

EÖTVÖZET 9.



**Az Eötvös Loránd Kollégium 9.
konferenciáján elhangzott
előadások**

EÖTVÖZET 9.

Az Eötvös Loránd Kollégium 9. konferenciáján elhangzott
előadások



Az *Acta Szegediensia Collegii de Rolando Eötvös Nominati* a Szegedi
Tudományegyetem Eötvös Loránd Kollégiumának kiadványa

SZTE Eötvös Loránd Kollégium
6725 Szeged, Tisza Lajos krt. 103.
<http://www.eotvos.u-szeged.hu>

Szerkesztők:

Varga Anikó, Virág Nándor

Borítókép: Szabó Adrienne

A kiadásért felel: dr. Hunyadi Zsolt igazgató

Valamennyi tanulmány szakmai lektoráláson esett át.

ISBN 978-963-306-792-5

ISSN 2062-8439 (*Acta Szegediensia Collegii de Rolando Eötvös Nominati*)

A konferenciakötet az Emberi Erőforrások Minisztériuma megbízásából, az
Emberi Erőforrás Támogatáskezelő által meghirdetett NTP-SZKOLL-20-0033
kódszámú pályázati támogatásból valósult meg.



Nyomdai kivitelezés:
Innovariant Nyomdaipari Kft.
6750 Algyő, Ipartelep 4.

Tartalom

Előszó..... 1

Bölcsészet- és társadalomtudományi szekciók

Balog Zsolt Patrik: *A „buta szösz” sztereotípa mozgóképes cáfolata a noir filmekben*..... 2

Balogh Gyula: *A vérvád és a Krúdy Gyulák*..... 15

Berczeli-Nemcsényi Alex: *Kivándorlás Texasba – Az Adelsverein kézikönyve német bevándorlók részére*..... 27

Biró Róbert: *Tudta, hogy a nyelvészek nem csak helyesírással foglalkoznak? – Manipuláció a hétköznapokban és a médiában*..... 38

Gephárt Enikő: *A floddeni csata*..... 56

Nagy Ilona: *Nonresponse-problémák és kezeléseik hazai survey példáján*..... 67

Orbán Kata: *Jobb-e a sminkelt női vezető a kettős villamoson? - avagy maszkulinitás és femininitás a munkában és a megjelenésben*..... 77

Pálfi Ádám: *Pannonia „személyre szabott” ékszerdobozai – Aquincum és Carnuntum amphitheatrumai*..... 85

Tóth Judit: *A 2020. májusi-októberi középszintű történelem írásbeli érettségik feladatainak itemszintű vizsgálata*..... 103

Zsiga Nikoletta Evelin: *Az 1994-es ruandai népirtás női elkövetői: a gyilkolást vezető nők*..... 117

Zsuró Zsuzsanna: *Alternatív művészet - A művészet alternatívája*..... 128

Természettudományi és informatikai szekciók

Cserháti Réka: *Szóbeágyazás-modellek megkülönböztetése geometriai tulajdonságaik alapján*..... 134

Farkas Luca: *Vákuum-ultraibolya tartományban sugárzó fényforrások alkalmazhatóságának vizsgálata és összehasonlítása*..... 145

Juhász-Nagy Attila: *Mobilfizetési megoldások biztonsági kockázatainak elemzése*..... 160

Papp Sándor: *Rurális társadalmi reziliencia a Soltvadkert-környéki szőlő- és bortermelők példáján*..... 169

Vákuum-ultraibolya tartományban sugárzó fényforrások alkalmazhatóságának vizsgálata és összehasonlítása

Farkas Luca, Varga Virág, Scheres Firak Daniele, Alapi Tünde

SZTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Szeged

Bevezetés

Az elmúlt években egyre többféle élővízben mutattak ki gyógyszermaradványokat (Lin 2015:256) a világon, amely részben a túlzott gyógyszerhasználat, illetve a nem megfelelő vízkezelés eredménye. A gyógyszerkészítmények általában nem önmagukban, hanem különböző keverékekben jelennek meg az élővizekben. A kialakuló szinergizmus tovább növelheti az általuk okozott környezeti, valamint egészségügyi kockázatot (pl. antibiotikum-rezisztens baktériumtörzsek kialakulása). A hagyományos vízkezelési eljárások nem minden esetben képesek a kis koncentrációjú, biológiailag aktív szerves szennyezők (pl. antibiotikumok) maradéktalan eltávolítására. Sajnálatos módon a városi szennyvíztisztító telepek által befogadható bocsátott, biológiailag tisztított kommunális szennyvíz is hozzájárul ezen szerves mikroszennyező anyagok környezetbe történő kikerüléséhez (Villarín 2020:122–139), ezért kiemelten fontos olyan kiegészítő vízkezelési eljárások fejlesztése, és kidolgozása, amelyekkel a konvencionális vízkezelést kiegészítve, ezen kis koncentrációjú, biológiai aktivitást mutató szerves szennyezők maradéktalan és gazdaságos eltávolítása megvalósítható. Ezen módszerek egy csoportját nevezzük nagyhatékonyságú oxidációs eljárásoknak, melyek közül egyes módszereket (ózonos kezelés és ózon/UV kombináció) ma már szerte a világon alkalmazzák a szennyvizek utókezelésére.

