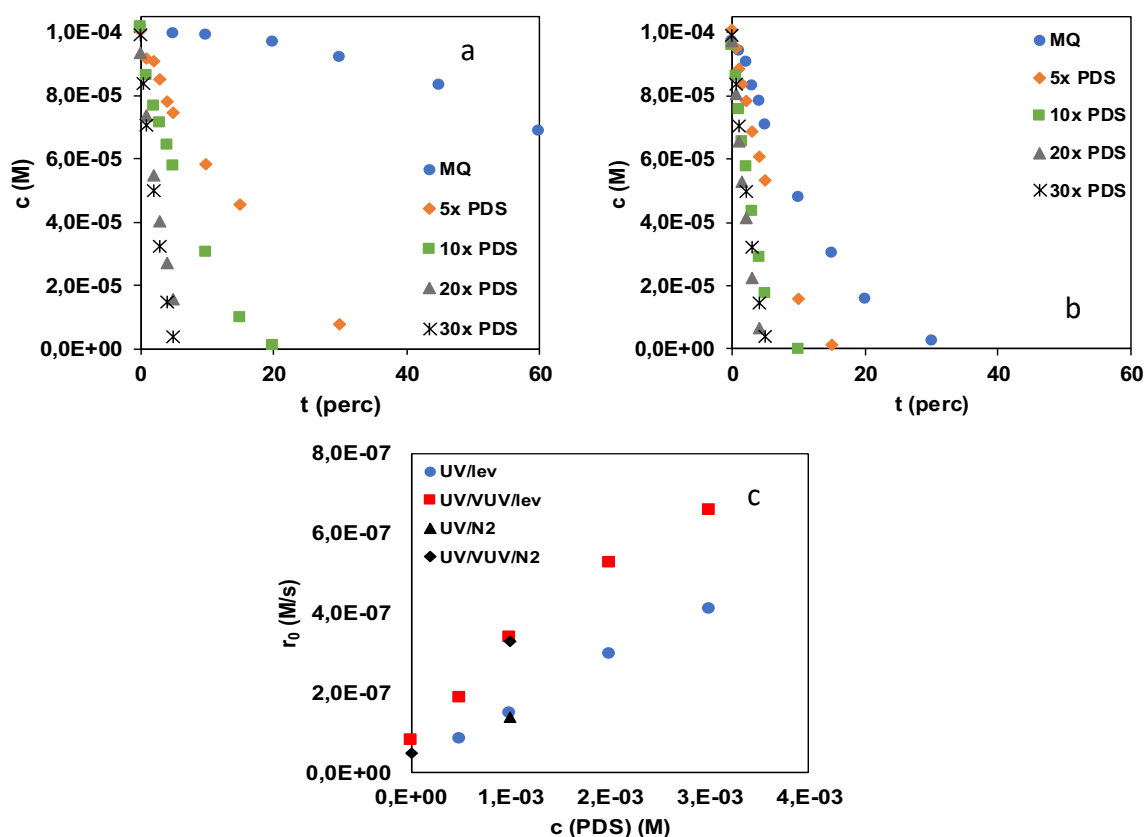


11. ábra: A TRIM mineralizációja UV és UV/VUV fotolízis esetén levegővel és nitrogénnel telített oldatokban

5.2. TRIM átalakulása UV/PDS és UV/VUV/PDS eljárással

5.2.1. PDS koncentráció hatása

Mindkét fényforrás alkalmazása mellett megvizsgáltuk a kiindulási PDS koncentráció hatását $5,0 \times 10^{-4} \text{ M} - 3,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ tartományban, azaz a TRIM-hoz képest 5-től 30-szoros feleslegig adagolva a PDS-t. UV/PDS és UV/VUV/PDS esetén egyaránt lineárisan nőtt a koncentráció növelésével a TRIM átalakulási sebessége (12.c ábra).



12. ábra: A TRIM bomlásgörbéi UV/PDS (a) és UV/VUV/PDS (b) esetén levegővel átbuborékolatott oldatokban, valamint a kezdeti átalakulási sebességek (c) levegővel és nitrogénnel átbuborékolatott oldatokban (MQ: Milli-Q vízben PDS nélkül mérve; az ábrán feltüntetett értékek a PDS koncentráció TRIM koncentrációhoz viszonyított koncentrációt jelenti)

A TRIM moláris abszorpciája ($4044 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 254 nm-en két nagyságrenddel nagyobb, mint a $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -é ($30 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). A legnagyobb PDS koncentráció esetén a két anyagra számolt kezdeti abszorbanca értékek 0,607 a TRIM és 0,135 a PDS-re vonatkozóan, azaz a fotonok közel 75%-át a TRIM nyeli el, míg a $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ a koncentrációjától függő

mértékben, de kevesebb, mint 27%-át. A TRIM UV fotolízisének hozzájárulása korábbi eredményeink alapján annak átalakulásához kezdetben rendkívül kicsi. A PDS hozzáadása jelentősen megnövelte az átalakulás sebességét már $5,0 \times 10^{-4}$ M koncentrációban is. A TRIM a PDS UV fotolízise során képződő $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -nal $3,88 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Luo és mtsi., 2021) sebességi állandóval reagál, ami közel fele a $\bullet\text{OH}$ -kel való reakció sebességi állandójának ($8,66 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Luo és mtsi., 2012)).

A 4. táblázat tartalmazza a fotonfluxusok, a moláris abszorbananciák és a kvantumhasznosítási tényezők alapján számolt kezdeti gyökképződési sebességeket, a víz VUV fotolíziséből származó $\bullet\text{OH}$ -re és a PDS UV fotolíziséből származó $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -ra nézve. A $\bullet\text{OH}$ képződés sebességének számolása az alábbi egyenlet alapján történt:

$$r_0(\bullet\text{OH}) = \phi_{185\text{nm}} \times \Phi^{\bullet\text{OH}} \quad (16)$$

ahol $\Phi^{\bullet\text{OH}} = 0,33$ a víz VUV fotolízise során a $\bullet\text{OH}$ képződés kvantumhasznosítási tényezője (1), és $\phi_{185\text{nm}} = 7,84 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{foton}} \text{ L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 185 nm-es fotonok fluxusa. A besugárzott oldatréteg 15 mm vastag volt, ami biztosítja a VUV fotonok teljes mértékű elnyelődését (Al-Gharabli és mtsi, 2016). A $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -képződés sebességének számolásánál figyelembe vettük, hogy a 254 nm-es fotonoknak csak egy részét nyeli el a PDS:

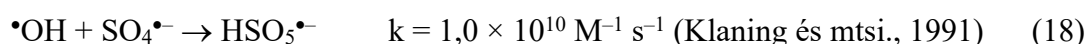
$$r_0(\text{SO}_4^{\bullet-}) = \phi_{254\text{nm}} \times (I_{\text{abs}}/I_0)_{254\text{nm}} \times \Phi^{\text{SO}_4^{\bullet-}} \quad (17)$$

ahol $\Phi^{\text{SO}_4^{\bullet-}} = 1,4$ (Hermann, 2007; Mark és mtsi, 1990) a PDS UV fotolízise során a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ képződés kvantumhasznosítási tényezője; $(I_{\text{abs}}/I_0)_{254\text{nm}}$ a $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 254 nm-re vonatkozó fényelnyelése; $\phi_{254\text{nm}} = 6,73 \times 10^{-6} \text{ mol}_{\text{foton}} \text{ L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pedig a 254 nm-es fotonok fluxusa. A számolások alapján a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ képződési sebessége a nagyobb fotonfluxus és kvantumhasznosítási tényező, valamint a PDS kiindulási koncentrációja miatt, annak kis moláris abszorbananciája ellenére is jelentősen meghaladja a $\bullet\text{OH}$ képződés sebességét (4. Táblázat).

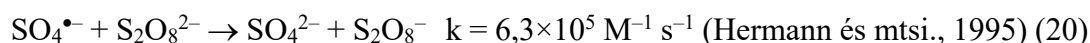
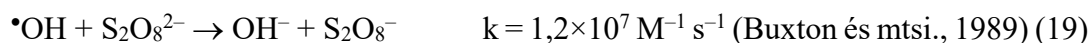
4. Táblázat: Az UV/PDS és UV/VUV/PDS eljárások során mért kezdeti átalakulási sebességek

PDS konc. ($\times 10^{-3}$ M)	r ₀ gyökképződési sebesség (M s ⁻¹)		r ₀ ^{TRIM} ($\times 10^{-7}$ M s ⁻¹)				szinergizmus $\frac{r_0^{\text{UV/VUV/PDS}}}{(r_0^{\text{UV/PDS}} + r_0^{\text{UV/VUV}})}$
	SO ₄ ^{•-} ($\times 10^{-7}$ M s ⁻¹)	•OH ($\times 10^{-7}$ M s ⁻¹)					
			UV		UV/VUV		
			levegő	N ₂	levegő	N ₂	levegő
0	-	0,65	–	–	0,82±0,13	0,5±0,06	
0,50	4,76		0,86±0,18		1,88±0,10		1,12
1,00	9,28		1,49±0,32	1,39±0,23	3,38±0,07	3,28±0,50	1,47
2,00	17,6		2,98±0,21		5,27±0,12		1,39
3,00	25,6		4,08±0,40		6,58±0,91		1,34

A 185 nm-es VUV fotonokat valószínűleg UV/VUV/PDS esetén is elsősorban a víz nyeli el, és O₂ jelenlétében a víz VUV fotolízise által képződő •OH szerepe továbbra is meghatározó lehet a TRIM átalakításában. Ezt alátámasztja, hogy az UV/VUV/PDS esetében az átalakulási sebességek körülbelül kétszeresére nőttek az UV/PDS eljáráshoz képest. Azonban érdemes megvizsgálni a képződő gyökök egymással és a S₂O₈²⁻-nal való reakcióinak lehetőségét is. A •OH és SO₄^{•-} reakciója meglehetősen gyors:



A képződő HSO₅^{•-} UV fotolízise további SO₄^{•-} képződését eredményezheti (14). Azonban $1,0 \times 10^{-4}$ M TRIM koncentráció mellett, tekintettel a gyökök TRIM-mel való reakcióinak sebességi állandójára, valamint a koncentráció viszonyokra valószínűbb, hogy mindkét gyök inkább a TRIM-mel, vagy a PDS-sel reagál és nem egymással. A •OH és SO₄^{•-} PDS-el való reakcióinak sebességi állandója két, illetve négy nagyságrenddel kisebb, mint a TRIM ezen gyökökkel való reakcióié, így valószínűbb, hogy mindkét reaktív részecske elsősorban a TRIM-mel reagál.



