



---

**BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM**  
**VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR**  
**OLÁH GYÖRGY DOKTORI ISKOLA**

**Szerves molekulák lebontása nagyenergiájú sugárzással: lebonthatóság és  
molekulaszerkezet kapcsolata nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokban**

Tézisfüzet

Szerző: Homlok Renáta  
Témavezető: Dr. Takács Erzsébet  
Konzulens: Dr. Wojnárovits László

Magyar Tudományos Akadémia Energiatudományi Kutatóközpont  
Sugárkémiai Laboratórium



2015

## 1. Bevezetés, célkitűzések

Témám az MTA EK-ban mintegy 15 éve folyó, a környezetvédelem szempontjából aktuális és fontos kutatásokhoz kapcsolódik. A városi szennyvizekbe egyre több olyan anyag kerül, mint például a gyógyszerek, illetve ezek metabolitjai, melyek hagyományos víztisztítási eljárásokkal (szűrés, biológiai lebontás, klórozás) nehezen ártalmatlaníthatók, természetes lebontásuk sok időt igényel, felhalmozódhatnak a táplálékláncban.

Az utóbbi két évtizedben nagy lendületet kapott az olyan új eljárások kifejlesztése, amelyek közös jellemzője, hogy a szerves vegyületek lebontásához rendkívül reaktív vegyületeket/köztitermékeket alkalmaznak, mint pl.:  $O_3$ ,  $\cdot OH$ ,  $H\cdot$ ,  $HO_2\cdot$ . Az eljárásokat összefoglalóan nagyhatékonyságú oxidációs eljárásoknak (angolul: advanced oxidation processes, AOP) nevezik. A nagyenergiájú sugárzás, mely ugyancsak az AOP eljárások közé sorolható, a víz radiolízise során állítja elő a reaktív köztitermékeket.

Munkánk első szakaszában a gyógyszermolekulák lebonthatóságát, az alkalmazott technikákat a diklofenák példáján mutatjuk be. Mivel ez a gyógyszermolekula viszonylag bonyolult, két nagyon eltérő tulajdonságú, szubsztituált benzolgyűrűs rendszert tartalmaz, célszerűnek látszott a két rész külön-külön vizsgálata megfelelő modellvegyületek alkalmazásával. Az egyik modellvegyület, a 2,6-diklóroanilin, egyben a diklofenák bomlásának egyik főterméke. A benzolgyűrűhöz egy erősen elektronküldő  $NH_2$  és két elektronszívó Cl szubsztituens csatlakozik. A másik, két elektronküldő csoportot tartalmazó modellvegyület a paracetamol (*p*-acetamino-fenol), gyakran alkalmazott gyógyszermolekula, választását az indokolja, hogy lebomlását számos AOP rendszerben tanulmányozták. Kihasználtuk a lehetőséget a különböző módszerekkel kapott eredmények összehasonlítására. A kiinduló molekula és bomlástermékei is vízben jól oldódnak és ez megkönnyítette kísérleteinket.

Célul tűztük ki e vegyületek nagyenergiájú sugárzással indukált lebontásának, illetve a bomlás kinetikájának megismerését vizes közegben. A stabilis végtermékek vizsgálatához gamma radiolízis kísérleteket végeztünk, a lebomlást UV-VIS spektrofotométerrel követjük. A bomlástermékek elválasztásához folyadékkromatográfiai módszereket, azonosításukhoz pedig diódasoros és MS-MS detektorokat alkalmazunk. A méréseket különböző körülmények között, eltérő dózisu besugárzás után, illetve adalékanyagok hozzáadásával is elvégezzük. Az adalékoknak a lebomlásra gyakorolt hatása által a vízből keletkező reaktív gyökök reakcióit egymástól elkülönítve is vizsgálni tudjuk. Megmértük a kémiai oxigénigényt, az összes szerves széntartalmat valamint a toxicitás változását az elnyelt dózis függvényében. Az

elsődleges folyamatokban keletkező köztitermékek megfigyelésére impulzusradiolízist használunk. A keletkező köztitermékek spektrumát a különböző hullámhosszon felvett kinetikai görbékből állítjuk elő. Célul tűztük ki továbbá, hogy a vizsgált három molekula bomlásáról az irodalomban találtaknál megalapozottabb értelmezést adjunk mind a kezdeti lépésektől, mind a stabilis végtermékek felől értelmezve a lejátszódó folyamatokat.

Munkánk második részében a cél a kémia szerkezet és a lebonthatóság közötti összefüggés vizsgálata. Az irodalomban fellelhető radiolízis vizsgálatok száma csekély, és ezek között nincs olyan munka, amely több - esetleg nagyszámú - vegyület lebonthatóságának összehasonlításával foglalkozna, tehát a kémiai szerkezet és a lebonthatóság közötti általános kapcsolat feltárását célozná meg. A már említetteken túlmenően, kiválasztunk további modell vegyületeket, köztük peszticideket, gyógyszermolekulákat, ezek metabolitjait, illetve színezékmolekulát is, amelyeken besugárzást követő kémiai oxigénigény mérésekkel határozzuk meg a lebontási hatékonyságot, ezt követően értékeljük szerkezet-hatékonyság összefüggést.

## 2. Irodalmi háttér

A gyógyszermolekulák nagyenergiájú sugárzással történő lebontásával kapcsolatban is jelentek meg közlemények, ezt az eljárást azonban lényegesen kevesebbet tanulmányozták, mint az egyéb AOP módszerek alkalmazhatóságát. Az általunk vizsgált vegyületek a diklofenák és a paracetamol molekula lebontását számos nagyhatékonyságú oxidációs eljárással kapcsolatban tárgyalták<sup>1,2</sup>, de ezek között nem szerepelt a radiolízis. A klóranilinek lebonthatóságát ugyan követték már impulzusradiolízissel és  $\gamma$ -sugárzással is<sup>3,4</sup>, azonban nem foglalkoztak részletes végtermék mérésekkel.

A fellelhető irodalomból megtudhatjuk, hogy az eddigi kutatások főként a kiindulási

---

<sup>1</sup> Pérez-Estrada, L. A.; Malato, S.; Gernjak, W.; Agüera, A.; Fernandez-Alba, A. R. Photo-Fenton degradation of diclofenac: identification of main intermediates and degradation pathway. *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, *39*, 8300-8306.

<sup>2</sup> Dalmázio, I., Alves, T.M.A., Augusti, R. An appraisal on the degradation of paracetamol by TiO<sub>2</sub>/UV system in aqueous medium. Product identification by gas chromatography-mass spectrometry GC-MS. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2008**, *19*, 81-88.