Az elmúlt évek alatt az állattenyésztésben alkalmazott antibiotikumok mennyisége drasztikus növekedésnek indult, mert nem csupán a betegségek kezelésére, hanem a növekedés elősegítésére is széleskörben használják (Carvalho/Santos 2016: 736–757). Ennek egy súlyos következménye, hogy egyre többféle, ezen vegyületekkel szemben ellenálló antibiotikum-rezisztens baktériumtörzs alakul ki környezetünkben (Pikkemaat 2016). A szulfonamidok az egyik legszélesebb körben alkalmazott állatgyógyászati antibiotikumok, mert a legtöbb Gram-negatív és Gram-pozitív baktérium ellen hatékonyak. Igen nagy mobilitással rendelkeznek (Conde-Cid 2018:239–248), rosszul adszorbeálódnak a talajon ($K_d = 0,6$ és $4,6 \text{ L kg}^{-1}$ (Sarmah, 2006: 725–759)), így könnyen

eljuthatnak a talajvízbe, és a takarmánynövényekben felszívódva bekerülhetnek a táplálékláncba is (Conde-Cid 2018:239–248).

Az általunk vizsgált módszer a vákuum-ultraibolya (VUV) fotolízis, valamint annak ultraibolya (UV) fotolízissel való kombinációja, ami a nagyhatékony oxidációs eljárások közé tartozik. A VUV-fotolízis előnye, hogy kizárólag nagyenergiájú sugárzáson alapul, nincs szükség további reagensek hozzáadására. A VUV (<200 nm) fotonokat a víz nyeli el, ezáltal nagy reaktivitású H• és HO• képződik az oldatban, melyek elreagálva a szerves szennyezőkkel elindítják azok gyökös átalakulását.

Célkitűzés

Munkánk célja két VUV-fényforrás, a 185 nm-en sugárzó kisnyomású higanygőzlámpa és a 172 nm-en sugárzó Xe-excimer lámpa jellemzése, valamint hatékonyságának összehasonlítása volt, egyrészt a képződő reaktív gyökök követésén, másrészt pedig többkomponensű szulfonamid-oldatok fotolízisén keresztül.

Kutatásunk egyik célja volt a fényforrásoknak a H₂O₂ képződési sebességével és egyensúlyi koncentrációjával való jellemzése. A VUV-fotonokat a víz nyeli el, ezért Milli-Q vízben a H₂O₂ képződésének sebessége és egyensúlyi koncentrációja az alkalmazott fényforrás fotonfluxusától, illetve az oldott O₂ koncentrációtól függ. Emellett célunk volt a fényforrások oxidációs tulajdonságainak vizsgálata a [FeCN₆]⁴⁻ oxidációján keresztül.

Szerves modellvegyületként a kumarint (COU) választottuk. A COU VUV-fotolízise során 7-hidroxi-kumarin (7-HO-COU) képződik, melynek képződési sebessége arányos a HO• képződésének sebességével.

A VUV-fényforrások hatékonyságát biológiailag aktív szennyezők átalakítása szempontjából egy- és négykomponensű szulfonamid-oldatok átalakulásán keresztül vizsgáltuk és hasonlítottuk össze. Az ipari vízkezelés során a szerves szennyezők átalakítása komplex mátrixban történik, ezért három, egymástól jelentősen különböző mátrix, valamint az egyes mátrixkomponensek hatásait is célunk volt megvizsgálni a szulfonamidok átalakulási sebességére és mineralizációjára vonatkozóan.

Kísérleti berendezések

UV_{254 nm} és UV/VUV_{185 nm} fotolízishez kétféle, azonos geometriai paraméterekkel rendelkező kisnyomású higanygőzlámpát használtunk: mindkét lámpa LightTech gyártmányú; a GCL307T5L fényforrás kizárólag 254 nm-en sugároz, így ezt az

UV (254 nm) fotolízis, míg a 254 és 185 nm-en egyaránt sugárzó GCL307T5VH fényforrást az UV/VUV_{185 nm} fotolízis esetén használtuk. A lámpák közötti egyetlen különbség a lámpatest anyaga volt, ami a GCL307T5L fényforrás esetén közönséges kvarcból, a GCL307T5VH fényforrás esetén a 185 nm-es fotonok transzmittanciája miatt nagytisztaságú kvarcból készült. A lámpák elektromos teljesítménye 15 W, a 254 nm-es fotonok formájában leadott UV-teljesítményük pedig 4,3 W. A 254 nm-es fotonok fluxusa mindkét lámpa esetében $3,68 \times 10^{-6}$ mol_{foton} s⁻¹ volt, amelyet vas-oxalát-aktinometriával határoztunk meg (Hatchard/Parker 1956:519–536). A 185 nm-es VUV-fény intenzitása körülbelül 6-8%-a az UV-fénynek. A 185 nm-es fotonok fluxusát metanol-aktinometriával (Oppenländer 2002:155–163) határoztuk meg, ennek értéke $3,23 \times 10^{-7}$ mol_{foton} s⁻¹ volt. A fényforrás egy 60 mm belső átmérőjű üvegreaktorba merült, így a fény optikai úthossza 20 mm volt.

A VUV_{172 nm} fotolízishez a fényforrás egy 20 W elektromos teljesítményű Xe-excimer lámpa (Radium Xeradex™) volt. A fényforrás a reaktor közepén helyezkedett el, és 172 ± 14 nm hullámhosszúságú VUV-fénnyel sugározta be a cirkuláltatott oldatot. A fényforrás által kibocsátott foton-fluxus $1,04 \times 10^{-5}$ mol_{foton} s⁻¹ volt; ezen érték meghatározása a 185 nm-es VUV-fényéhez hasonlóan metanol-aktinometriával történt. A besugárzott oldat rétegvastagsága 5 mm, térfogata 500 mL volt.