A sebességi állandók és kiindulási koncentrációk alapján, a legnagyobb PDS koncentráció esetén is a •OH 96%-a, a SO₄^{•-} pedig közel 100%-a a TRIM-mel fog reagálni. Kérdéses azonban, hogy az adott PDS koncentrációk mellett vajon megtörténik-e a PDS közvetlen VUV fotolízise, mely jelentősen visszaszoríthatja az •OH képződést és megnövelheti a SO₄^{•-}

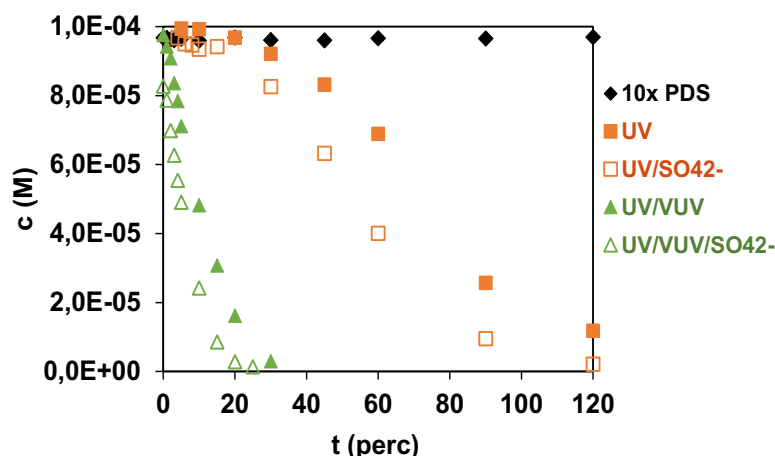
képződés sebességét. A szakirodalomban a PDS VUV fotolízisére vonatkozóan viszont nem találtunk adatot.

5.2.2. Szinergizmus és a SO_4^{2-} hatása

Az $r_0^{\text{UV/VUV/PDS}}$ érték és az $r_0^{\text{UV/PDS}} + r_0^{\text{UV/VUV}}$ értékek (4. Táblázat) hányadosa alapján vizsgáltuk, hogy UV/VUV/PDS esetén a víz VUV fotolíziséből (vagyis a $\bullet\text{OH}$ képződésből) származó hozzájárulás és a PDS UV fotolíziséből (azaz $\text{SO}_4^{\bullet-}$ képződésből) származó hozzájárulás mértékét meghaladja-e a TRIM átalakulási sebesség növekedésének mértéke, azaz megfigyelhető-e szinergizmus. Különösen nagyobb PDS koncentrációknál a számolt hányados értéke 1,4 körüli, ami szinergizmusra utal. Ennek oka lehet a PDS VUV fotolízisének hozzájárulása (ez függ a PDS moláris abszorbanciájától és a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ képződésére vonatkozó kvantumhasznosítási tényezőtől is), melyre vonatkozóan azonban a szakirodalomban nem találtunk adatot. Egy másik lehetséges magyarázat, hogy a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ szerves vegyülettel való reakciója során keletkező SO_4^{2-} (21) képes elnyelni a 185 nm-es VUV fotonokat ($\varepsilon_{185\text{nm}}=160 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), ezáltal visszaszolgáltatta a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -t (22) (Li és mtsi, 2021):

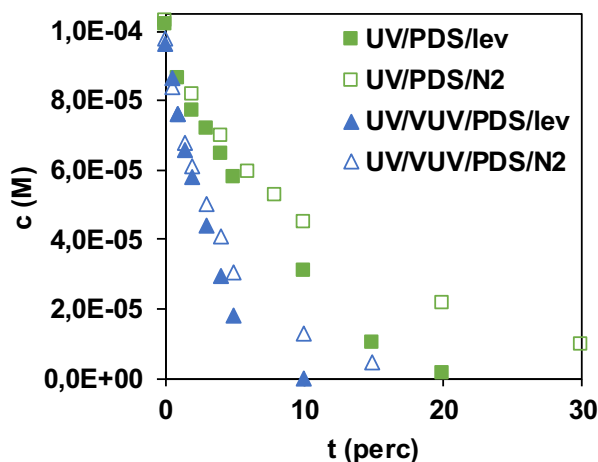


A SO_4^{2-} szerves vegyület átalakulása során tapasztalt pozitív hatásáról UV/VUV fotolízis során néhány publikáció is beszámol (Wen és mtsi, 2020, Li és mtsi, 2021). Ennek igazolására mi is megnéztük a SO_4^{2-} hatását mind UV, mind UV/VUV fotolízis során. Ahhoz, hogy a kísérleti eredményeinket megfelelően értelmezni tudjuk, szükség volt olyan mérésekre is, amelyek igazolják, hogy valóban az UV fény által aktivált PDS-ből képződnek a reaktív gyökök, a PDS-sel való közvetlen reakció hozzájárulása ezzel nem összemérhető. Ahogyan a 13. ábrán látható, ennek megfelelően vizsgáltuk egyrészt a PDS hatását a TRIM átalakulására besugárzás nélkül, valamint a SO_4^{2-} hatását UV és UV/VUV sugárzás mellett. Az eredményeink azt mutatják, hogy $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ PDS koncentráció hatására besugárzás nélkül nem tapasztaltunk átalakulást. $3,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ koncentrációjú SO_4^{2-} (nátrium-szulfát) hozzáadásának hatására viszont nem csak UV/VUV, hanem UV fotolízis során is enyhe pozitív hatást tapasztaltunk, bár ennek mértéke jelentősen elmarad a PDS hatásától.



13. ábra: A TRIM átalakulása PDS ($1,0 \times 10^{-3}$ M) jelenlétében besugárzás nélkül, valamint szulfácionok ($3,0 \times 10^{-3}$ M) jelenlétében, UV és UV/VUV fotolízis során

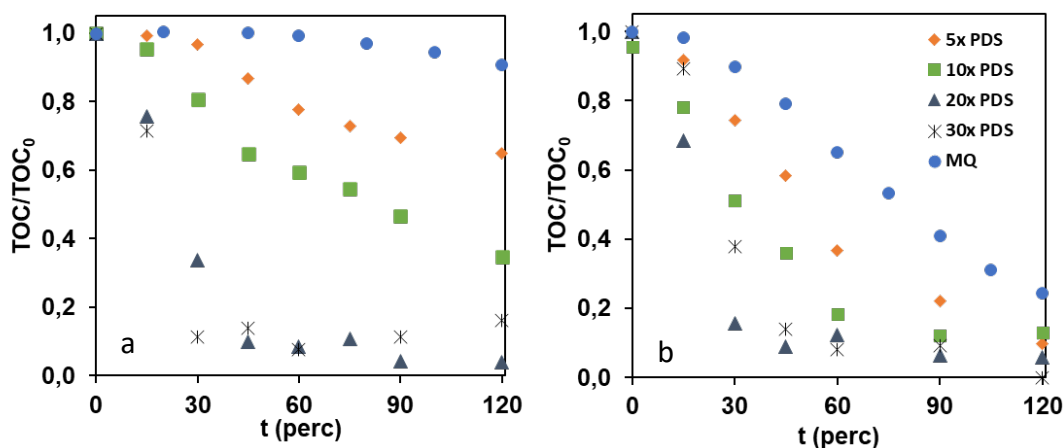
UV és UV/VUV fotolízis során az oldott O_2 hatása a TRIM átalakulására (9. ábra), UV/VUV esetén pedig a mineralizációra (11. ábra) is szignifikáns volt. UV fotolízisnél ezt a 1O_2 képződésével és szerepével értelmeztük, míg VUV fotolízis során az O_2 jelentősen befolyásolja a gyökkészletet. A kombinált módszerek (UV/PDS és UV/VUV/PDS) esetén az O_2 hatása elsősorban a reakció előre haladtával nyilvánul meg, a kezdeti átalakulási sebességet csak kismértékben befolyásolja (14. ábra, 4. Táblázat). Ennek oka lehet, hogy a $SO_4^{\bullet-}$ -n alapuló reakciók esetén az oldott O_2 nem befolyásolja olyan jelentősen a primer gyökkészletet, azaz a $SO_4^{\bullet-}$ képződését és koncentrációját (14. ábra). Mindez megerősíti, hogy a kombinált módszerek esetében a $SO_4^{\bullet-}$ a domináns reakciópartner.