<sup>3</sup> Lichtscheidt, J.; Getoff, N. Radiolysis of halogenated aromatic compounds in aqueous solutions-I. Conductometric pulse radiolysis and steady-state studies of the reactions of e<sub>aq</sub><sup>-</sup>. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **1976**, *8*, 661-665.

<sup>4</sup> Sánchez, M.; Wolfger, H.; Getoff, N. Radiation-induced degradation of 4-chloroaniline in aqueous solution. *Radiat. Phys. Chem.*, **2002**, *65*, 611-620.

molekula átalakulásának vizsgálatára, illetve egyes termékek elemzésére irányultak. A különböző módszerekkel kezelt molekulák (pl. UV fotolízis, Fenton, foto-Fenton) esetében keletkező köztitermékek illetve stabilis végtermékek nagyon gyakran megegyeznek. Viszont ezekkel a módszerekkel nem, vagy csak ritkán érték el a 100%-hoz közeli mineralizációt<sup>5</sup>.

Diklofenák esetében mind a két gyűrű bomlását tapasztalták, de megállapították azt is, hogy a klóratomot tartalmazó gyűrű bomlása a lassúbb. Ózonos oxidálás és UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kezelés során azt figyelték meg, hogy a klór klóridionná alakul<sup>6</sup>. A lebontás során elődleges bomlásterméként azonosították a diklofenák-2,5-iminokinont, az 5-hidroxi-diklofenák-ot és a 2,6-diklóranilint<sup>7</sup>. A paracetamol TiO<sub>2</sub>/UV kezelése után, GC-MS módszerrel több terméket is azonosítottak, mint például a hidrokinont, monohidroxi paracetamolt és alifás karbonsavakat (fumársav, maleinsav)<sup>8</sup>. Ózonizálással és H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fotolízissel megállapították, hogy mindkét oxidatív rendszer képes megbontani az aromás gyűrűt, a mineralizáció hatásfoka 30 - 40%. Bisby és Tabassum impulzusradiolízis segítségével tanulmányozta a •OH és a paracetamol reakcióját. A spektrumon a 400 nm-nél nagyobb hullámhosszon jelentkező, az impulzus után időben növekvő elnyelési sávot a fenoxil gyöknek tulajdonítják. A gyököt az ESR detektálást alkalmazó munkákban iminokinon gyöknek nevezik<sup>9</sup>. Az elnevezést annak megjelölésére alkalmazzák, hogy a gyök hely akár az oxigén, akár a nitrogén atomon is elhelyezkedhet, bár az utóbbi tűnik valószínűbbnek.

Egy új technológiával szemben az elvárások igen komolyak. A gazdaságosság mellett a másik fő cél, hogy a módszer a szennyezők igen széles skálájával szemben eredményesen bevethető legyen, kis energiateljesítmény mellett viszonylag egyszerű technológiával érjen el nagy hatékonyságot. Követelmény továbbá, hogy csak korlátozott számú és mennyiségű kémiai adalékot igényeljen, a keletkezett bomlástermékek a természetben is megtalálható anyagok legyenek. Az egyik módszer, ami a jövőben megoldást kínálhat a szennyezők még hatékonyabb eltávolítására - a jelen doktori értekezés keretében is vizsgált - radiolízis, mely adalékot egyáltalán nem igényel.

A vízmolekulák és az ionizáló sugárzás közötti reakciók hatására gerjesztett és ionizált

---

<sup>5</sup> Andreozzi, R.; Caprio, V.; Marotta, R.; Vogna, D. Paracetamol oxidation from aqueous solution by means of ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system. *Water Res.*, **2003**, *37*, 993-1004.

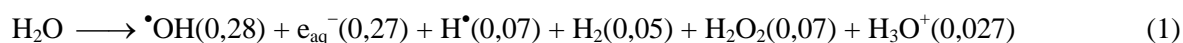
<sup>6</sup> Coelho, A. D.; Sans, C.; Agüera, A.; Gómez, M. J.; Esplugas, S. Effect of ozone pretreatment on diclofenac: intermediates, biodegradability and toxicity assessment. *Sci. Total Environ.*, **2009**, *407*, 3572-3578.

<sup>7</sup> Sein, M. M.; Zedda, M.; Tuerk, J.; Schmidt, T. C.; Gollach, A.; Von Sonntag, C. Oxidation of diclofenac with ozone in aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, *42*, 6656-6662

<sup>8</sup> Yang, L.; Yu, L. E.; Ray, M. B. Photocatalytic oxidation of paracetamol: dominant reactants, intermediates, and reaction mechanisms. *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, *43*, 460-465.

<sup>9</sup> Bisby, R. H.; Tabassum, N. Properties of the radicals formed by one-electron oxidation of acetaminophen - a pulse radiolysis study. *Biochem. Pharmacol.*, **1988**, *37*, 2731-2738.

vízmolekulák jönnek létre. A keletkező fő köztitermékek a hidratált elektron ( $e_{\text{aq}}^-$ ) és a hidroxilgyök ( $\bullet\text{OH}$ ), valamint a hidrogénatom, ( $\bullet\text{H}$ ), ez utóbbi hozama kicsi (1)<sup>10</sup>. Az (1) egyenletben a zárójelben feltüntetett számok  $\mu\text{mol J}^{-1}$  egységekben (G-érték) a reaktív köztitermékek hozamát jelentik. A keletkezett köztitermékek felelősek az oldatban bekövetkező kémiai átalakulásokért. Az egyes köztitermékek reakcióit elkülönítve, megfelelő reakciókörülmények között vizsgálhatjuk. A  $\bullet\text{OH}$  reakcióinak vizsgálatakor az oldatot  $\text{N}_2\text{O}$  gázzal telítjük (2). A  $\text{N}_2\text{O}$  hidratált elektronnal reagálva  $\bullet\text{OH}$ -ké alakul, így a G-érték 0,56  $\mu\text{mol J}^{-1}$ .  $e_{\text{aq}}^-$  reakcióinak tanulmányozásakor a méréseket  $\text{N}_2$ -nel telített (oxigénmentes) oldatban, *t*-butanol jelenlétében végezzük. Ilyen körülmények között a  $\bullet\text{OH}$  kevésbé reakcióképes 2-hidroxi-2,2-dimetil-etil gyökké alakul (3).  $\text{N}_2$ -vel telített oldatban mindhárom köztitermék reakcióba lép az oldott anyaggal.  $\text{O}_2$  jelenlétében  $\bullet\text{H}$  és  $e_{\text{aq}}^-$  reakcióba lép az  $\text{O}_2$ -nel, perhidroxilgyök/szuperoxid-gyökionpár ( $\text{HO}_2\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ ) keletkezik, melyek egymás konjugált sav-bázis párjai ( $\text{pK}_a(\text{HO}_2\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}) = 4,8$ ). Az irodalom szerint az aromás vegyületekkel  $\text{HO}_2\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$  gyökpárok kevésbé reaktívak<sup>11</sup>.