Mérési eredmények

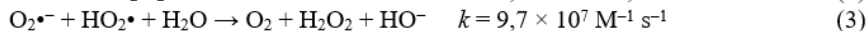
- A víz VUV-fotolízise

Vizes oldatok VUV-fotolízise során a fotonokat a víz nyeli el, ennek következtében H• és HO• képződik az oldatban:

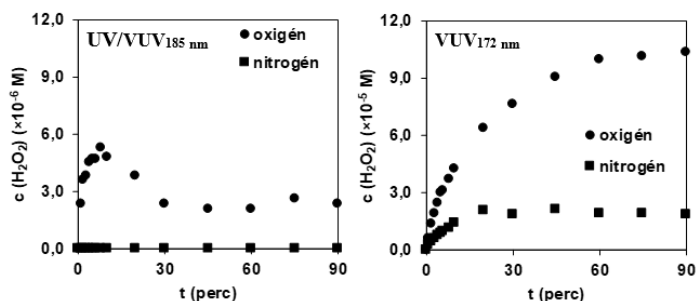


A HO• képződésére vonatkozó kvantumhasznosítási tényező értéke 185 nm esetén 0,33, míg 172 nm esetén 0,42 (Getoff/Schenck 1968: 167–178; Heit 1998:5551–5561). Azonban jelentős eltérés van a víz abszorbanciájában a két, egymáshoz közeli hullámhosszúságra vonatkozóan. Ennek értéke 185 nm-re vonatkozóan $(1,53 \pm 0,08 \text{ cm}^{-1})$ (Mora/Mohseni 2018: 1303–1309), míg 172 nm-re vonatkozóan két nagyságrenddel nagyobb, (550 cm^{-1}) (Weeks 1963: 559–567)). Ennek következménye, hogy míg a 185 nm hullámhosszúságú fény közel 11 mm mélyen képes behatolni a vízbe, addig a 172 nm hullámhosszúságú fotonokat annak 0,04 mm vastag rétege elnyeli.

Milli-Q vízben, szerves anyag jelenléte nélkül a H_2O_2 egyrészt a $\text{HO}\cdot$ -k rekombinációjával, valamint oldott O_2 jelenlétében a $\text{H}\cdot$ -ből képződő $\text{HO}_2\cdot$ és $\text{O}_2\cdot^-$ diszproporciója révén képződik:



Az oldott O_2 jelentősen csökkenti a primer ($\text{H}\cdot$ és $\text{HO}\cdot$) gyökök rekombinációjának lehetőségét, valamint a $\text{HO}_2\cdot$ és $\text{O}_2\cdot^-$ képződése következtében megnöveli a H_2O_2 képződési sebességét. Emellett O_2 -mentes oldatban a H_2O_2 bomlásában részt vehet annak $\text{H}\cdot$ -kel való reakciója:



1. ábra: A H_2O_2 koncentrációja az idő függvényében UV/VUV_{185 nm} és VUV_{172 nm} fotolízis esetén

A VUV_{172 nm} fotolízis esetén H_2O_2 egyensúlyi koncentráció lassabban áll be, mint UV/VUV_{185 nm} fotolízis során, értéke közel ötször annyi ($1,02 \times 10^{-4}$ M), mint UV/VUV_{185 nm} fotolízis mellett ($2,1 \times 10^{-6}$ M) (1. ábra). Oxigénmentes oldatban kisnyomású higanygőzlámpát használva nem képződik mérhető koncentrációban H_2O_2 , míg a Xe-excimer lámpa esetén igen, azonban a mért koncentráció ($1,9 \times 10^{-5}$ M) ebben az esetben is jelentősen kisebb, közel ötöde az O_2 -nel telített oldatban mért értéknek ($1,9 \times 10^{-5}$ M).

1. táblázat: A két VUV-fényforrás fotonfluxusa, valamint az oldott O_2 hatása a H_2O_2 képződési sebességére és egyensúlyi koncentrációjára

	UV/VUV _{185 nm}		VUV _{172 nm}	
	N ₂	O ₂	N ₂	O ₂
VUV-fotonfluxus (mol _{foton} s ⁻¹)	3,23×10 ⁻⁷ (185 nm)		1,04×10 ⁻⁵ (172 nm)	
képződési sebesség (M s ⁻¹)	–	3,03×10 ⁻⁸	2,85×10 ⁻⁸	1,11×10 ⁻⁷
egyensúlyi koncentráció (M)	–	2,1×10 ⁻⁶	1,90×10 ⁻⁵	1,02×10 ⁻⁴

A két fényforrás esetén mért H_2O_2 koncentrációk egyensúlyi koncentrációinak aránya (~50) megközelíti azok fotonfluxusainak arányát (~32) (1. Táblázat). A különbség a fotonfluxus mellett értelmezhető a 172 nm-es fényvel besugárzott vizes oldatokra jellemző jelentős inhomogenitással, valamint a két különböző hullámhosszúságú fényvel való fotolízis esetén a primer gyökök képződésére vonatkozó kvantumhasznosítási tényezők értékeinek (0,33 és 0,42) különbségével. Így a H_2O_2 koncentrációk aránya nem egyezik meg a fotonfluxusok arányával. UV/VUV_{185 nm} fotolízis esetén a 254 nm-es fény kismértékben ($\epsilon(\text{H}_2\text{O}_2)_{254 \text{ nm}} = 19,1 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\Phi(\bullet\text{OH}) = 1,0$) hozzájárulhat a H_2O_2 átalakulásához annak közvetlen fotolízisével, visszatermelve a $\bullet\text{OH}$ -t.