14. ábra: Az oldott O_2 hatása a TRIM átalakulására UV/PDS és UV/VUV/PDS eljárások esetén $1,0 \times 10^{-3}$ M (azaz 10x) PDS koncentráció mellett

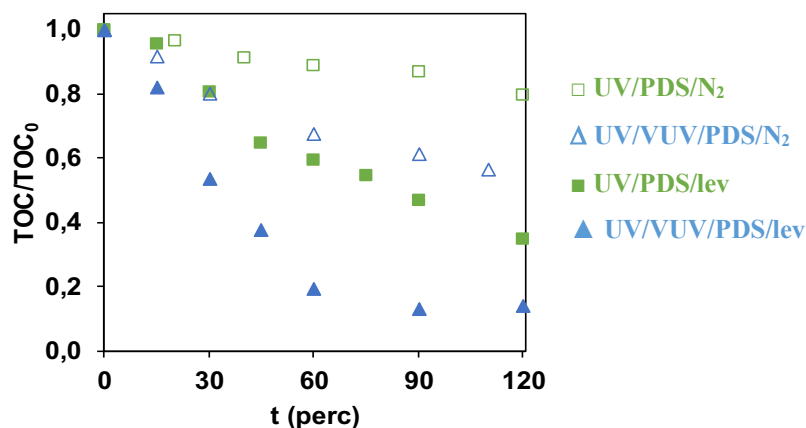
5.2.3. Mineralizáció UV/PDS és UV/VUV/PDS esetén

UV/VUV fotolízisnél a $\bullet\text{OH}$ hozzájárulása nem csak a TRIM átalakulási, hanem mineralizációs sebességét is jelentősen megnövelte (11. ábra), utóbbi mértéke UV fotolízisnél elhanyagolható volt. UV/PDS esetén a TRIM átalakulása és a TOC csökkenése is a $\text{SO}_4\bullet^-$ iniciálta reakcióknak köszönhető, míg UV/VUV/PDS esetében az $\bullet\text{OH}$ és a $\text{SO}_4\bullet^-$ együttesen járulhat hozzá a szervesanyagok mineralizációjához. A TRIM koncentrációjához képest ötszörös és tízszeres PDS koncentrációknál még van különbség az UV/PDS és UV/VUV/PDS módszerek hatékonysága közt, azonban húszszoros, illetve harmincszoros PDS koncentráció hozzáadásával már nincs, a TOC teljesen elfogy ~40 perc kezelés után függetlenül az alkalmazott fényforrástól (15. ábra).



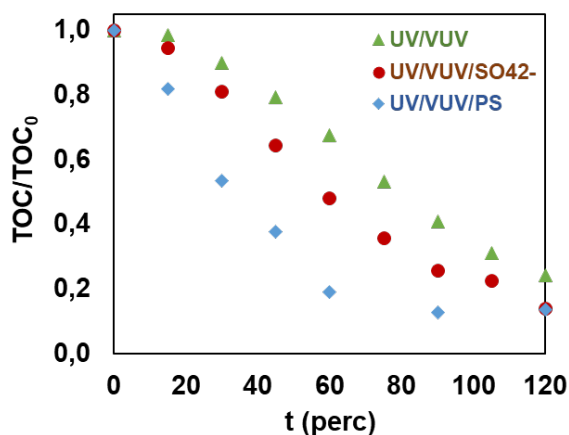
15. ábra: A TRIM mineralizációja UV/PDS (a) és UV/VUV/PDS (b) módszerek esetén

A TOC csökkentésében a TRIM átalakulási sebességével ellentétben, UV/PDS és UV/VUV/PDS esetén is jelentős szerepe van az oldott O_2 -nek. O_2 -mentes oldatban a mineralizáció sebessége jelentősen lecsökkent, ami a szerves peroxilgyökök mineralizációban betöltött esszenciális szerepével értelmezhető (16. ábra).



16. ábra: Oldott O_2 hatása a TOC változásra UV/PDS és UV/VUV/PDS módszerek során, $1,0 \times 10^{-3} M$ ($10\times$) PDS koncentráció esetén

A SO_4^{2-} pozitív hatással volt UV és UV/VUV fotolízis során is a TRIM átalakulási sebességére, így hatását megvizsgáltuk a mineralizációra nézve is (17. ábra). Ebből a szempontból is enyhe pozitív hatást figyelhettünk meg, ami megerősíti a feltételezést, mely szerint a SO_4^{2-} VUV fotolízise során szintén képződhet $SO_4^{\bullet-}$. Ugyanakkor még mindig kérdés, hogy UV fotolízis során minek köszönhető a pozitív hatás.



17. ábra: Szulfátion hatása a TOC változásra UV/VUV/PDS módszerek során, $1,0 \times 10^{-3} M$ ($10\times$)PDS koncentráció esetén

5.3. $\bullet OH$ és $SO_4^{\bullet-}$ szerepének vizsgálata különböző gyökfogók alkalmazásával

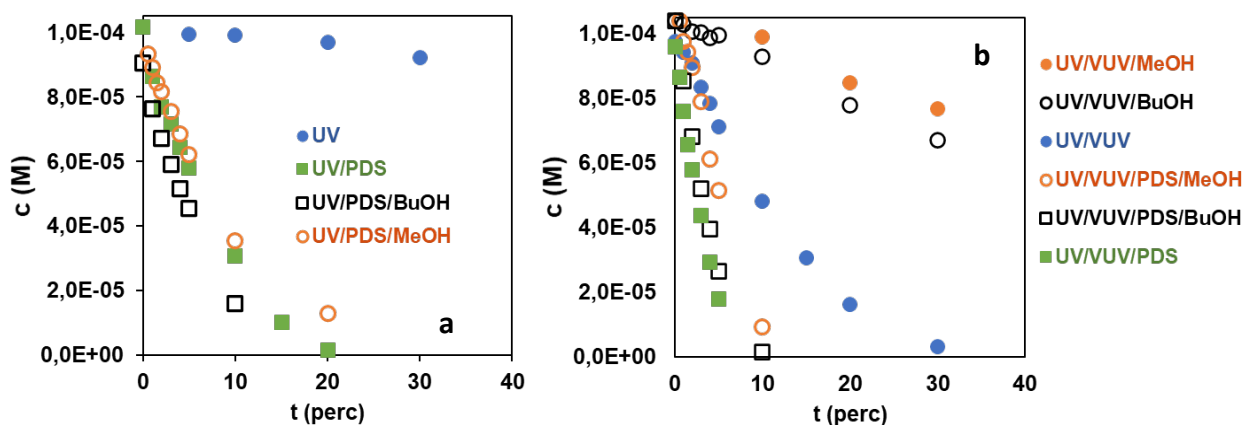
A reaktív részecskék, azaz a $\bullet OH$ és $SO_4^{\bullet-}$ szerepének igazolásához kétféle gyökfogót használtunk (18. ábra, 5. táblázat). Az egyik, a tercier-butanol (t-BuOH) mintegy három nagyágrenddel nagyobb sebességi együtthatóval reagál el a $\bullet OH$ -kel ($k_{\bullet OH + t-BuOH} =$

$6.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), mint a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -kel ($k_{\text{SO}_4^{\bullet-}+\text{t-BuOH}} = 4.0 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Li és mtsi, 2021), ezért ebben az esetben elsősorban $\bullet\text{OH}$ -fogóként használhatjuk. A t-BuOH koncentrációját (0,03 M) úgy állítottuk be, hogy a $\bullet\text{OH}$ -k 96%-val reagáljon, ebben a koncentrációban a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ koncentrációra gyakorolt hatása a sebességi állandók alapján elhanyagolható. A másik gyökfogóként használt vegyület a metanol (MeOH) volt, amely összemérhető sebességi együtthatóval reagál el mindkét gyökkel ($k_{\text{OH}\bullet+\text{MeOH}} = 9,7 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ($k_{\text{SO}_4^{\bullet-}+\text{MeOH}} = 2.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Ebben az esetben nem csak a $\bullet\text{OH}$ -kel hanem a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -al való reakció szempontjából is kompetíció alakulhat ki a TRIM és a MeOH közt. A MeOH koncentrációját olyan értékre állítottuk be (0,015 M), hogy a relatív gyökfogó kapacitása a $\bullet\text{OH}$ -re nézve 95%, míg $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -re vonatkozóan 50% legyen. A relatív gyökfogó kapacitást az alábbi képletek szerint számoltuk:

$$R. Gy. F. K.^{\bullet\text{OH}} = \frac{k_{\text{HO}\bullet+\text{gyf}} \times c_{\text{gyf}}}{k_{\text{HO}\bullet+\text{gyf}} \times c_{\text{gyf}} + k_{\text{HO}\bullet+\text{TRIM}} \times c_{\text{TRIM}}} \quad (23)$$

$$R. Gy. F. K.^{\text{SO}_4^{\bullet-}} = \frac{k_{\text{SO}_4^{\bullet-}+\text{gyf}} \times c_{\text{gyf}}}{k_{\text{SO}_4^{\bullet-}+\text{gyf}} \times c_{\text{gyf}} + k_{\text{SO}_4^{\bullet-}+\text{TRIM}} \times c_{\text{TRIM}}} \quad (24)$$

Értéke megadja, hogy az adott kiindulási koncentrációk esetén a $\bullet\text{OH}$ vagy $\text{SO}_4^{\bullet-}$ hány %-a reagál az alkalmazott gyökfogóval. A MeOH koncentrációjának meghatározásánál fontos szempont volt, hogy elkerüljük annak közvetlen VUV fotolízisét (Oppenländer & Schwarzwald, 2002), ez az általunk használt 0,015 M esetén teljesül. Az eredményeink a 18. ábrán és az 5. Táblázatban láthatók.