### 3. Kísérleti módszerek

A kiválasztott három molekula (diklofenák, paracetamol, 2,6-diklóranlin) lebomlásának köztitermékeit impulzusradiolízissel tanulmányoztuk, a bomlástermékeit pedig gammaradiolízis után számos analitikai módszerrel.

Az **impulzusradiolízis** egyedülálló eszköz arra, hogy  $\bullet\text{OH}$ -öt és más reaktív köztitermékeket állítsunk elő vizes közegben, és időben felbontottan vizsgáljuk ezek reakcióit. A mérésnél a gyorsított elektronok rövid impulzusát használjuk a reaktív

<sup>10</sup> Wojnárovits, L. Sugárkémia. Akadémiai Kiadó, Budapest, 2007

<sup>11</sup> Jovanovic, S. V.; Hara, Y.; Steenken, S.; Simic, M. G. Antioxidant potential of gallic acid. A pulse radiolysis and laser photolysis study. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 9881-9888.

közttermékek, gyökök, ionok és gerjesztett molekulák létrehozására, megfigyelésükhöz kinetikus spektroszkópiás módszereket alkalmaztunk<sup>12</sup>.

A **gammaradiolízis** kísérleteinket az Izotóp Intézet Kft. + PBq (1600 TBq) aktivitású <sup>60</sup>Co  $\gamma$ - forrásával végeztük,  $22 \pm 3^\circ\text{C}$ -on. A molekulák bomlását Co-/60  $\gamma$ -besugárzás után UV-VIS spektrofotométerrel követtük, az elválasztást LC/MS-sel, azonosítást pedig diódasoros és MS-MS detektorral történt. A méréseket elvégeztük különböző körülmények között, eltérő dózissal és különböző adalékanyagok hozzáadásával is. Az oldatokon meghatároztuk még a kémiai oxigénigényt (KOI), az összes szerves széntartalmat, és néztük a toxicitás változását is.

A **KOI** érték a szennyvízminták egyik legfontosabb jellemzője<sup>13</sup>. A kezeletlen és a kezelt szennyvízminták KOI értékének különbsége információt nyújt számunkra arról, hogy milyen mértékben ment végbe az oxidációs kezelés során a szennyvíz szerves anyag tartalmának lebontása<sup>14</sup>. A KOI csökkenéséből és a víz radiolízise során keletkező intermedierek mennyiségéből számítottuk az oxidációs hatékonyságot (E, a termékbe beépült O<sub>2</sub> molekulák és a vízből keletkező gyökök (R<sup>•</sup>) számának aránya) (1. egyenlet).

$$E = \frac{\Delta\text{KOI}/\text{dózis}}{3,2 \cdot 10^7 G(R^\bullet)\rho} \quad (1)$$

ahol a  $\Delta\text{KOI}/\text{dózis}$  mértékegysége  $\text{mg dm}^{-3} \text{ kGy}^{-1}$ ,  $\rho$  a sűrűsége  $\text{kg dm}^{-3}$ , G a sugárkémiai hozamé pedig  $\text{mol J}^{-1}$ .

A **teljes szerves széntartalom (TOC)** méréssel a szerves vegyületekben kötött szén mennyiségét határoztuk meg ( $\text{mg dm}^{-3}$ ), ezáltal az anyag teljes lebomlását, mineralizációját tudtuk nyomon követni.

A szennyvíztelepet elhagyó kezelt víz esetében lényeges, hogy **toxicitása** kicsi legyen. Így vizsgálataink során nemcsak azt vettük figyelembe, hogy a szerves vegyület milyen szinten bomlott le (KOI, TOC), hanem azt is, hogy esetleg az nem alakult-e át a kiinduló vegyületnél még toxikusabb vegyületté. A toxicitást lumineszcens *Vibrio fischeri* baktériumot használva

---

<sup>12</sup> Földiák G.; György I.; Hargittai P.; Wojnárovits L. A kémia legújabb eredményei: A szénhidrogének impulzusradiolízise. Akadémia Kiadó, Budapest. **1991**.

<sup>13</sup> Nagy szerves anyag tartalmú szennyvizek KOI értékeinek meghatározása - mérési leirat a *ISO 6060:1991* szabvány szerint.

<sup>14</sup> Pisarevsky, A. M.; Polozova, I. P.; Hockridge, P. M. Chemical Oxygen Demand. *Russ. J. App. Chem.* **2005**, *78*, 101-107.

vizsgáltuk. A dózis növelésével a csökkenő lumineszcencia gátlás jelzi a csökkenő toxicitás értékét<sup>15</sup>.

A besugárzást követően a végtermékek vizsgálatára két  **folyadékkromatográfiás**  rendszert alkalmaztunk. Az első Nucleosil 100 C18 5  $\mu\text{m}$ ,  $15 \times 0,4 \text{ cm}^2$  kolonnából (Technokroma®) és Jasco MD-2015Plus diódasoros detektorból állt. A második rendszer esetében Agilent Technologies 6410 Triple Quad LC/MS, tömegspektrometriás (teljes ion és szelektív ion pásztázás) és diódasoros detektálással határoztuk meg a keletkező termékeket, az elválasztáshoz C18-as kolonnát és gradiens elúciós technikát alkalmaztunk.

Munkánk második részében, mint már említettük, a kémia szerkezet és a lebonthatóság közötti összefüggést vizsgáltuk, több mint 20 modellvegyület bevonásával. A mintákon KOI méréseket végeztünk. A szerkezet-lebonthatóság összefüggések feltárását a legegyszerűbb aromás hidroxivegyületen, a fenolon kezdtük el. A fenol, illetve nátriumsója után a krezolok vizsgálata következett. Ezen molekulák benzolgyűrűjéhez a hidroxilcsoporton kívül egy metilcsoport is kapcsolódik. A vizsgált fenolok körét később a klór-, majd az aminofenolokkal bővítettük. A metil-, amino-, illetve klór-fenolok mindhárom izomerjét (*orto*, *meta*, *para*) vizsgáltuk. Végül a még összetettebb, több, illetve bonyolultabb szubsztituenst tartalmazó vegyületek besugárzása következett, ezek: 2,4-D, aszpirin, ketoprofen, Acid Red 1, DCF, 2,4-diklóranilin, acetovanillon, galluszsav, illetve az alifás maleinsav és izomerje, a fumársav.