- A COU átalakulása és a 7-HO-COU képződése

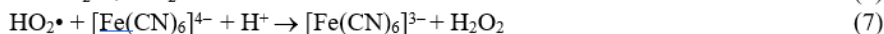
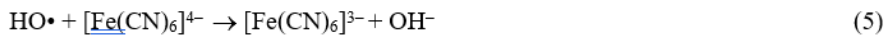
A COU és $\text{HO}\bullet$ reakciójában ($k = 6,88 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Náfrádi 2020:108610)) képződő hidroxilált termék, a 7-hidroxi-kumarin (7-HO-COU) képződésének sebessége arányos a $\bullet\text{OH}$ -képződés sebességével (Náfrádi 2020:108610). Mivel a kisnyomású higanygőzlámpa 185 nm mellett 254 nm hullámhosszúságú fényt is kibocsát, ellenőriztük annak hatását a COU átalakulására vonatkozóan. A kizárólag 254 nm-es fényvel besugárzott oldatokban a COU átalakulása nem járt 7-HO-COU képződésével. A 7-HO-COU képződése egyértelműen a COU és $\bullet\text{OH}$ reakciójához köthető. Míg O_2 jelenlétében peroxilgyökök képződésén keresztül, annak unimolekuláris átalakulásával, addig O_2 -mentes oldatban két szén centrumú gyök egymással való reakcióján keresztül történik a képződése, és részben a COU visszaalakulásával jár (Louit 2005:119–124). Mind a COU átalakulása, mind a 7-HO-COU képződése Xe-excimer lámpa esetén gyorsabb volt. Azonban a COU átalakulási sebességeinek aránya a két fényforrás esetén már csak kb. ötszöröse volt a fényforrások fotonfluxusainak arányához képest. A 7-HO-COU képződési sebességeinek aránya még a COU átalakulási sebességeinek arányánál is kisebb volt (~3), valószínűleg amiatt, hogy a 172 nm-es fény nagy fotonfluxusa és moláris abszorbanciája miatt a VUV-fotonokkal átjárt 0,035 mm vastag rétegben igen nagy $\bullet\text{OH}$ - és $\text{H}\bullet$ -koncentráció alakul ki, megnövelve a primer gyökök egymással való rekombinációjának valószínűségét, így az még szerves anyag jelenlétében is jelentős lehet. A 185 nm hullámhosszúságú fényvel besugárzott oldatok inhomogenitása ebből a szempontból kevésbé jelentős, a primer gyökök koncentrációja is számottevően kisebb, így itt a szerves anyag jelenlétében azok elsősorban a COU-nal reagálnak, rekombinációjuk mértéke szerves anyag jelenlétében elhanyagolható.

2. táblázat: A COU és 7-HO-COU képződési sebessége UV/VUV_{185 nm} és VUV_{172 nm} fotolízis esetén

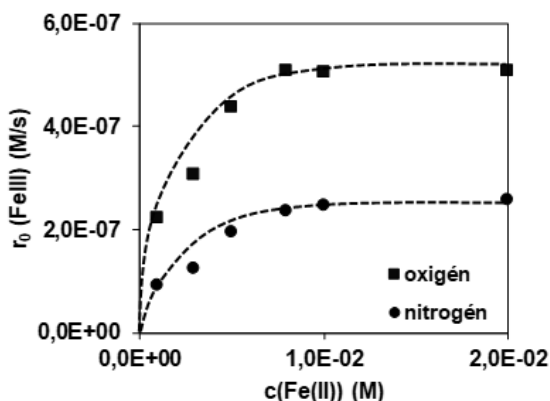
Oldott oxigén hatása				
	UV/VUV _{185 nm}		VUV _{172 nm}	
	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂
r_0^{COU} (M/s)	$3,77 \times 10^{-8}$	$3,12 \times 10^{-8}$	$2,02 \times 10^{-7}$	$1,95 \times 10^{-7}$
$r_0^{7\text{-HO-COU}}$ (M/s)	$1,03 \times 10^{-9}$	$2,88 \times 10^{-10}$	$2,53 \times 10^{-9}$	$9,60 \times 10^{-10}$
$r_0^{\text{COU}}_{\text{O}_2} / r_0^{\text{COU}}_{\text{N}_2}$	1,21		1,04	
$r_0^{7\text{-HO-COU}}_{\text{O}_2} / r_0^{7\text{-HO-COU}}_{\text{N}_2}$	3,58		2,63	
VUV _{172 nm} /VUV _{185 nm} fotolízis összehasonlítása				
	O ₂		N ₂	
$r_0^{\text{COU}}_{172 \text{ nm}} / r_0^{\text{COU}}_{185 \text{ nm}}$	5,36		6,25	
$r_0^{7\text{-HO-COU}}_{172 \text{ nm}} / r_0^{7\text{-HO-COU}}_{185 \text{ nm}}$	2,46		3,33	

- a [Fe(CN)₆]⁴⁻ oxidációja VUV_{172 nm} fotolízis során

A következőkben Xe-excimer lámpa esetén vizsgáltuk az oldott O₂ hatását a HO• képződésére a [Fe(CN)₆]⁴⁻ modellvegyület esetén. A fotolízis során képződő primer gyökök közvetlenül vagy közvetett módon képesek a Fe(II)-ionokat Fe(III)-ionokká alakítani:



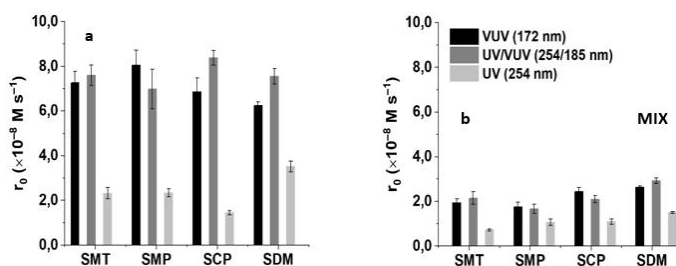
A képződő Fe(III)-ionok spektrofotometriásan közvetlenül mérhetők 420 nm-en. Az oldott O₂ kétszeresére növelte meg a Fe(III)-ionok képződési sebességét (2. ábra). Ennek oka, hogy a H•-ből O₂ jelenlétében HO₂• képződik, mely szintén elreagál a [Fe(CN)₆]⁴⁻-tal (László/Dombi 2002: 491–494). Így a redukáló hatású H•-ből oxidáló hatású HO₂• képződik.