18. ábra: Gyökfogók (MeOH és t-BUOH) hatása a TRIM átalakulására UV/PDS (a) és UV/VUV/PDS (b) módszerek esetén

5. Táblázat: MeOH (0,015 M) és t-BuOH (0,03 M) gyökfogók hatása a TRIM átalakulási sebességére, valamint a számolt gyökfogó kapacitás értékek (PDS: $1,0 \times 10^{-3}$ M)

	UV			UV/VUV		
	r_0/r_0^{ref}	gyökfogó kapacitás (%)		r_0/r_0^{ref}	gyökfogó kapacitás (%)	
		•OH	SO ₄ • ⁻		•OH	SO ₄ • ⁻
t-BuOH	–	-	-	0,26	95	-
MeOH	–	-	-	0,27	96	-
PDS + t-BuOH	0,73	-	3	0,85	96	3
PDS + MeOH	0,87	-	50	0,55	95	50

r_0 : gyökfogó jelenlétében mért kezdeti átalakulási sebesség

r_0^{ref} : gyökfogó nélkül mért kezdeti átalakulási sebesség

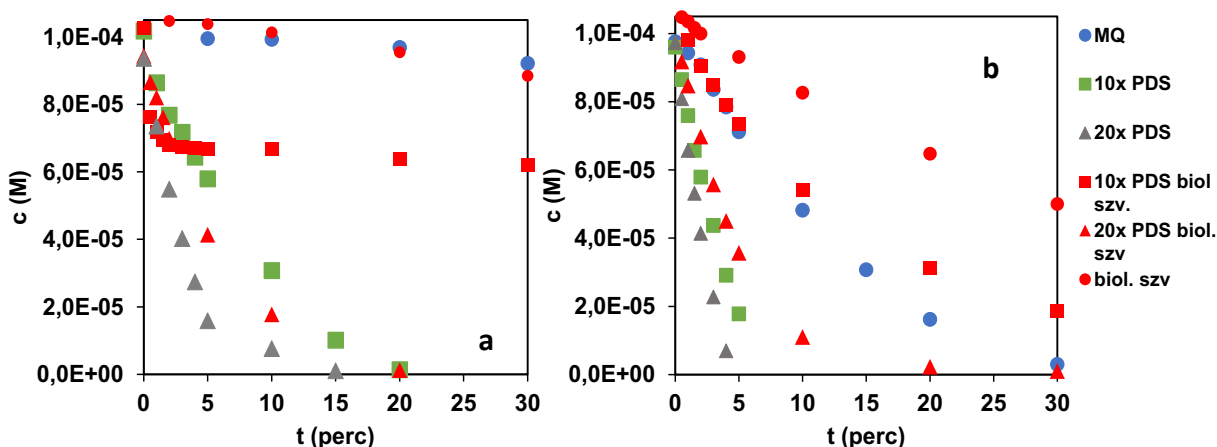
UV/VUV fotolízis során, ahol a víz VUV fotolíziséből származó •OH fontos szerepet tölt be az átalakulásban, mindkét gyökfogó 95%-os gyökfogó kapacitás mellett kb. 75%-kal csökkentette az átalakulási sebességet (5. táblázat), ami igazolja az •OH domináns szerepét a TRIM átalakulásában. A PDS-sel kombinált módszerek esetén viszont nem ennyire egyértelműek az eredmények. UV/PDS esetén gyakorlatilag nincs hatása a gyökfogóknak, az átalakulási sebesség még MeOH hatására is csak kismértékben csökkent, annak ellenére, hogy a SO₄•⁻ 50%-a elvileg a MeOH-al reagál. Ugyanakkor UV/VUV/PDS módszer esetén a t-BuOH nem volt szignifikáns hatással, amely azt mutatja, hogy a SO₄•⁻ a domináns reakciópartner, e mellett a •OH hozzájárulása elhanyagolható (18. ábra, 5. Táblázat). A MeOH alkalmazása esetén, ahol a koncentrációt úgy állítottuk be, hogy a SO₄•⁻-k felével a MeOH reagáljon, az átalakulási sebesség is a felére csökkent, amely megerősíti a korábbi feltételezéseinket, miszerint a SO₄•⁻ felelős a TRIM átalakulásáért, a •OH hozzájárulása jóval kisebb. A gyökfogók hatása alapján viszont valószínű, hogy a VUV fotonok nem csak a víz VUV fotolízisen keresztül, a •OH képződésének köszönhetően, hanem a PDS közvetlen VUV fotolízisen keresztül is befolyásolhatják a gyökkészletet.

5.4. Mátrixhatás vizsgálata a TRIM átalakulására és mineralizációjára

A víztisztítási eljárások gyakorlatban való alkalmazásának szempontjából kiemelt jelentőségű a mátrixhatás vizsgálata, mivel a mátrixban lévő szerves és szervetlen anyagok az eljárástól függő különböző mértékben befolyásolhatják a módszer hatékonyságát. A szerves vegyületek többnyire gyökfogóként viselkednek, illetve moláris abszorbanciájuktól függő mértékben egyfajta belső UV filterként lassíthatják a célvegyület és a hozzáadott

oxidálószeres fotolízisét. A szervesetlen ionok gyökfogóként viselkedve szintén csökkenthetik az átalakulási sebességet, azonban a belőlük képződő gyökök és gyökionok pozitív hatással is lehetnek az átalakulásra. Így a mátrixban jelenlévő komponensek és az eltávolítandó célvegyület(ek) közt versengés alakulhat ki a fotonokért és az egyes reaktív részecskéikkel való ($\cdot\text{OH}$ és $\text{SO}_4\cdot^-$) reakciókban. A mátrix hatását egyaránt vizsgáltuk UV és UV/VUV fotolízis során, valamint a kombinált módszerek esetén. A mérésekhez biológiailag tisztított kommunális szennyvizet használtunk, melynek paramétereit a 3. Táblázat tartalmazza.

UV/PDS eljárás során tízszeres ($1,0 \times 10^{-3}$ M) PDS koncentráció esetén a tisztított szennyvízben a TRIM átalakulása 2 perc kezelés után gyakorlatilag megállt (19. ábra). Valószínűleg ez alatt az összes PDS-ból képződő gyök elreagált a mátrix komponenseivel, így reakció partner hiányában az átalakulás leáll. Kétszeresére növelve a kiindulási PDS koncentrációt ($2,0 \times 10^{-3}$ M) már nem állt le a TRIM átalakulása és mineralizációja, mindkettő sebessége (19. és 20. ábra) megközelítette az $1,0 \times 10^{-3}$ M PDS mellett, Milli-Q vízben mért értékeket. Ez az eredmény jól mutatja, hogy az oxidálószer koncentrációjának alkalmas megválasztásával még tisztított szennyvízben is jó hatékonyság érhető el nem csak a célvegyület átalakulása, de a szervesanyagok mineralizációjának szempontjából is. A szükséges PDS koncentrációt meghatározzák a mátrix vízanalitikai paramétereit, feltehetően elsősorban a TOC tartalma, ez esetünkben 7 mg L^{-1} volt, ami a TRIM oldat TOC értékének (14 mg L^{-1}) fele.



19. ábra: A biológiailag kezelt szennyvíz, mint mátrix hatása a TRIM ($1,0 \times 10^{-4}$ M) átalakulására UV és UV/PDS (a), valamint UV/VUV és UV/VUV/PDS eljárásoknál (b) különböző PDS koncentrációk mellett (MQ: Milli-Q vízben mért értékek)

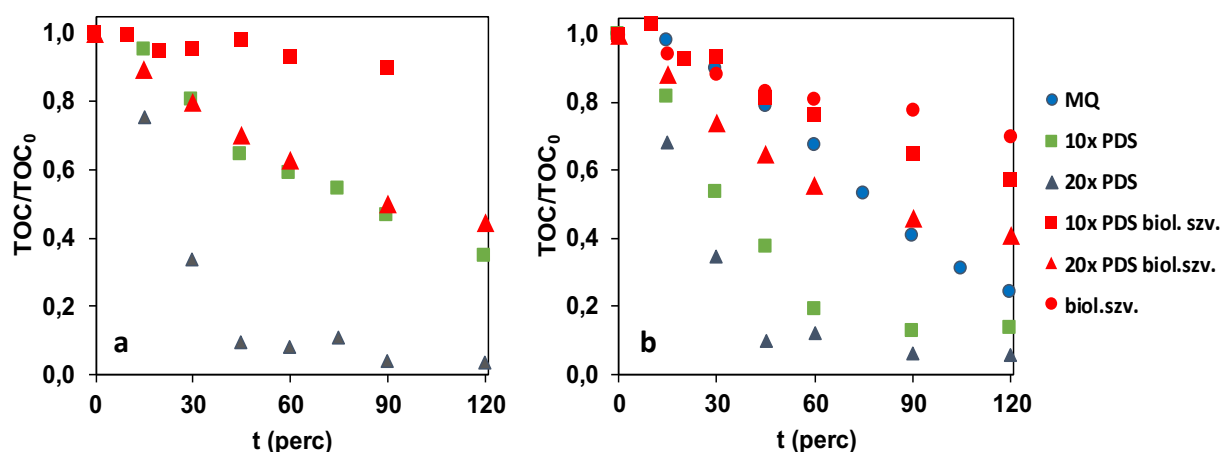
6. Táblázat: A biológiailag kezelt szennyvíz, mint mátrix hatása a TRIM ($1,0 \times 10^{-4}$ M) átalakulási sebességére UV/VUV fotolízis, UV/PDS és UV/VUV/PDS eljárásoknál