#### 4. Eredmények

A kiválasztott három molekula lebontását kétféle módszerrel (impulzus- és  $\gamma$ -radiolízissel) tanulmányoztuk. A besugárzást különböző körülmények között ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  + *t*-butanol,  $\text{N}_2$ , levegő) végeztük, ez nagyban elősegítette a közttermékek azonosítását, a szennyvíztisztítás szempontjából azonban a levegős oldat a legfontosabb.

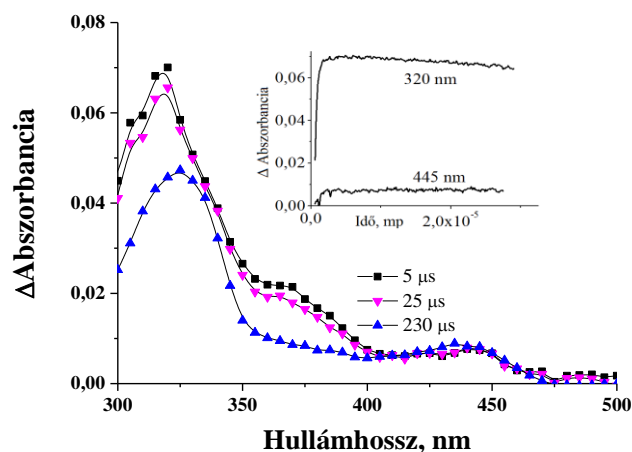
A molekulák szerkezetéből adódó hasonlóságok miatt méréseink során számos hasonló eredményt kaptunk, de ezek mellett akadt több szembetűnő eltérés is.

Az impulzusos méréseket, azok értékelését a paracetamol példáján mutatjuk be. A 1. ábrán az impulzusradiolízis vizsgálatok során,  $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  paracetamolt tartalmazó,  $\text{N}_2\text{O}$ -dal telített oldatban felvett fényelnyelési színek látható. A színekben három elnyelési sáv

---

<sup>15</sup> Farré, M.; Ferrer, I.; Ginebreda, A.; Figueras, M.; Olivella, L.; Tirapu, L.; Vilanova, M.; Barceló, D. Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography-mass spectrometry: methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*. *J. Chromatogr. A*, **2001**, *95*, 187-197.

található, az első 300 és 350 nm között, a második a 350 - 400 nm tartományban, míg a harmadik 440 nm körül. A 350 - 400 nm tartományú sáv, irodalmi analógiák alapján, a dihidroxiciklohexadienil-gyök fényelnyelése, amely akkor jön létre, ha a hidroxilgyök az aromás gyűrűvel reagál, részlegesen telítve annak egyik kettőskötését. Kis hullámhosszknál az intenzitás csökken az idővel, míg nagy hullámhosszknál az abszorbancia változatlan marad, vagy kissé nő. Valószínűsíthető tehát, hogy a 350 - 400 nm tartományban fényt elnyelő köztitermék átalakul a fényt 440 nm táján elnyelő köztiterméké. Az utóbbi sáv az aromás gyűrűhöz kapcsolódó oxigénre központosított (fenoxil típusú) gyökök elnyelési sávja. A paracetamol esetében ezt a gyököt az irodalom iminokinin szerű gyöknek nevezi, hiszen a gyökhely akár oxigén akár a nitrogén atomra koncentrálódhat.



1. ábra.  $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  paracetamol oldat ( $\text{N}_2\text{O}$ -dal telített, dózis/impulzus: 19 Gy) fényelnyelési színe. A beékelte ábrán az abszorbancia 320 és 445 nm-nél mért értékek időfüggése látható.

A 2,6-DCA és a diklofenák  $\bullet\text{OH}$  reakciójában keletkező köztiterméként is ciklohexadienil típusú gyök valószínűsíthető, mely gyökök hosszabb élettartamúak, mint a paracetamoltól keletkező szénen centrált gyökök. A felépülés sebességi együtthatóit a köztitermék spektrum fényelnyelési maximumánál felvett kinetikai görbékből számítottuk. A három vegyületre mért sebességi együtthatók kissé eltérők: 2,6-DCA  $3,5 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ , paracetamol  $7,7 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ , és DCF  $9,5 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ . A 2,6-DCA-nél a viszonylag kis érték oka, a két elektronszívó Cl atom az aromás gyűrűn, melyek csökkentik az elektrofil reakció sebességét. A DCF esetében a reakció az elektronszívó csoportokat tartalmazó gyűrűvel a kedvezményezett. 2,6-DCA-nál olyan reakció is kimutatható, melyben  $\bullet\text{OH}$  az amino csoporttól von el hidrogénatomot miközben anilino gyök keletkezik.

A három vegyület sugárkémiai bomlása termékeire vonatkozóan a mi vizsgálataink szolgáltatottak először eredményeket. A besugárzás hatására valamennyi vizsgált molekula



bomlása számos terméket eredményezett, ezek között nagy hozammal keletkeztek a kiinduló molekulák gyűrűben hidroxilált származékai, megerősítve az impulzusradiolízises vizsgálatok azon tapasztalatát, hogy a hidroxilgyök főként a gyűrűre támad. Ezeket a termékeket más AOP vizsgálatoknál,  $O_3$ , Fenton reakciók,  $H_2O_2/UV$ , is megfigyelték. Ennek alapvető oka az, hogy a reakciók indítását főként a  $\bullet OH$  végezte valamennyi vizsgált rendszerben. A fenolos termékek hozama levegővel telített oldatokban volt a legnagyobb. Arra következtettünk, hogy az oldott oxigén elősegíti a fenolképződést, de hozzájárul a gyűrűfelnyílási reakciókhoz is. Az oldott oxigént tartalmazó radiolízises rendszerekben mindig jelenlevő, és általában inaktívnak tartott  $O_2^{\bullet-}/HO_2^{\bullet}$ , bár kismértékben, szintén hozzájárul a lebontási folyamatokhoz.