2. ábra: A $Fe(CN)_6^{4-}$ VUV_{172 nm} fotólízise során képződő Fe(III)-ionok képződési sebessége a kiindulási Fe(II)-ionok koncentrációja függvényében

- szulfonamid-oldatok VUV-fotólízise

A következőkben négy, 254 nm-en nagy moláris abszorbanciával rendelkező szulfonamid (SMT: szulfametazin ($\epsilon=17550 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); SMP: szulfametoxipiridazin ($\epsilon=16277 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); SCP: szulfakloropiridazin ($\epsilon=16050 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); SDM: szulfadimetoxin ($\epsilon=18450 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)) átalakulását vizsgáltuk egy-, illetve négykomponensű oldatok esetén (3. ábra). A négykomponensű oldatokban a szulfonamidok átalakulási sebessége jelentősen lecsökkent, amelyet a reaktív gyökökért, továbbá UV/VUV_{185 nm} fotólízis során a 254 nm-es fotonként való versengéssel értelmeztünk.



3. ábra: Az egyes szulfonamidok kezdeti átalakulási sebessége egykomponensű (a), és négykomponensű (b, MIX) oldatok UV_{254 nm}, UV/VUV_{185 nm} és VUV_{172 nm} fotólízis során

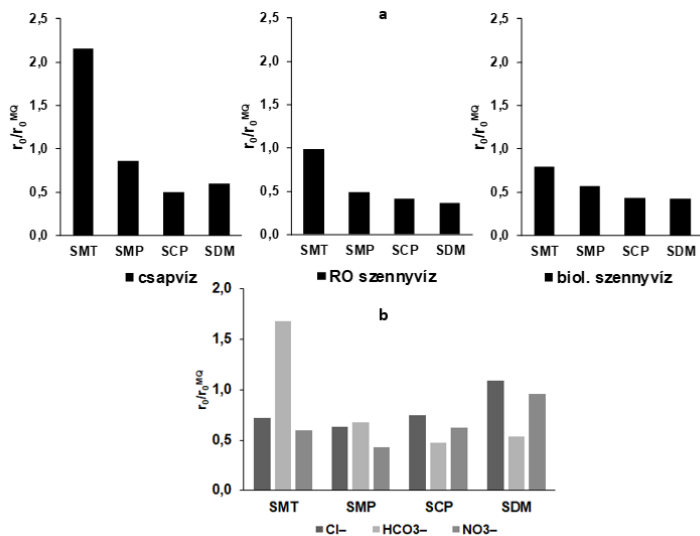
- Mátrixhatás

A mátrixhatás vizsgálata gyakorlati szempontból kiemelten fontos, mivel az egyes mátrix komponensek jelentős mértékben befolyásolhatják a szervesanyagok átalakulását. Munkánk során három különböző mátrixot vizsgáltunk. A csapvíz magas ion- és alacsony szervesanyag-tartalommal bíró mátrix, a fordított ozmózissal tisztított ipari szennyvíz alacsony ion- és szervesanyag-tartalommal rendelkezik, míg a biológiailag tisztított szennyvíz egy magas ion- és szervesanyag-tartalmú, magas HCO_3^- és Cl^- koncentrációjú mátrix (3. táblázat).

3. táblázat: A felhasznált mátrixok tulajdonságai

	Csapvíz	Tisztított (RO) ipari szennyvíz	Biológiailag tisztított lakossági szennyvíz
pH	7,8	7,2	7,8
Vezetőképesség ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	627	22	1258
KOI (mg L^{-1})	4,2	2,9	24,4
$\text{NH}_4 - \text{N}$ (mg L^{-1})	<0,4	<0,4	<0,4
$\text{HCO}_3^- - \text{C}$ (mg L^{-1})	73,4	3,1	103,4
$\text{NO}_3^- - \text{N}$ (mg L^{-1})	<0,7	1,5	3,37
Cl^- (mg L^{-1})	8,75	<1,0	120
TOC (mg L^{-1})	0,79	0,11	6,9

Bár 254 nm-en jelentős elnyelése nincs egyik mátrixnak sem, $\text{UV}_{254 \text{ nm}}$ fotolízis során a SCP és SDM kezdeti átalakulási sebessége csapvíz esetén jelentősen csökkent, az SMT átalakulási sebessége pedig megnőtt (4.a ábra). A fotolízis során létrejöhet fotoérzékenyítés a mátrix egyes komponenseinek jelenlétében, vagy képződhetnek reaktív részecskék, melyek szelektíven reagálnak el az oldatban jelenlévő szervesanyagokkal, ezáltal gyorsíthatják az átalakulásukat.

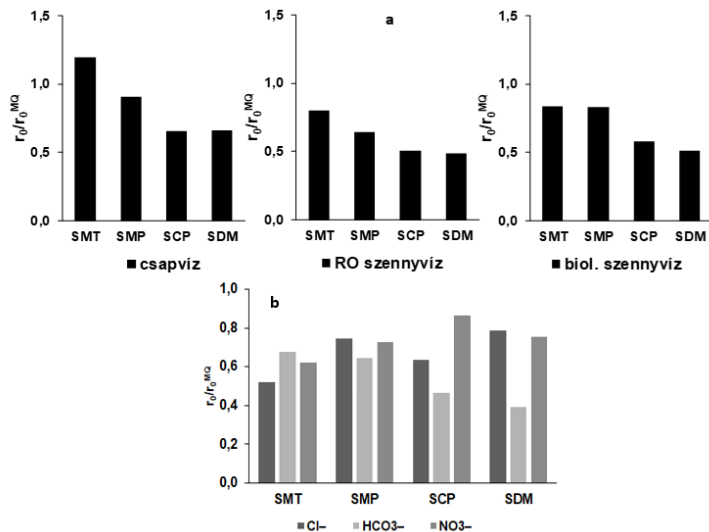


4. ábra: Mátrixok (a) és mátrixkomponensek (b) hatása a kezdeti átalakulási sebességekre négykomponensű oldatok UV_{254 nm} fotolízise során