	UV		UV/VUV	
	r_0 ($\times 10^{-7} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	r_0/r_0^{ref}	r_0 ($\times 10^{-7} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	r_0/r_0^{ref}
Milli-Q	-		$0,82 \pm 0,13$	
biol. szv	-		$0,44 \pm 0,04$	0,52
Milli-Q, $1,0 \times 10^{-3}$ M PDS	$1,49 \pm 0,32$		$3,38 \pm 0,07$	
biol. sz.v., $1,0 \times 10^{-3}$ M PDS	-		$1,13 \pm 0,09$	0,33
Milli-Q, $2,0 \times 10^{-3}$ M PDS	$2,98 \pm 0,21$		$5,27 \pm 0,12$	
biol. sz.v., $2,0 \times 10^{-3}$ M PDS	$1,97 \pm 0,21$	0,66	$3,00 \pm 0,059$	0,57

r_0 : biológiailag tisztított kommunális szennyvízben mért kezdeti átalakulási sebesség

r_0^{ref} : Milli-Q vízben mért kezdeti átalakulási sebesség

UV/VUV fotolízis során a mátrix negatív hatása egyértelmű, az átalakulási sebességet mintegy felére csökkentette (19. ábra, 6. Táblázat), és ezzel együtt a mineralizáció is nagymértékben lelassult (20. ábra). Ez elsősorban a mátrix szerves és szervesetlen komponensei és a TRIM között a 185 nm-es fény hatására vízből képződő $\bullet\text{OH}$ -kért való kompetícióval magyarázható. A biológiailag tisztított kommunális szennyvíz meglehetősen nagy koncentrációban tartalmaz Cl^- és HCO_3^- ionokat (2. Táblázat), melyek gyökfogó hatásuk mellett, egyes publikációk szerint a VUV fotonokért is versenghetnek (Duca és mtsi, 2017), ezáltal csökkentve a víz fotolíziséből származó $\bullet\text{OH}$ koncentrációt, és növelve egyéb gyökök, gyökionok (pl: $\text{Cl}^\bullet$ és $\text{CO}_3^{\bullet-}$) koncentrációját. Ebben az esetben azonban, ellentétben az UV/PDS módszernél tapasztaltakkal, tízszeres PDS ($1,0 \times 10^{-3}$ M) koncentráció mellett bár jelentősen lassult, de nem állt le a TRIM átalakulása, ami a VUV fotonok szignifikáns hatását mutatja, és a víz, vagy a szervesetlen komponensek fotolíziséből származó gyököknek a TRIM átalakulásához való hozzájárulására is utalhat.

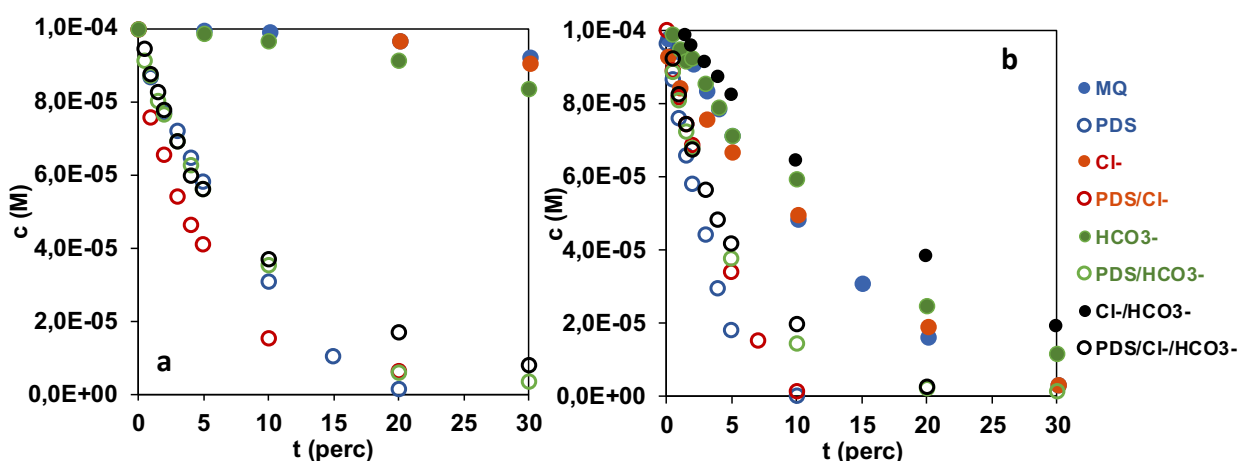


20. ábra: A biológiailag kezelt szennyvíz, mint mátrix hatása a TRIM ($1,0 \times 10^{-4}$ M) mineralizációjára UV és UV/PDS (a), valamint UV/VUV és UV/VUV/PDS eljárásoknál (b) különböző PDS koncentrációk mellett (MQ: Milli-Q vízben mért értékek)

UV/VUV fotolízisnél a mineralizáció sebessége a TRIM átalakulásához hasonlóan jelentősen csökkent (19. és 20. ábra). UV/PDS eljárásnál, tízszeres PDS koncentráció mellett, a mineralizáció mértéke 120 perc alatt 10%-kal csökkent biológiailag tisztított szennyvízben, míg Milli-Q vízben több mint 60%-os csökkenést értünk el (20. ábra). Ennél a koncentrációnál jelentősen lassul a mineralizáció UV/VUV/PDS eljárásnál is. $2,0 \times 10^{-3}$ M PDS koncentrációnál Milli-Q vízben nem volt jelentős különbség az UV/PDS és UV/VUV/PDS eljárások közt, ugyanez figyelhető meg biológiailag tisztított szennyvíz esetén is: a mineralizáció sebessége közt nincs különbség UV és UV/VUV-val besugárzott oldatokban, de a mátrix hatása egyértelmű, mindkét esetben jelentősen kisebb hatékonyságot érünk el, mint Milli-Q vizes oldatokban (20. ábra). Ezen megfigyelések arra utalnak, hogy a $2,0 \times 10^{-3}$ M PDS koncentráció mellett a VUV fény hatásának a hozzájárulása az átalakuláshoz már valószínűleg elhanyagolható, valószínűleg a domináns reakciópartner a PDS UV fotolíziséből származó $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Mindezt megerősíti, hogy bár a TRIM kezdeti átalakulási sebességei közt van különbség $2,0 \times 10^{-3}$ M PDS esetén (12. és 15. ábra, 4. Táblázat), gyakorlatilag UV/PDS és UV/VUV/PDS eljárásoknál is 15-20 perc alatt alakul át a TRIM teljes mennyisége.

5.5. Szervetlen ionok hatása a TRIM átalakulására és mineralizációjára

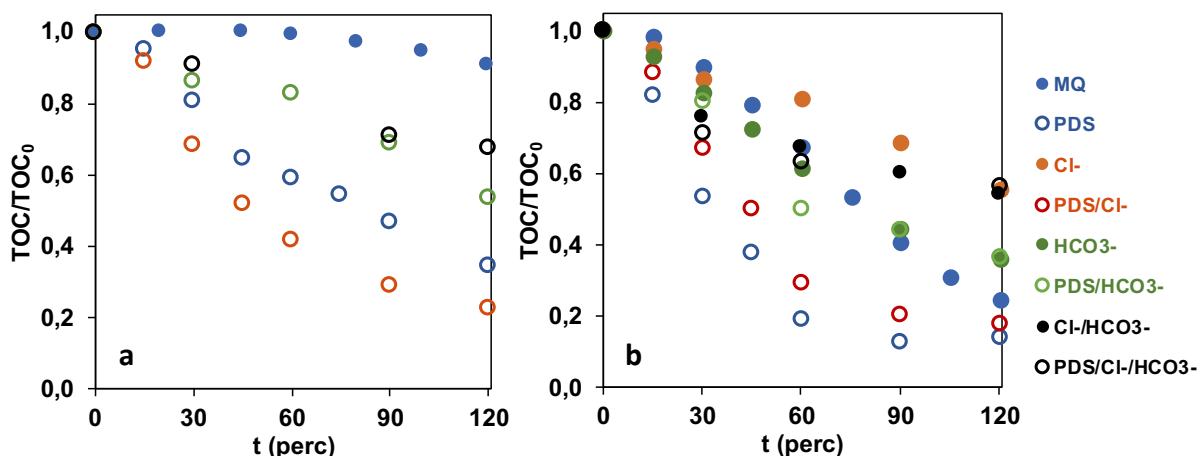
Különösen nagyobb PDS koncentrációk esetén, a mátrixban jelenlévő szervetlen ionokkal a $\bullet\text{OH}$ és a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ reakcióba lépve jelentősen megváltoztathatja a gyökkészletet. Annak érdekében, hogy jobban megértsük a szennyvízben mért eredményeket kiválasztottuk a mátrixban legnagyobb koncentrációban jelenlévő két szervetlen iont, a Cl^- és a HCO_3^- iont, amelyek hatását külön-külön és együtt is megvizsgáltuk a TRIM átalakulása és mineralizációja szempontjából. Az ionok koncentrációja megegyezett a biológiailag tisztított szennyvízben mért koncentrációjukkal, azaz $3,43 \times 10^{-3} \text{ M}$ a Cl^- és $8,62 \times 10^{-3} \text{ M}$ a HCO_3^- esetén.