A kémiai oxigén igény és teljes szerves széntartalom változása a besugárzás során, kellően nagy dózis esetén, mindhárom vegyület teljes lebontását, azaz mineralizációját bizonyította. Mind a három vegyületnél megfigyelhető, hogy a dózis növelésével a KOI értékek, az alkalmazott  $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációnál, 20 - 30 kGy-ig közel lineárisan csökkennek, ami egyenletes, fokozatos oxidációra utal. Viszont, a mért KOI/dózis értékek eltérő oxidációs sebességet jeleznek. A KOI-k értéke 30 kGy-nél diklofenák esetében 20, 2,6-DCA esetében 62, paracetamol molekulánál pedig 75%-a kiindulási értéknek. A lineáris szakasz után 2,6-DCA és DCF oldatainak besugárzásakor a csökkenés mértéke lelassul. Ez a viselkedés jellemző az aromás molekulákra, ugyanis a mineralizáció során, a  $\bullet OH$  reakciójában keletkező hidroxí-ciklohexadienil típusú gyökök könnyen elreagálnak az oldott oxigénnel. A peroxi gyökök gyűrűfelnyitást indíthatnak különböző reakciókkal, karbonsavak keletkezése várható, melyek degradációja lassú. Paracetamol estében az előzőekétől (és a laboratóriumunkban eddig vizsgált vegyületétől) eltérően, a lineáris szakasz után a KOI csökkenés mértéke nagyobb lett. Ez alapján a kezdeti bomlástermékeknek a paracetamolénál könnyebb lebonthatóságára következtettünk.

A KOI értékek mellett vizsgáltuk a TOC értékének alakulását besugárzás hatására. Ezeknél a méréseknél az értékek mind a három molekula esetében lassabban csökkennek, mint a KOI értékek

Ez azzal magyarázható, hogy besugárzás során az elsődlegesen keletkező termék szerves molekulák, többségükben a kiinduló molekulakéval azonos számú szenet tartalmaznak, ezért kis dózisonál a TOC lassabban csökken, mint a KOI. Ugyanakkor, az oxidáció miatt, oxigén-szén arányuk nagyobb, mint a kiinduló molekuláinkban.

A paracetammal és DCF-kal végzett toxicitás mérések szerint, a kiinduló vegyület toxikussága nagymértékben meghatározza azt, hogy a besugárzás hatására a toxikusság nő,

vagy csökken. Nagy induló toxicitás esetén, már a besugárzás kezdeti szakaszában is csökkenés tapasztalható. Nagy dózisok alkalmazásával az oldatok toxicitás-mentesíthetők.

A hidratált elektronok reakcióiban eltérő termékek keletkeznek, mint a hidroxilgyökökében. A sebességi együttható a  $e_{aq}^-$  és DCF reakciójánál  $(1,68 \pm 0,05) \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . A hidratált elektron, mint nukleofil köztitermék várhatóan a két elektronszívó klóratomot tartalmazó aromás gyűrűvel reagál, amit kloridion elimináció követ. Az így kapott gyökökből kinoidális szerkezetű vegyületek keletkezését feltételezzük.

A paracetamol +  $e_{aq}^-$  reakcióra a sebességi együttható  $5 \times 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . A viszonylag kis sebességi együttható valószínűleg a gyűrűn található két elektronszívó csoportnak tudható be, melyek csökkentik az aromás gyűrű nukleofilitását, ezáltal a nukleofil elektron támadás nem kedvezményezett. Mivel a  $e_{aq}^-$  + paracetamol reakciónak kicsi a sebességi együtthatója, a  $e_{aq}^- + O_2$  reakciónak viszont nagy, levegővel telített oldatokban az  $e_{aq}^-$  + paracetamol reakció valószínűleg nem járul hozzá a lebontáshoz. Impulzusradiolízis kísérleteink során eléggé jellegtelen spektrumot kaptunk. A gyenge abszorbancia valószínűleg a lassú reakciónak tudható be: a  $e_{aq}^-$  jelentős része nem a paracetammal, hanem a radiolízis többi intermedierjével reagál.

A hidratált elektron és a 2,6-DCA közötti reakcióban szokatlanul kis intenzitású abszorpciós spektrumot kaptunk, mely nagyon megnehezítette a köztitermékek azonosítását. Ciklohexadienil típusú gyökök keletkezése itt sem kizárható, ezek a gyűrűn bekövetkező  $e_{aq}^-$  addícióval, majd az azt követő protonálódással jöhetnek létre. A színek intenzitása alapján azonban nyilvánvaló, hogy a reakció kis valószínűségű. Mint az a halogénezett aromásoknál nagyon gyakori,  $e_{aq}^-$  a halogénatomhoz kapcsolódik. Az addukt valószínűleg kloridionra és fenilgyökre esik szét. A rendkívül reakcióképes fenilgyök hidrogénatomot hasít le a *t*-butanolból 2-hidroxi-2,2-dimetil-etil gyököt eredményezve, ami 300 nm-nél rövidebb hullámhosszú fotonokat abszorbeál. A fenilgyökök gyökaddíciós reakcióban 2,6-DCA-nel reagálva is eredményezhetnek ciklohexadienil gyököket.

### **A kémia szerkezet és a lebonthatóság közötti összefüggést**

A dolgozat első részében, a vizsgált három molekula és  $\bullet\text{OH}$  reakciójának tanulmányozásakor megállapítottuk, hogy a sebességi együtthatók egy nagyságrendbe esnek. Felvetődött a kérdés, hogy mi az oka az oxidáció sebességek jelentős eltérésének. Erre a kérdésre kerestük a választ a kiválasztott több mint 20 molekula KOI vizsgálatával.

A vizsgált modellvegyületek az 1. táblázatban láthatjuk. A táblázatban megtalálhatjuk az alkalmazott kezdeti koncentrációt, láthatjuk a mért és az elméleti KOI értékeket, feltüntetjük a mérési pontokra illesztett egyenes meredekségét ( $\Delta\text{KOI}/\text{dózis}$ ), annak szórását ( $\sigma$ )  $\text{mg dm}^{-3} \text{ kGy}^{-1}$ -egységekben, az utolsó oszlopban a lebontási hatékonyságot (E, 2.1 egyenlet).