Ezek után megvizsgáltuk, hogy az egyes mátrixkomponensek (Cl⁻, HCO₃⁻, NO₃⁻) milyen hatással vannak a szulfonamidok UV_{254 nm} fotolízisére. A 4.b ábrán bemutatott eredmények alapján a HCO₃⁻ nagymértékben elősegítette a SMT átalakulását a csapvíz hatásához hasonlóan. A NO₃⁻ hozzáadásával jelentősen lecsökkent a szulfonamidok átalakulási sebessége (kivéve SDM), ami a NO₃⁻ UV_{254 nm} fotolízise során képződő gyökkfogó tulajdonságú részecskékkel (NO•, NO₂• és ONOO⁻, NO₂⁻) magyarázható (Duca 2017:1–9). A Cl⁻, melynek koncentrációja kiemelkedően magas mind a csapvíz, mind pedig a biológiailag kezelt kommunális szennyvíz esetén (120 mg L⁻¹), 25-30%-kal csökkentette a szulfonamidok átalakulásának sebességét, kivéve az SDM esetében. Mindezek alapján elmondhatjuk, hogy a szerves ionok hatása még 254 nm hullámhosszúságú fotolízis esetén sem elhanyagolható, ugyanakkor sok esetben nehezen értelmezhető a képződő reaktív részecskék szelektivitásának és a kialakuló gyökkészlet összetettségének köszönhetően.

UV/VUV_{185 nm} fotolízis során a mátrixok az UV-fotolízishez hasonló hatást mutattak a (5.a ábra). A tisztított ipari szennyvíz és a biológiailag tisztított lakossági szennyvíz hasonló mértékben csökkentette az átalakulási sebességet, mint UV-fotolízis során, a csapvíz pedig ebben az esetben is pozitív hatást fejtett ki a SMT átalakulására. A mátrixkomponensek eltérő mértékben fejtették ki

hatásukat az egyes szulfonamidokra nézve, viszont az UV-fotolízistől eltérően minden esetben negatív hatást tapasztaltunk.

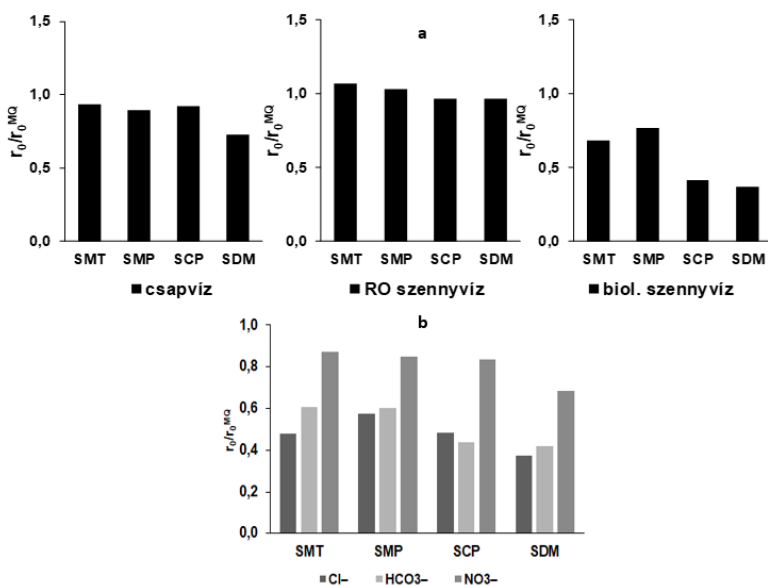


5. ábra Mátrixok (a) és mátrixkomponensek (b) hatása a kezdeti átalakulási sebességekre négykomponensű oldatok UV/VUV_{185 nm} fotolízise során

A mátrixkomponensek hatása az UV/VUV_{185 nm} fotolízisre igen összetett lehet (5.b ábra), ebben az esetben számolnunk kell az UV-fotolízis hatása mellett az egyes komponensek gyökfogyó hatásával is. A szerves ionok gyökfogyó hatásával kapcsolatban több publikáció is megjelent, viszont a szerves ionok 185 nm hullámhosszúságú fényel történő fotolízisére vonatkozóan kevés adat áll rendelkezésünkre, 172 nm-re vonatkozóan pedig még kevesebb. Általánosan elfogadott, hogy a VUV-fotonokat a víz nyeli el, viszont az utóbbi években publikált eredmények (Duca 2017:1–9) azt igazolják, hogy a víz moláris abszorbanciájához képest a NO₃⁻ és a Cl⁻, valamint a HCO₃⁻ moláris abszorbanciája 185 nm-en jelentősen nagyobb, tehát az oldatbeli koncentrációjuktól függő mértékben képesek lehetnek elnyelni a VUV-fotonokat, ezáltal csökkenteni a víz VUV-fotolízise következtében létrejövő primer gyökök képződésének sebességét.