21. ábra: Cl^- és HCO_3^- hatása a TRIM ($1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$) átalakulására UV/PDS (a) és UV/VUV/PDS (b) eljárásoknál ($1,0 \times 10^{-3} \text{ M PDS}$)

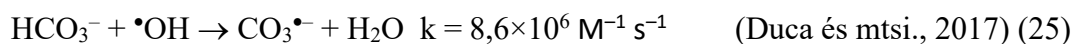
7. Táblázat: Cl^- és HCO_3^- gyökfogó kapacitása UV/PDS és UV/VUV/PDS eljárásoknál ($1,0 \times 10^{-3} \text{ M PDS}$)

PDS ($\times 10^{-3} \text{ M}$)	HCO_3^- ($\times 10^{-3} \text{ M}$)	Cl^- ($\times 10^{-3} \text{ M}$)	UV		UV/VUV	
			gyökfogó kapacitás (%)		gyökfogó kapacitás (%)	
			$\bullet\text{OH}$	$\text{SO}_4^{\bullet-}$	$\bullet\text{OH}$	$\text{SO}_4^{\bullet-}$
0	8,6	0	—	—	9	—
0	0	3,4	—	—	96	—
0	8,6	3,4	—	—	91	—
10	8,6	0	—	6	9	6
10	0	3,4	—	76	96	76
10	8,6	3,4	—	62	91	62



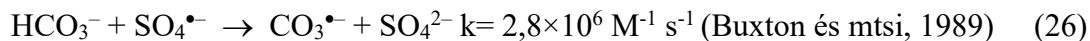
22. ábra: Cl^- és HCO_3^- hatása a TRIM ($1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$) mineralizációjára UV/PDS (a) és UV/VUV/PDS (b) eljárásoknál ($1,0 \times 10^{-3} \text{ M PDS}$)

A HCO_3^- jelenléte nem változtatta meg szignifikánsan a TRIM átalakulási és mineralizációs sebességét UV/VUV fotolízis esetén (21.b ábra és 7. Táblázat). Bár a HCO_3^- is $\bullet\text{OH}$ gyökfogó,



a gyökfogó kapacitása azonban csupán 9% volt. A keletkező karbonátgyökion ($\text{CO}_3^{\bullet-}$) ráadásul viszonylag nagy sebességi együtthatóval reagál el a TRIM-mel ($1,3 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Wols és mtsi., 2014)), ami tovább csökkenti a HCO_3^- mint $\bullet\text{OH}$ -fogó hatásának megnyilvánulását.

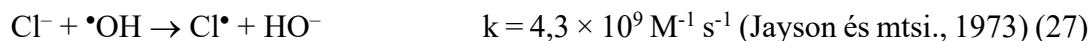
A PDS-el kombinált módszerek esetén a HCO_3^- szignifikánsan nem változtatta meg a TRIM átalakulásának sebességét, a mineralizáció sebességét pedig elsősorban UV/PDS esetén csökkentette. Ebben az esetben a fő reaktáns a $\text{SO}_4^{\bullet-}$, mellyel a HCO_3^- a $\bullet\text{OH}$ -höz hasonló sebességi állandóval reagál:



A számolt gyökfogó kapacitás ebben az esetben sem több, mint 6%. Az, hogy elsősorban a mineralizációra fejti ki negatív hatását a HCO_3^- értelmezhető a képződő $\text{CO}_3^{\bullet-}$ szelektivitásával, gyengébb oxidáló képességével, így valószínű, hogy a TRIM fotolízise során képződő számos köztitermékkel sokkal lassabban reagál, mint a $\text{SO}_4^{\bullet-}$.

UV és UV/VUV fotolízis esetén a Cl^- sincs szignifikáns hatással az átalakulási sebességre (21. ábra), viszont UV/VUV fotolízisnél a mineralizációt jelentősen lassítja (22.

ábra). A $\text{Cl}^- \cdot \text{OH}$ -fogóként viselkedik, az általunk alkalmazott koncentrációk esetén a Cl^- és $\cdot \text{OH}$ közti reakció

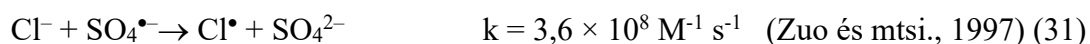


sebességi állandója alapján elméletileg a $\cdot \text{OH}$ szinte teljes mennyisége (96%) a Cl^- -nal reagál (7. Táblázat) a TRIM helyett. Azonban semleges pH-n és megfelelően nagy Cl^- koncentráció mellett az alábbi folyamatok szerint az $\cdot \text{OH}$ jelentős része visszatermelődik (De Laat J. és Stefan M. I):



Wu és mtsi (2016) munkájukban részletesen vizsgálták a TRIM átalakulását UV/klór eljárás során. Megállapították, hogy a TRIM meglehetősen reaktív a klórtartalmú gyökökkel, gyökionokkal szemben, így többek között a $\text{Cl}_2^{\bullet -}$ -al ($2,0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), $\text{ClO}^\bullet$ ($2,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) és a $\text{Cl}^\bullet$ -kel is reagál, utóbbira meglepően nagy $2,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sebességi állandót javasoltak. Fontos megemlíteni, hogy bár általánosan elfogadott, hogy a VUV fotonokat a víz nyeli el, néhány szervesetlen ion, közöttük a Cl^- is, számottevő moláris abszorpciával rendelkezik 185 nm-en ($2791 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (Duca és mtsi., 2017), amely szintén további lehetőség a $\text{Cl}^\bullet$ képződésre. A $\text{Cl}^\bullet$ és egyéb klórtartalmú reaktív részecskék képződése és reakciója a TRIM-mel ellensúlyozhatják a Cl^- gyökfogó hatását. Ugyanakkor a mineralizáció szempontjából valószínűleg az $\cdot \text{OH}$ szerepe marad a meghatározó, így annak lassulása (22. ábra) alátámasztja azt, hogy az $\cdot \text{OH}$ szerepét részben átveszik a klórtartalmú reaktív részecskék.

UV/PDS esetén egyértelmű a Cl^- pozitív hatása a TRIM átalakulására, annak ellenére, hogy ebben az esetben is gyökfogóként viselkedik,



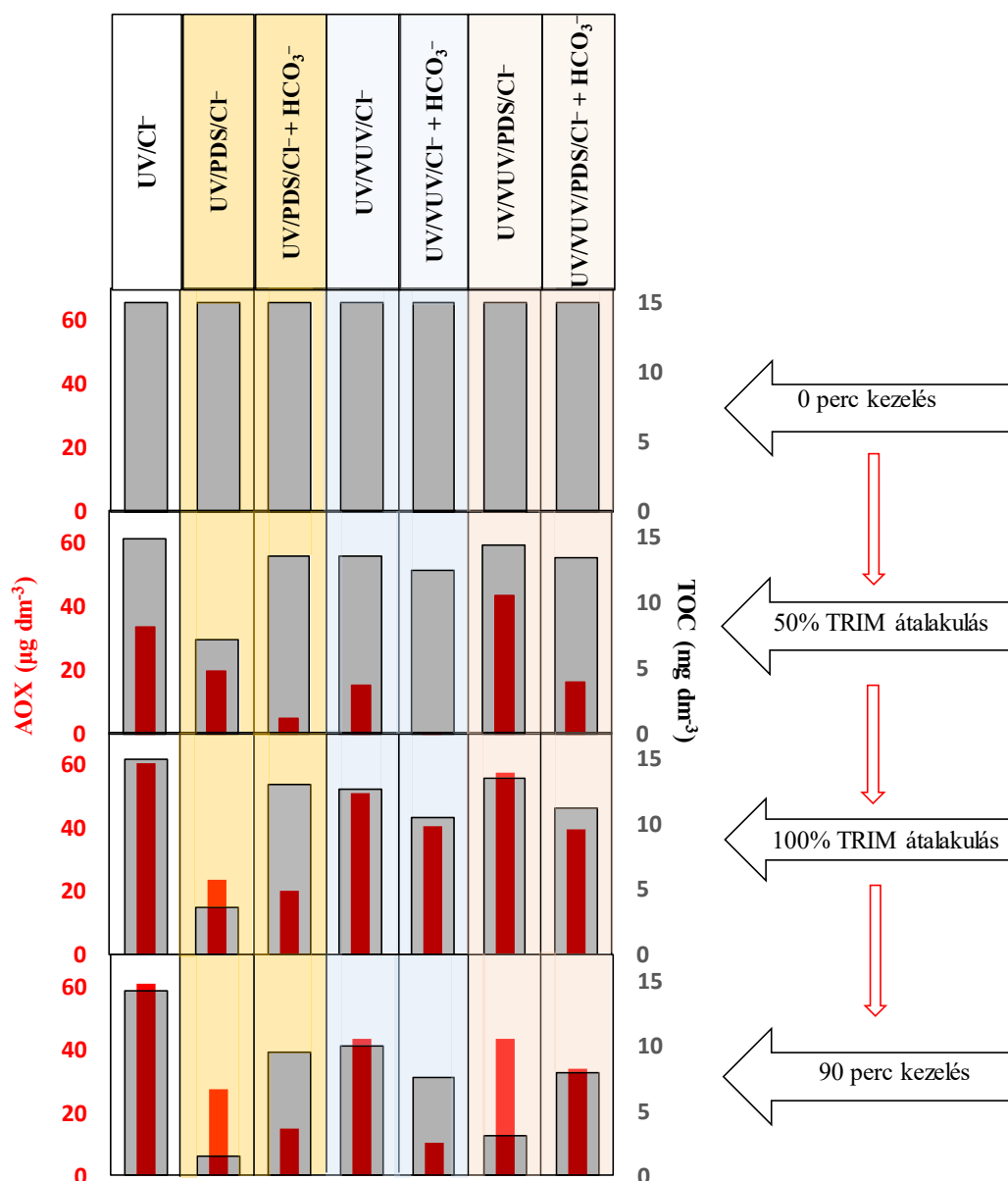
A sebességi állandók és kiindulási koncentrációk alapján a $\text{SO}_4^{\bullet -}$ 76%-a nem a TRIM-al, hanem a Cl^- -al reagál, azonban az átalakulási sebesség csökkenésének mértéke ezt meg sem közelíti. A $\text{SO}_4^{\bullet -}$ -al való reakció $\text{Cl}^\bullet$ -t eredményez, mely akár a (28)-(30) reakcióknak megfelelően végül $\cdot \text{OH}$ képződését is eredményezheti a rendszerben. Az, hogy a $\text{SO}_4^{\bullet -}$, $\text{Cl}^\bullet$ és $\cdot \text{OH}$ hozzájárulása a TRIM átalakulásához milyen mértékű, és hogyan viszonyul egymáshoz, ezen mérések alapján nem tudjuk eldönteni. A mineralizációra UV/PDS esetén a Cl^- hatása negatív, míg UV/VUV/PDS esetén enyhén pozitív (22. ábra). A különbséget eredményezheti a víz VUV fotolízise során képződő $\cdot \text{OH}$ átalakulásokhoz való

hozzájárulása UV/VUV fénnel besugárzott oldatokban, de a szerves ionok VUV fotolízise is. Az egyes szerves ionoknak a gyökökkel és gyökionokkal való reakciói, és az így képződő új gyökök és gyökionok hozzájárulása a TRIM átalakulásához és mineralizációjához meglehetősen összetett.