Sor-szám	Vegyület	Koncentráció $\text{mol dm}^{-3}$	$\text{KOI}_{\text{mért}}/\text{KOI}_{\text{elméleti}}$	Meredekség, ( $\Delta\text{KOI}/\text{dózis}$ ) $\text{mg dm}^{-3} \text{ kGy}^{-1}$	E
1	Fenol	$2 \times 10^{-3}$	453/448	$8,8 \pm 0,6$	0,98
2	Na Fenolát (pH 10,5)	$5 \times 10^{-3}$	1120/1120	18	2
3	<i>o</i> -Krezol	$1,5 \times 10^{-3}$	395/408	$8,6 \pm 0,6$	0,96
4	<i>m</i> -Krezol	$1,5 \times 10^{-3}$	439/408	$8,5 \pm 0,3$	0,95
5	<i>p</i> -Krezol	$1,5 \times 10^{-3}$	377/408	$7,6 \pm 0,8$	0,85
6	<i>o</i> -Klórfehol	$2 \times 10^{-3}$	418/432	$8,0 \pm 0,8$	0,89
7	<i>m</i> -Klórfehol	$2 \times 10^{-3}$	442/432	$7,1 \pm 0,6$	0,79
8	<i>p</i> -Klórfehol	$2 \times 10^{-3}$	410/432	$9,4 \pm 0,4$	1,05
9	2,4-Diklórfeholi- ecetav (2,4-D)	$2 \times 10^{-3}$	441/496	$8,0 \pm 0,5$	0,9
10	Aszpirin	$1,5 \times 10^{-3}$	401/432	$8,1 \pm 0,5$	0,9
11	Ketoprofen	$4 \times 10^{-4}$	222/230	$9,0 \pm 1,0$	1
12	Acid Red 1	$1,5 \times 10^{-3}$	840/850	$5,5 \pm 0,8$	0,61
13	<i>o</i> -Aminofenol	$1 \times 10^{-3}$	216/208	$4,7 \pm 0,7$	0,52
14	<i>m</i> -Aminofenol	$1 \times 10^{-3}$	213/208	$3,5 \pm 1,0$	0,39
15	<i>p</i> -Aminofenol	$1 \times 10^{-3}$	216/208	$5,0 \pm 0,9$	0,55
16	Paracetamol	$1 \times 10^{-3}$	253/272	$3,7 \pm 1,2$	0,4
17	DCF	$5 \times 10^{-4}$	230/236	$9,0 \pm 0,3$	1
18	2,6-DCA	$5 \times 10^{-4}$	89/91	$5,5 \pm 1,0$	0,61
19	Acetovanillon	$5 \times 10^{-4}$	153/160	$6,9 \pm 0,4$	0,77
20	Galluszsav	$2 \times 10^{-3}$	340/384	$8,5 \pm 0,8$	0,95
21	Maleinsav	$4 \times 10^{-3}$	374/384	$7,4 \pm 0,7$	0,82
22	Fumársav	$4 \times 10^{-3}$	411/384	$9,0 \pm 0,7$	1

1. táblázat. Kémiai oxigén igényértékek és az oxidációs hatékonyságok (E).

A kísérletek tervezésénél ügyeltünk arra, hogy mérési eredményeink a KOI mérés pontossága szempontjából optimális koncentráció ( $200$  és  $600 \text{ mg dm}^{-3}$ ) tartományba essenek, figyelembe véve az egyes molekulák oldhatóságát is.

$1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  volt az *o*-, *m*-, *p*-aminofenol és a paracetamol oldatok kiindulási koncentrációja. Az illesztett egyenes meredeksége ( $\Delta\text{KOI}/\text{dózis}$ ) rendre:  $4,7 \pm 0,7$ ,  $3,5 \pm 1,0$ ,  $5,0 \pm 0,9$ ,  $3,7 \pm 1,2 \text{ mg dm}^{-3} \text{ kGy}^{-1}$ .

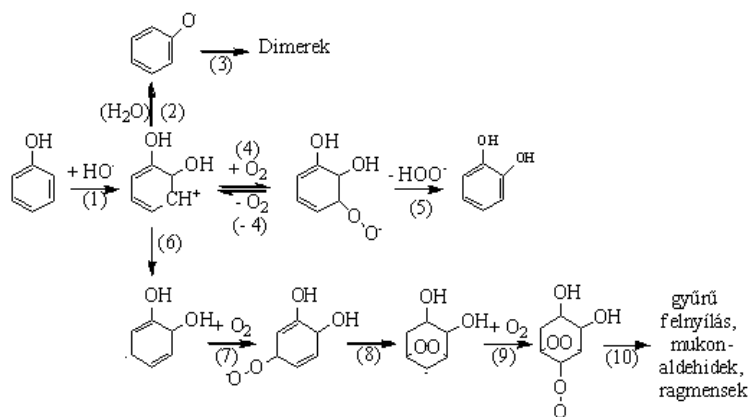
A meredekség  $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú *p*-aminofenol oldat esetében  $4,6 \pm 0,8 \text{ mg}$

$\text{dm}^{-3} \text{ kGy}^{-1}$ .  $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációjú DCF oldat esetében pedig  $9,0 \pm 0,3 \text{ mg dm}^{-3} \text{ kGy}^{-1}$  ( $\Delta\text{KOI}/\text{dózis}$ ). A 2,6-DCA rosszul oldódik, a kiindulási koncentráció  $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  (a meredekség ( $\Delta\text{KOI}/\text{dózis}$ )  $5,5 \pm 1,0 \text{ mg dm}^{-3} \text{ kGy}^{-1}$ ),

A KOI csökkenéséből és a víz radiolízise során keletkező intermedierek mennyiségéből az (1) egyenlet alapján számítottuk az oxidációs hatékonyságot (E). A hatékonyságot 0,2 - 1 körüli értékek találtuk (a termékben beépült  $\text{O}_2$  molekula/ $\bullet\text{OH}$ ). Mivel egy  $\text{O}_2$  molekula beépülése valamely szerves

molekulába 4 elektronos oxidációt jelent. Tehát az egy elektronos oxidáló  $\bullet\text{OH}$  maximálisan akár 4 elektronos oxidációt is eredményezhet.

A jobboldali ábrán a fenolt vettem példának, hogy értelmezsem a nagy hatékonyságot.



A  $\bullet\text{OH}$  főként *orto*- vagy *para*-helyzetben kapcsolódik a fenolhoz (elektrofil támadás). Itt az *orto*-addíció látható (1. reakció). Első lépésként hidroxiciklohexadienil gyökök (1) képződnek, amelyek víz eliminációval (2) fenoxi gyöké alakulhatnak át, majd ezek dimerizálódhatnak (3). Ennek eredményeként a kémiai oxigén igény kisebb lesz, mint a kiindulási molekuláé: egy  $\bullet\text{OH}$  támadása az oxidációhoz szükséges  $\text{O}_2$  mennyiségét  $\frac{1}{4}$ -del csökkenti (egy elektronos oxidáció). Ez a reakciósor az oldott  $\text{O}_2$ -t nem tartalmazó oldatokra jellemző.

Levegővel telített oldatban hidroxiciklohexadienil gyök reverzibilis reakcióban reagálhat az oldott  $\text{O}_2$ -nel (4), peroxi gyök képződik. Amikor az  $\text{O}_2$  adduktból  $\text{HO}_2\bullet$  hasad ki (5) 2 elektron oxidált fenol molekula keletkezik; ezzel a termékkel egy  $\bullet\text{OH}$   $\frac{1}{2} \text{O}_2$ -nel csökkenti az oxigén igényt (két elektron oxidáció).