VUV_{172 nm} fotolízis során egyértelműen a nagy szervesanyag-tartalmú mátrixnak, a biológiailag tisztított szennyvíznek volt a legnagyobb negatív hatása az átalakulási sebességre, a másik két mátrix hatása elhanyagolható volt (6.a ábra). Mindez arra utal, hogy 172 nm hullámhosszúságú VUV-fotolízis során elsősorban a szerves komponensek gyökfogyó hatása dominál a mátrix egyes szerves

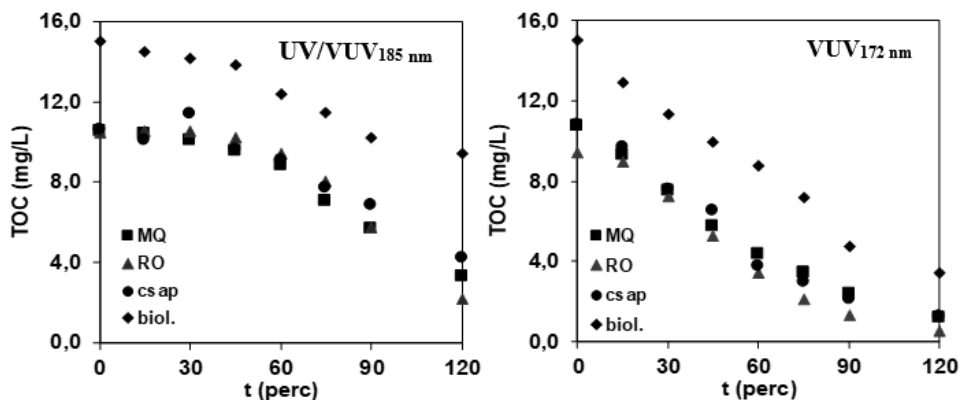
komponenseinek összetett hatása mellett. Mindezt megerősíti, hogy a nagy iontartalmú és alacsony szervesanyag-tartalmú csapvíz, valamint az elhanyagolható szervesanyag-tartalmú tisztított ipari szennyvíz ebben az esetben már nem mutatott szignifikáns hatást (6.a ábra).



6. ábra: Mátrixok (a) és mátrixkomponensek (b) hatása a kezdeti átalakulási sebességekre négykomponensű oldatok VUV_{172 nm} fotolízise során

- Mineralizáció

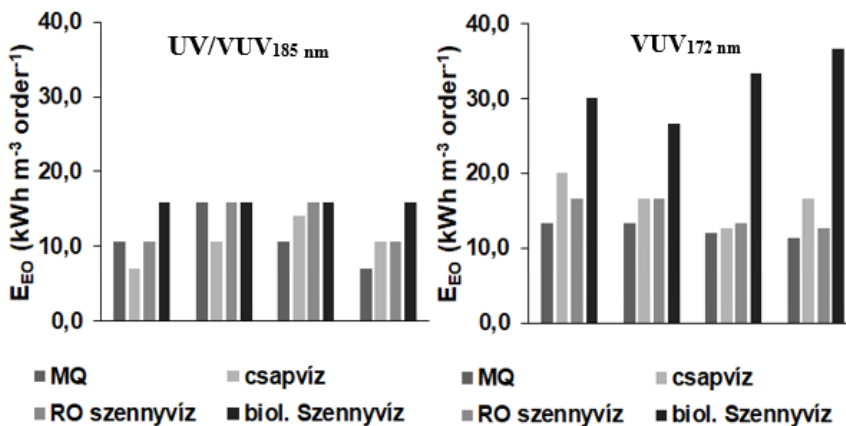
Az egyes vegyületek átalakulási sebessége mellett fontos szempont azok köztitermékeinek további átalakulása, azaz a kiindulási vegyület teljes mértékű oxidációja, vagyis a mineralizáció sebessége. Összehasonlítva az UV/VUV_{185 nm} és a VUV_{172 nm} fotolízis hatékonyságát ebből a szempontból, Milli-Q vízben egyértelműen a VUV_{172 nm} fotolízis bizonyult hatékonyabbnak. Míg UV/VUV_{185 nm} fotolízis során a teljes szerves széntartalom (TOC) csak lassan változik kezdetben, és 120 perc alatt is csak közel harmadával csökken, addig VUV_{172 nm} fotolízis esetén értéke lineárisan csökken a kezelés kezdetétől és 120 perc után már csupán 20%-a marad az oldatban.



7. ábra: Mátrixok hatása a TOC-koncentráció változására UV/VUV_{185 nm} és VUV_{172 nm} fotolízis esetén

A biológiailag tisztított szennyvíz kivételével egyik mátrix sem okozott szignifikáns változást a mineralizációban (7. ábra). VUV_{172 nm} fotolízis során a TOC érték csökkenésének sebessége gyakorlatilag nem változik, ebből arra következtethetünk, hogy a mineralizáció sebességét nem befolyásolja az oldat HCO₃⁻ és Cl⁻ tartalma.

- Fajlagos elektromosenergia-felhasználás



8. ábra: Az egyes szulfonamidok 90%-os átalakulására vonatkozó fajlagos elektromosenergia-felhasználás UV/VUV_{185 nm} és VUV_{172 nm} fotolízis esetén

A fajlagos elektromosenergia-felhasználás (E_{E0}; Electric Energy per Order) az az elektromosenergia-felhasználás kWh-ban, amely a szerves szennyező koncentrációjának egy nagyságrenddel való csökkentéséhez

szükséges, egységnyi térfogatú ($1,0 \text{ m}^3$) víz kezelése során. Az eredmények szerint (8. ábra) Milli-Q víz, csapvíz és tisztított ipari szennyvíz mint mátrix esetén a fajlagos energiafelhasználás értékében nincs jelentős különbség a két különböző fényforrás alkalmazása között. Ennek egyik oka, hogy kisnyomású higanygőzlámpát használva a 254 nm hullámhosszúságú fény is jelentősen hozzájárul a szulfonamidok átalakulásához. Az egyes mátrixok hatását összehasonlítva, az egyik legnagyobb különbség, hogy a biológiailag tisztított szennyvíz a Xe-excimer lámpa használata esetén sokkal nagyobb mértékben (több mint duplájára) növeli meg a fajlagos elektromosenergia-felhasználást, míg kisnyomású higanygőzlámpát használva ez az érték sokkal kisebb mértékben nő. Vagyis a mátrix szerves komponensei 172 nm hullámhosszúságú VUV-fotolízis során számottevően nagyobb negatív hatást fejtenek ki, mint $254/185 \text{ nm}$ hullámhosszúságú fotolízis során.