A két ion együttes jelenléte sem befolyásolta szignifikánsan a TRIM átalakulási sebességét (7. Táblázat); kismértékű inhibíció figyelhető meg ha a Cl^- és a HCO_3^- együtt van jelen az oldatban (21. ábra). A mineralizációra vonatkozóan a két ion együttes jelenléte UV/PDS esetén inkább a HCO_3^- hatásához közelít, míg UV/VUV/PDS esetén nagyobb mértékű inhibíciót tapasztalunk, mint amit a HCO_3^- vagy Cl^- fejt ki. UV/PDS eljárás során a mineralizáció elsősorban a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -al való reakciókhoz köthető. Mindkét anion elreagál a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -al ((26) és (31)), azonban a HCO_3^- a $\text{Cl}^{\bullet}$ -kel ($k_{\text{HCO}_3^-+\text{Cl}^{\bullet}} = 2,4 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Buxton és mtsi, 2000)) is reakcióba lép, amely a Cl^- és $\text{SO}_4^{\bullet-}$ reakciójában képződő 31. egyenlet alapján, így negatív hatását többféleképpen ki tudja fejteni. UV/VUV/PDS kezelés esetén, ha mindkét ion jelen van az oldatban, az együttes jelenlétük tovább lassítja a mineralizációt. UV/VUV/PDS esetében az $\bullet\text{OH}$ és a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ együttesen járulhat hozzá a szervesanyagok mineralizációjához, így ebben az esetben a Cl^- és HCO_3^- $\bullet\text{OH}$ -fogó hatásának hozzájárulása is megnyilvánulhat.

Mivel felvetődött méréseink alapján a klórtartalmú reaktív részecskék hozzájárulásának szerepe az átalakuláshoz, megmértük az egyes eljárások során a TRIM 50 és 100%-os átalakulásánál az AOX tartalmat (23. ábra) a Cl^- jelenlétében végzett mérések esetén. Az eredmények egyértelműen azt mutatják, hogy minden esetben képződnek klórtartalmú vegyületek, viszont az AOX érték elsősorban a VUV fény jelenlétében nőtt meg. A PDS-sel kombinált esetekben annak ellenére, hogy a TOC érték 90 perc alatt töredékére csökkent, az AOX érték viszonylag magas maradt. Mindez felhívja a figyelmet ezen eljárások során a klórozott szerves vegyületek képződésének veszélyére. Amennyiben oldatunk Cl^- és HCO_3^- iont is tartalmazott, különösen 50%-os átalakulás mellett láthatóan a HCO_3^- csökkentette a klórozott szerves vegyületek képződését, ami feltehetően a HCO_3^- és $\text{Cl}^{\bullet}$ közti reakciónak tulajdonítható (23. ábra):





23. ábra: AOX és TOC értékek UV, UV/PDS, UV/VUV és UV/VUV/PDS eljárásoknál kloridion jelenlétében, valamint kloridion és bikarbonátion együttes jelenlétében különböző kezelési idők mellett $1,0 \times 10^{-3}$ M PDS és $3,4 \times 10^{-3}$ M Cl⁻ koncentráció mellett

Összefoglalóan elmondhatjuk, hogy a szervesetlen ionok szignifikáns hatással lehetnek az egyes eljárások, különösen a PDS-sel kombinált VUV fotolízis során a gyökkészletre gyakorolt hatásuknak köszönhetően. A két ion együttes jelenléte csak kismértékben befolyásolta az átalakulást a külön-külön mért eredményekhez képest, viszont a HCO₃⁻ jelenléte lecsökkentette a klórozott köztitermékek képződését. A két ion együttes jelenlétének hatása sem közelítette meg a biológiailag tisztított szennyvízben mért jelentős mértékű inhibíciót.

6. Összefoglalás

Napjainkban vízkezelés szempontjából egy igen fontos probléma a biológiailag nem, vagy nehezen lebontható, kis koncentrációban jelenlévő, de biológiai aktivitással rendelkező vegyületek hatékony eltávolítása. Számos nemzetközi szervezet foglalkozik kiemelten az antibiotikum-rezisztens baktériumtörzsek kialakulásának megelőzésével, melyben fontos szerepet tölt be a megfelelő hatékonyságú kiegészítő vízkezelési eljárások fejlesztése, hogy segítségükkel csökkenthessük az antibiotikumok környezetbe jutásának lehetőségét.

Munkám során a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generálásán alapuló UV/PDS, valamint a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ és $\bullet\text{OH}$ generálására egyaránt alkalmas UV/VUV/PDS eljárások hatékonyságát vizsgáltam a trimetoprim, egy antibakteriális gyógyszerhatóanyag átalakulása és mineralizációja szempontjából. Méréseim során a fertőtlenítésre elterjedten használt 254 nm-en sugárzó kisnyomású higanygőzlámpát, valamint ennek nagytisztaságú kvarcbúrával rendelkező, 185 és 254 nm-en egyaránt sugárzó változatát alkalmaztam. A kis intenzitású 185 nm-es fotonok a vízből $\bullet\text{OH}$ -öt generálnak, mely már önmagában jelentősen megnöveli az UV fotolízissel nehezen eltávolítható trimetoprim átalakulási és mineralizációs sebességét. A PDS hozzáadásával mindkét eljárás során jelentős mértékű hatékonyság növelést értem el a PDS fotolízise során képződő $\text{SO}_4^{\bullet-}$ miatt. Kisebb PDS koncentráció ($5,0 \times 10^{-4}$ M) esetén a VUV fotolízisből származó $\bullet\text{OH}$ hozzájárulása a trimetoprim átalakulásához és mineralizációjához még jelentős, azonban nagyobb koncentrációknál ($1,0 \times 10^{-3}$ M felett) UV/VUV fotolízisnél is elsősorban a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ a domináns reakciópartner. Kérdéses, hogy a PDS közvetlen VUV fotolízise milyen mértékben járul hozzá a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ koncentráció növeléséhez.

Kísérleteimet biológiai vízkezeléssel tisztított kommunális szennyvízben is elvégeztem. A használt mátrix TOC tartalma (7 mg dm^{-3}) közel fele volt a kiindulási trimetoprim oldat TOC tartalmának (14 mg dm^{-3}), és jelentős mennyiségű Cl^- ($3,4 \times 10^{-3}$ M) és HCO_3^- ($8,6 \times 10^{-3}$ M) ionokat tartalmazott. Ez az enyhe mátrix is jelentős mértékben csökkentette a trimetoprim átalakulási és mineralizációs sebességét, azonban a PDS kiindulási koncentrációjának növelésével a módszer hatékony maradt. Mivel a Cl^- és HCO_3^- ionok jelentős gyökfogó kapacitással rendelkeznek, hatásukat külön-külön és együtt is megvizsgáltuk. Mindkét ion hatása jelentősen eltért a várttól, attól sokkal kisebb mértékben befolyásolta az UV/PDS és UV/VUV/PDS módszerek hatékonyságát, amit a belőlük képződő $\text{Cl}^\bullet$ és $\text{HCO}_3^{\bullet-}$ hatásával értelmeztünk. Eredményeim rávilágítottak a szerves ionok hatásának összetettségére és a belőlük képződő gyökök és gyökionok fontos és sokszor tisztázatlan szerepére.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni témavezetőimnek, Dr. Alapi Tündének és Farkas Luca PhD hallgatónak az OTDK dolgozatom elkészítéséhez nyújtott segítségét. Külön köszönöm Farkas Lucának a laboratóriumi munkában nyújtott nélkülözhetetlen, mindennapi segítségét. Ezen kívül szeretnék köszönetet mondani Édesanyámnak és a családomnak, akik a munkám során mindvégig támogattak.

Farkas Luca köszöni az Emberi Erőforrások Minisztériuma Nemzeti Tehetség Programjának. NTP-NFTÖ-21-B-0064 számú pályázati támogatását.

Alapi Tünde témavezető köszönetét fejezi ki a Bolyai János Kutatói Ösztöndíj, valamint az Új Nemzeti Kiválóság Program (ÚNKP-21-5-SZTE-594) és a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) FK132742 számú OTKA pályázatának a kutatás anyagi támogatásáért.