A hidroxiciklohexadienil gyök a (6) reakcióban átrendeződhet szemikinon típusú gyökké. A köztitermék 2  $\text{O}_2$  molekulát tud felvenni, az első  $\text{O}_2$  molekula felvétel után (7) a peroxi gyök izomerizálódik (8) endoperoxiddá alakul, megtörténik a második  $\text{O}_2$  molekula felvétele, szénközpontú gyök (9) alakul ki. Ez utóbbi köztitermék degradációja során mukonsav, mukonaldehid származékok, valamint kisebb molekulatömegű szerves molekulák keletkeznek. Amennyiben utóbbi reakció út a domináns E lehet 1, vagy akár nagyobb is. A

hatékonyság értékek gyakran 1-hez közeli, ami alátámasztja a fenol típusú vegyületek itt tárgyalt bomlási sorát, a (6) és (10) reakciók fontos szerepet játszanak a degradációban.

Azon fenol molekulák esetében, amelyek amino vagy acetamid csoportot is tartalmaznak, (o-, m-, p-) aminofenol és paracetamol esetében az E érték meglehetősen kicsi (0,4 - 0,5). Fenoxi, anilino vagy szemiiminokinin gyökök keletkeznek. Ezen gyökök nem lépnek reakcióba az O<sub>2</sub>-nel, ezért kisebb a hatékonyság. A táblázatban ugyancsak szereplő azoszínezék (Acid Red 1) esetében hidrazil gyök keletkezik, ez sem reagál az O<sub>2</sub>-nel, ezért a hatékonyság mindössze 0,61.

A diclofenac esetében E értéke nagy, 1, holott a molekula tartalmaz Cl atomot és NH csoportot is, viszont a •OH támadás nem a Cl atomot viselő C atomon következik be, így sem, anilino, sem fenoxi gyök nem keletkezik. Itt részben hasonló folyamatok mennek végbe, mint fenol molekula esetében.

Összefoglalva: nagy E érték esetén az egy elektron oxidáns •OH 2 - 4 elektron oxidációt hajt végre, mint például, fenol, maleinsav és fúmarsav esetében. Amikor amino, acetamid vagy hidrazo csoport kapcsolódik a fenol gyűrűhöz, E értéke kisebb, egy •OH két elektronos oxidációt eredményez. A keletkező köztitermékek gyökök (fenoxi-, anilino-, szemiiminokinin, hidrazil) lassan reagálnak az oxigénnel, ezért a lebontás hatékonysága kicsi.

## 5. Tézisek

1. Megállapítottuk, hogy a •OH hatékonyan bontja molekuláinkat (diklofenák, 2,6-diklóranilin, paracetamol). A gyök többnyire az aromás gyűrűt támadja, a reakció hidroxikiklohexadienil gyök típusú köztitermékeket eredményez, amit a köztitermék fényelnyelési maximumának helyéből és felépülési sebességéből következtettünk. [H2, H3, H4].

2. A radiolízis során az oldat toxicitásának változását nagymértékben meghatározza az, hogy a kiinduló vegyület mennyire toxikus. Nagy induló toxicitás esetén növekvő dózissal a toxicitás csökken, míg kis induló toxicitásnál növekszik. Ez utóbbi esetben a bomlástermékek toxikusabbak, mint a kiinduló anyag. Nagyobb dózisok esetében a toxicitás csökkenését figyeltük meg.

A diklofenák közepesen mérgező, míg a paracetamol kis toxicitású vegyület. Megállapítottuk, hogy kis dózisok esetén a keletkező termékek diklofenák esetében a 2,6

diklóranilin, paracetamolnál többek között a hidrokinon és az acetamid) meglehetősen toxikusak [H2, H3].

3. Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiás módszerrel elválasztottuk és tömegspektroszkópiásan azonosítottuk a különböző körülmények között besugárzott diklofenák és paracetamol oldatok bomlástermékeit. A diklofenák és a  $\bullet\text{OH}$  reakciójakor a fő bomlástermék diklóranilin és hidroxilcsoporttal szubsztituált DCF. A  $e^-_{\text{aq}}$  reakciójakor három terméket azonosítottunk: a 4-kórakridint, a diklóranilint, valamint egy kinodális szerkezetű vegyületet. Levegővel telített paracetamol oldatoknál a két fő termék két izomer hidroxiszubsztituált paracetamol molekula [H2, H3].

4. Több mint 20 vegyület vizsgálata alapján megállapítottuk, hogy az alkalmazott koncentráció tartományban ( $4 \times 10^{-4}$  -  $5 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>) kezdetekben a dózis növelésével a KOI értéke 20 - 30 kGy-ig lineárisan csökken. Nagyobb dózisok esetében a KOI értékek-dózis függése erősen eltér a lineáristól, a lebontási hatékonyság általában kisebb, ez a jelenség a már oxidált, nem aromás molekula fragmensek (savak, aldehidek) képződésével magyarázható, ugyanis ezek reakciója a  $\bullet\text{OH}$ -kel nagyon lassú [H1, H5, H6].

5. Megállapítottuk, hogy az oxidációs hatékonyságot (E) a reakciók során keletkező gyökök szerkezete határozza meg. Nagy E érték esetén az egy elektron oxidáns  $\bullet\text{OH}$  2 - 4 elektron oxidációt hajt végre, mint például, fenol, maleinsav és fumársav esetében. Amikor amino, acetamid vagy hidrazo csoport kapcsolódik a fenol gyűrűhöz, E értéke kisebb, egy  $\bullet\text{OH}$  két elektronos oxidációt eredményez. A keletkező köztitermékek gyökök (fenoxi-, anilino-, szemiiminokinin, hidazil) lassan reagálnak az oxigénnel, ezért a lebontás hatékonysága kicsi [H5, H6].

## **6. Alkalmazás, vagy alkalmazási lehetőség**

Az emberi tevékenység következtében nagyszámú, biológiailag nehezen lebontható szerves anyag kerül ki a környezetünkbe, így a felszíni vizekbe. A szerves vegyületek (így a környezetre veszélyes gyógyszer-molekulák) sugártechnológia alkalmazásával könnyen lebonthatók, ugyanakkor az alkalmazott dózisok egyben a fertőtlenítést is garantálják. Ezért javasoljuk a sugártechnológia alkalmazását a szennyvíztisztítókból távozó baktériumokkal és

biológiai úton nehezen lebontható szerves vegyületekkel (így pl. gyógyszermolekulák) szennyezett vizek kezelésére. A módszernek Európában ipari alkalmazása még nincs, félüzemi méretben a világ számos országában (USA, Brazília, Korea, Kína, stb.) alkalmazzák. Koreában és Kínában pedig ipari léptékben is megvalósították már az elektrongyorsítós szennyvízkezelést, mint a hagyományos szennyvíztisztítást kiegészítő módszert. Az eredményeik alapján bizonyított az EB kezelés gazdaságossága.