Összefoglalás

- A Milli-Q vízben mért H_2O_2 egyensúlyi koncentrációk aránya összhangban van a két fényforrás 172 és 185 nm -es fotonfluxusainak arányával.
- 172 nm hullámhosszúságú VUV-fotolízis során az oldott O_2 jelenléte kétszeresére növelte a Fe(II) oxidációjának sebességét.
- Szulfonamidok UV/VUV $_{185 \text{ nm}}$ fotolízise során az UV $_{254 \text{ nm}}$ fotolízis hozzájárulása az átalakuláshoz szignifikáns.
- A mineralizáció szempontjából a VUV $_{172 \text{ nm}}$ fotolízis hatékonyabb, mint az UV/VUV $_{185 \text{ nm}}$ fotolízis.
- A fordított ozmózissal tisztított ipari és biológiailag tisztított lakossági szennyvíz hasonló mértékű negatív hatást fejtett ki a szulfonamidok UV/VUV $_{185 \text{ nm}}$ fotolízisére.
- Szulfonamidok VUV $_{172 \text{ nm}}$ fotolízise során csak a biológiailag tisztított lakossági szennyvíz csökkentette az átalakulási sebességet.

Köszönetnyilvánítás

Alapi Tünde köszöni a Bolyai János kutatói ösztöndíj támogatását. A publikáció az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-20-3-SZTE-459 és ÚNKP-20-5-SZTE-639 számú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal által finanszírozott szakmai támogatásával készült. A szerzők köszönik az NKFIH FK132742 számú OTKA projekt támogatását.

Irodalomjegyzék

- Carvalho, I.T., Santos, L.: Antibiotics in the aquatic environments: a review of the European scenario: *Environ. Int.* 201694, 736–757
- Conde-Cid, M. Fernández-Calviño, D. Nóvoa-Muñoz, J.C. Arias-Estévez, M. Díaz-Raviña, M. Núñez-Delgado, A. Fernández-Sanjurjo, M.J. Álvarez-Rodríguez; E.: Degradation of sulfadiazine, sulfachloropyridazine and sulfamethazine in aqueous media: *Journal of Environmental Management* 228 2018, 239–248.
- Duca, C., Imoberdorf, G., Mohseni, M., J.: Effects of inorganics on the degradation of micropollutants with vacuum UV (VUV) advanced oxidation: *Environ. Sci. Health A*, 2017. 1–9.
- Getoff, N. Schenck G.O.: PRIMARY products of liquid water photolysis at 1236, 1470 and 1849 Å: *Photochem. Photobiol.*, 1968 8 167-178
- Hatchard, C.G., Parker, C.A.: A New Sensitive Chemical Actinometer. II. Potassium Ferrioxalate as a Standard Chemical Actinometer: *Series A. Math. Phys. Sci.*, 1956. 235 (1203), 518–536.
- Heit, G. Neuner, A. Saugy, P.-Y. Braun A.M.: Vacuum-uv (172 nm) actinometry. The quantum yield of the photolysis of water: *J. Phys. Chem.*, 1998, 102 5551-5561
- László Zs. Dombi A.: Oxidation of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ and reduction of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ in VUV-irradiated aqueous solutions: *Chemosphere* 2002 46 491–494
- Lin, Y.C., Lai, W.W., Tung, H.H., Lin, A.Y.: occurrence of pharmaceuticals, hormones, and perfluorinated compounds in groundwater in Taiwan: *Environ. Monit. Assess.* 2015. 187, 256.
- Louit, G., Foley, S., Cabillic, J., Coffigny, H., Taran, F., Valleix, A., Renault, J.P., Pina, S.: The reaction of coumarin with the OH radical revisited: hydroxylation product analysis determined by fluorescence and chromatography: *Radiat Phys Chem* 2005 72, 119–124.
- Mora, A.S. Mohseni, M.: Temperature dependence of the absorbance of 185 nm photons by water and commonly occurring solutes and its influence on the VUV advanced oxidation process: *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, 2018. 4, 1303–1309.
- Náfrádi, M., Farkas, L., Alapi, T., Hernádi, K., Kovács, K., Wojnárovits, L., Takács, E.: Application of coumarin and coumarin-3-carboxylic acid for the determination of hydroxyl radicals during different advanced oxidation processes: *Radiat. Phys. Chem.*, 2020. 170, 108610
- Oppenländer, T., Schwarzwald, R., J.: Vacuum-UV Oxidation (H₂O-VUV) with a Xenon Excimer Flow-Trough Lamp at 172 nm: Use of Methanol as Actinometer for VUV Intensity Measurement and as Reference Compound for OH-Radical Competition Kinetics in Aqueous Systems: *Adv. Oxid. Technol.* 2002. 5, 155–163.
- Pikkemaat, M.G., Yassin, H., van-der-Fels-Klerx, H.J., Berendsen, B.J.A.: Antibiotic Residues and Resistance in the Environment: RIKILT Report 2016.009. RIKILT Wageningen UR, Wageningen, Netherlands 2016.
- Sarmah, A.K., Meyer, M.T., Boxall, A.B.A.: A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (Vas) in the environment: *Chemosphere* 2006 65, 725–759
- Villarín, M.C., Merel, S.: Paradigm shifts and current challenges in wastewater management: *J. Hazard Mater.* 2020. 390, 122-139

Farkas Luca et al.: Vákuum-ultraibolya tartományban sugárzó fényforrások alkalmazhatóságának vizsgálata és összehasonlítása

Weeks, J.L., Meaburn, G.M.A.C., Gordon, S.: Absorption Coefficients of Liquid Water and Aqueous Solutions in the Far Ultraviolet: Radiation Research, 1963. 19(3), 559–567.