Irodalomjegyzék

- <https://erunquarcheck.therestaurant.jp/posts/8771607/>, 2021. 04. 21. utolsó megtekintés: 2022.04.21.
- Schalk, S., Adam, V., Arnold, E., Brieden, K., Voronov, A., Witzke, H-D.: UIVA News, 8(1), 32–37. (2005)
- Cesareo, D., Di Domenico, A., Marchini, S., Passerini, L., Tosato, M.L.: *Environmental Photochemistry of Chlorinated Aromatics in Aqueous Media*, A Review of Data, in Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis, Eds. Pelizzetti, E., Serpone, N., D.Reidel Publishing Comp. Dordrecht, 174, 593-627. (1986)
- Moldovan, A, Feldmann, F, Krugel, G, Zimmer, M, Rentsch, J, Hermle, M, Roth-Fölsch, Kai Kaufmann, A, Hagendorf, C, Energy Procedia, 55, 834-844. (2014)
- Getoff, N., Schenck, G.O.: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 8, 167–178. (1968).
- Al-Gharabli, S., Engesser, P., Gera, D., Klein, S., Oppenländer, T. Chemosphere, 144, 811-815. (2016)
- Duca, C., Imoberdorf, G., Mohseni, M., Journal of Environmental Science and Health, 52(6) 1–9. (2017)
- Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W. P., Ross, A. B., Journal of Physical and Chemical Reference Data, 17(2), 513–886. (1988)
- Bielski B.H.J., Cabelli D E., Arudi R.L., Ross A.B., Journal of Physical Chemistry Reference Data, 14(4), 1041–1100. (1985)
- von Sonntag, C., Schuchmann M.N., Chemical Methods Chem. Intern. Edition (England), 30, 1229–1253. (1991)
- Alfassi, Z. B. , Huie, R. E. , Kumar, M. , and Neta, P., The Journal of Physical Chemistry 96 (2), 767-770. (1992)
- Alapi, T., Schrantz, K., Arany, E., Kozmér, Z.: Chapter 5: *Vacuum UV radiation-driven processes*. in Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Fundamentals and Applications. Ed: Stefan M., IWA Publishing, 190-230. (2017).
- Arany, E., Szabó, R.K., Apáti, L., Alapi, T., Ilisz, I., Mazellier, P., Dombi, A., Gajda-Schrantz, K.: Journal of Hazardous Materials, 262, 151-157. (2013)
- Ratpukdi, T., Siripattanakul, S., Khan, E.: Water Research, 44 (11), 3531-3543. (2010)
- Doré, M.: *Chimie des oxidants et traitement des eaux*, Lavoisier Paris (1989)
- Chu L. and Anastasio C. ,Journal of Physical Chemistry A, 109(28), 6264–6271. (2005).
- Stefan, I. M. , Chapter 2: UV/Hydrogen peroxide process, Ed: Stefan, M.I., IWA Publishing. 7-122. (2017)
- Wols B. A. and Hofman-Caris C. H. M., Chemical Engineering Journal, 210, 289–297. (2012)
- Matsushita, T., Morimoto, A., Kuriyama, T., Matsumoto, E., Matsui, Y., Shirasaki, N., Kondo, T., Takanashi, H., Kameya, T.: Water Research, 138, 67–76. (2018)
- Gerrity, D, Rosario-Ortiz, F. L, Wert, E.C., Chapter 3: Application of ozone in water and wastewater treatment, in Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Fundamentals and Applications, Ed: Stefan, M.I., IWA Publishing, 123-162 (2017)
- Snelling, D.R., Baiamonte, V. D., Bair, E.J.: Chemical Physics. 44, 4137. (1967)
- Prengle, H.W. Jr.: Environmental Science and Technology, 17, 743. (1983)
- Kamenev, S., Kallas, J., Huuskonen, M., Munter, R., Viirjoja, A., Ozone: Science & Engineering, 17, 527-550. (1995)
- Elovitz, M.S., von Gunten, U., Kaiser, H-P.: Chapter 16: *The Influence of Dissolved Organic Matter Character on Ozone Decomposition Rates and R_{ct}* , in: Natural Organic Matter and Disinfection By-Products, Ed. Barrett S. E., ACS, Washington, DC, 761, 248-269. (2000)

- De Laat J. and Stefan M. I.: Advanced Oxidation Processes for Water Treatment, Chapter 9 – *UV/Chlorine process* in Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Fundamentals and Applications, Ed: Stefan, M.I., IWA Publishing, Pages 383-424 (2017)
- Morris J. C., Journal of Physical Chemistry, 70(12), 3798–3805. (1966)
- Feng Y., Smith, D. W., Bolton J. R., Journal of Environmental Engineering and Science, 6(3), 277–284. (2007)
- De Laat J. and Berne F., European Journal of Water Quality, 40(2), 129–149. (2009)
- Hermann H., Physical Chemistry Chemical Physics, 9(30), 3925–3964. (2007).
- Zhao, Y.X., Gao, B.Y., Cao, B.C., Yang, Z.L., Yue, Q.V., Shon, H.K., Kim, J.H., Chemical Engineering Journal, 166, 544–550. (2011).
- Lee, Y., von Gunten U., Water Research, 46, 6177–6195. (2012)
- Scheres Firak D., Farkas, L, Náfrádi, M, Alapi, T, Journal of Environmental Chemical Engineering, 10(3), 107554 (2022)
- Kim, I, Yamashita, N, Tanaka, H, Journal of Hazardous Materials, 166(2–3), 1134-1140. (2009)
- Matzek, L.W., Carter, K.E., Chemosphere, 151, 178-188. (2016)
- Yan, Y., Pignatello, J.J., Ma, J., Mitch, W.A.: Water Research, 89, 192-200. (2016)
- Yang, Q., Choi, H., Chen, Y., Dionysiou, D.D., Applied Catalysis B: Environmental., 77, 300-307. (2008)
- Gao, Y-q., Gao, N-y., Deng, Y., Yang, Y-q., Ma, Y., Chemical Engineering Journal, 195-196, 248-253. (2012)
- Lee, J., von Guten, U., Kim, J-H., Environmental Science & Technology, 54 (6), 3064–3081. (2020)
- Steele, W.V., Appelman, E. H.: The Journal of Chemical Thermodynamics, 14, 337-344. (1982)
- Benson, S.W., Chemical Reviews, 78, 23-25. (1978)
- Buxton, G.V., Bydder, M., Salmon G.A., Williams, J.E., Physical Chemistry Chemical Physics, 2, 237-245 (2000)
- Furman, O. S., Teel, A. L., and Watts, R. J., Environmental Science & Technology 44(16), 6423-6428. (2010)
- Ming Ge, Zheng Hu, Jilun Wei, Quanbao He, Zhangxing He, Journal of Alloys and Compounds, 888, 161625 (2021)
- Buxton, G.V.; Salmon, G.A.; Wood, N.D.: *A pulse radiolysis study of the chemistry of oxysulfur radicals in aqueous solution* in Proc. 5th Eur. Symp. Phys.-Chem. Behav. Atmos. Pollut., G. Restelli and G. Angeletti, Eds: Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, 245-250 (1989)
- Mark G., Schuchmann M. N., Schuchmann H. P. and von Sonntag C., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 55, 157–168. (1990)
- Heidt L. J. *Journal of Chemical Physics*, 10(5), 297–302. (1942)
- Guan Y.-H., Ma J., Li X.-C., Fang J.-Y. and Chen L.-W. Environmental Science & Technology, 45, 9308–9314. (2011).
- Cui, C., Jin, L., Jiang, L., Han, Q., Lin, K., Lu, S., Zhang, D., Cao, G., Science of the Total Environment., 244-251. (2016)
- McElroy W. J. and Waygood S. J., Journal of the Chemical Society Faraday Transactions, 86, 2557–2564. (1990).
- Wojnárovits, L., Tóth T., Takács, E., Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 48(6), 575-613. (2018)
- Buxton G. V., Wang J. and Salmon G. A. Physical Chemistry Chemical Physics, 3, 2618–2621. (2001).
- Liang C. and Su H. W. Industrial & Engineering Chemistry Research, 48, 5558–5562. (2009)

- Brown, K. D., Kulis, J., Thomson, B., Chapman, T. H., & Mawhinney, D. B., *Science of the Total Environment*, 366(2–3), 772–783. (2006)
- Karthikeyan, K. G., & Meyer, M. T., *Science of the Total Environment*, 361(1–3), 196–207. (2006)
- Yalkowsky, S.H., Dannenfelser, R.M., *Science of the Total Environment*, 109–110, 625–628. (1992)
- Kim, H.Y., Kim, T-H., Yu, S., *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 50, 292–300. (2015)
- Luo, X., Zheng, Z., Greaves, J., Cooper, W.J., Song, W., *Water Research*, 46(4), 1327–1336. (2012)
- Ji, Y., Xie, W., Fan, Y., Shi, Y., Kong, D., Lu, J., *Chemical Engineering Journal*, 286, 16–24. (2016)
- Luo, Y., Su, R., Yao, H., *Environmental Science and Pollution Research* 28, 62572–62582. (2021)
- Wu, Z., Fang, J., Xiang, Y., Shang, C., Li, X., Meng, F., Yang, X., *Water Research*, 104, 272–282. (2016)
- Wols, B.A., Harmsen, D.J.H., Beerendonk, E.F., Hofman-Caris, C.H.M., *Chemical Engineering Journal*, 255, 334–343. (2014)
- Hatchard, C.G., Parker, C.A., *Series A. Math. Phys. Sci.*, 235 (1203), 518–536. (1956)
- Oppenländer, T., Schwarzwald, R.: *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 5(2), 155–163. (2002)
- Bagheri, M., Mohseni, M.: *Journal of Hazardous Materials*, 294, 1–8. (2015)
- Klaning, U.K.; Sehested, K.; *Inorg. Chem.*, 30, 3582–3584. (1991)
- Li, H., Yang, Y., Li, X., Fan, X., Wang, N., *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), (2021)
- Wen, D., Li, W., Lv, J., Qiang, Z., & Li, M. *Journal of hazardous materials*, 391, 121855. (2020)
- Wróbel, A., Arciszewska, K., Maliszewski, D., & Drozdowska, D.: *The Journal of antibiotics*, 73 (1), 5–27 (2020)
- Wu Z, Yang L, Tang Y, Qiang Z, Li M.: *Chemosphere*. 273:129724 (2021)
- Jayson, G.G., Parsons, B.J., Swallow, A.J.: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1597–1607. (1973)
- Zuo, Z., Katsumura, Y., Ueda, K., Ishigure, K.: *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, 1885–1891 (1997)