## 7. Az értekezés tárgyát képező publikációk

- H1 Homlok R., Takács E., Wojnárovits I., Radiolytic degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic-acid in dilute aqueous solution: pH dependence. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2010**, 284, 415-419. (IF: 0.777, I:7).
- H2 Homlok, R., Takács, E., Wojnárovits, L., Elimination of diclofenac from wastewater using irradiation technology. *Chemosphere*, **2011**, 85, 603-608. (IF: 3.206, I:17).
- H3 Szabó, L., Tóth, T., Homlok, R., Takács, E., Wojnárovits L., Radiolysis of paracetamol in dilute aqueous solution. *Radiation Physics and Chemistry*, **2012**, 81, 9, 1503-1507. (IF: 1.375, I:4).
- H4 Homlok, R., Takács, E., Wojnárovits, L.: Ionizing radiation induced reactions of 2,6-dichloroaniline in dilute aqueous solution. *Radiation Physics and Chemistry*, **2012**, 81, 1499-1502. (IF: 1.375, I:5).
- H5 Homlok, R., Takács, E., Wojnárovits, L., Degradation of organic molecules in advanced oxidation processes: Relation between chemical structure and degradability. *Chemosphere*, **2013**, 91, 383-389. (IF: 3.447, I:5).
- H6 Csay T., Homlok R., Illés E., Takács E., Wojnárovits L., The chemical background of Advanced Oxidation Processes, *Israel Journal of Chemistry*, **2014**, 54, 233-241. (IF: 2,561).

## További közlemények

1. Szabó L., Tóth T., Homlok R., Rácz G., Takács E., Wojnárovits L., Hydroxyl radical induced degradation of salicylates in aerated aqueous solution. *Radiation Physics and Chemistry*, **2014**, 97, 239-245. (IF:1.189).

### **Konferencia kiadványokban megjelent magyar nyelvű cikkek**

1. Homlok R., Takács E., Wojnárovits L.: Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások a környezetvédelemben: vízben oldott szerves anyagok lebontása nagyenergiájú sugárzással, *Őszi Radiokémia Napok*, **2010**, 50-56. MKE. ISBN 978-963-9970-07-6.
2. Homlok R., Takács E., Wojnárovits L.: Vízben oldott diclofenac lebontása sugárzással, *Őszi Radiokémia Napok* **2011**, 55-60. MKE. ISBN 978-963-9970-19-9.
3. Homlok R., Takács E., Wojnárovits L.: A 2,6-diklóranlin reakciói híg vizes oldatban ionizáló sugárzás hatására. *Őszi Radiokémia Napok*, **2012**, 31-36. MKE. ISBN 978-963-9970-27-4.
4. Szabó L., Tóth T., Homlok R., Takács E., Wojnárovits L.: Paracetamol bomlása híg vizes oldatokban radioaktív sugárzás hatására. *Őszi Radiokémia Napok*, **2012**, 37-42. MKE. ISBN 978-963-9970-27-4.
5. Homlok R., Takács E., Wojnárovits L.: A toxicitás változása szerves szennyezők ionizáló sugárzásos lebontásakor. *Őszi Radiokémia Napok*, **2013**, 101-104. MKE. ISBN 978-963-9970-42-7.
6. Szabó L., Tóth T., Homlok R., Rácz G., Takács E., Wojnárovits L.: Szalicilsav származékok sugárzásos degradációjának összehasonlítása. *Őszi Radiokémia Napok*, **2013**, 105-108. MKE. ISBN 978-963-9970-42-7.

### **Előadások**

1. Homlok R., Takács E., Wojnárovits L.: Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások a környezetvédelemben: vízben oldott szerves anyagok lebontása nagyenergiájú sugárzással, *Őszi Radiokémiai Napok*, **2009**.
2. Homlok R., Takács E., Wojnárovits L.: Gyógyszermaradványok lebontása nagyenergiájú sugárzással: diclofenac, *Őszi Radiokémiai Napok*, **2010**.
3. Homlok R., Takács E., Wojnárovits L.: Gyógyszermaradványok lebontása nagyenergiájú sugárzással: diclofenac, *Fiatál Diplomások Fóruma*, **2010**.
4. Homlok R., Takács E., Wojnárovits L.: Klórtartalmú szerves vegyületek lebontása nagyenergiájú sugárzással, *Őszi Radiokémiai Napok*, **2011**.
5. Homlok R., Takács E., Wojnárovits L.: Klórtartalmú szerves vegyületek lebontása nagyenergiájú sugárzással, *Oláh György Doktori Iskola konferencia*, **2012**.
6. Homlok R., Takács E., Wojnárovits L.: Klórtartalmú szerves vegyületek lebontása nagyenergiájú sugárzással, *Őszi Kálmán Erika Doktori Konferencia*, **2012**.

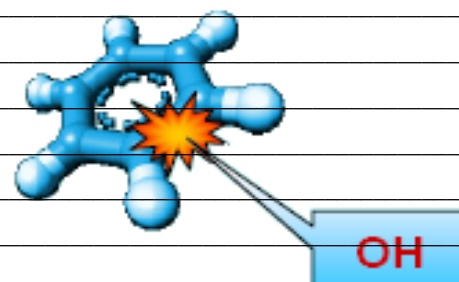


7. Homlok R., Takács E., Wojnárovits L.: Szerves molekulák oxidatív lebontása nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal: összefüggés a kémia szerkezet és a lebonthatóság között. Őszi Radiokémiai Napok, **2012**.
8. Homlok R., Szabó L., Illés E., Takács E., Wojnárovits L.: A toxicitás változása szerves szennyezők ionizáló sugárzásos lebontásakor, Őszi Radiokémiai Napok, **2013**.

### **Poszterek**

1. Homlok R., Takács E., Wojnárovits L.: Radiolytic degradation of 2,6-dichloroaniline in dilute aqueous solution, 12th Tihany Symposium on Radiation Chemistry, August 27 - September 1, **2011**, Zalakaros, HUNGARY.
2. Szabó L., Tóth T., Homlok R., Takács E., Wojnárovits L.: Radiolatic degradation of paracetamol in dilute aqueous solution, 12th Tihany Symposium on Radiation Chemistry, August 27 - September 1, **2011**, Zalakaros, HUNGARY.

## Jegyzetek



Lined writing area consisting of 25 horizontal lines.

