

Doktori (PhD) értekezés tézisei

---

**Vákuum-ultraibolya tartományban sugárzó fényforrások  
jellemzése, hatékonyságuk vizsgálata szerves szennyezők  
lebontásában**

Farkas Luca

Környezettudományi Doktori Iskola

*Témavezető: Dr. Alapi Tünde*

Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar  
Molekuláris és Analitikai Kémiai Tanszék



Szeged

**2024**

## 1. Bevezetés

A felszíni vizekben megjelenő, emberi tevékenységből származó szennyező anyagok napjaink egyik súlyos környezeti problémái közé tartoznak. A világ több pontján, köztük Európában is, az elsődleges ivóvízbázisok a felszíni vizekből származnak, így a különböző mikroszennyezők nem csak az állat- és növényvilágra, de közvetlenül az emberre is veszélyt jelenthetnek. Ezen mikroszennyezők közé tartoznak az endokrin rendszert befolyásoló vegyületek, peszticidek, gyógyszermaradványok, és perfluorozott vegyületek is. Többnyire csak kis koncentrációban ( $< \mu\text{g L}^{-1}$ ) fordulnak elő, de az élő szervezetben feldúsulva egészségkárosító hatásúak lehetnek. A gyógyszerhatóanyagok közül érdemes kiemelni az antibiotikumokat, melyek eltávolítására vonatkozóan a biológiai vízkezelés hatékonysága erősen korlátozott. Az antibiotikum hatóanyagok a szennyvíztisztító telepeken keresztül bekerülnek a szennyvíziszapba és a tisztított szennyvízbe, ezáltal pedig az ivóvízbázisok kitettsége folyamatossá válhat [1]. Az antibiotikumok megjelenése a környezetünkben antibiotikum rezisztens baktériumtörzsek kialakulásához vezet, melyek nehezen kezelhető, gyakran végzetes fertőzéseket okoznak [2]. Több tanulmány is igazolta, hogy nem csak az antibiotikum maradványok, de a metabolizáció során keletkező termékek is hozzájárulnak az antibiotikum rezisztens gének (ARG) kialakulásához [2].

A biológiailag kezelt vizek utókezelésére alkalmas, alapvetően hidroxilgyökök ( $\text{HO}^\bullet$ ) generáláson alapuló kémiai módszereket összefoglaló néven nagyhatékonyságú oxidációs eljárásoknak (Advanced Oxidation Processes, AOPs) nevezzük. Egyes AOP-k (pl. ózonozás [3]) hatékonyak az antibiotikumok eltávolításában, viszont mineralizáció nem érhető el [4], míg mások (pl. Fenton vagy  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) a mineralizáció mellett akár az ARG-k eltávolítására is képesek [5,6]. A  $\text{H}_2\text{O}_2$ -t és az ózont oxidálószerként alkalmazó eljárások a legelterjedtebbek, de ezekben az esetben  $\text{HO}^\bullet$  képződési sebessége a pH-tól és az oxidálószer-koncentrációtól egyaránt függ [7]. A vákuum-ultraibolya (VUV,  $\lambda < 200 \text{ nm}$ ) fotolízisen alapuló eljárások oxidálószer nélkül képesek a  $\text{HO}^\bullet$  in-situ generálására, közvetlenül a vízben lévő kovalens kötés felbontásával. Jelenleg két kereskedelmi forgalomban kapható VUV fényforrás létezik, a 172 nm-en sugárzó Xe-excimer, és a 185 nm és 254 nm-es fotonokat kibocsátó kisnyomású higanygőz (LPM) lámpa. Utóbbit széleskörben alkalmazzák nagytisztaságú víz előállítására, míg a Xe-excimer lámpát főként laboratóriumi kutatásokban használják. A 172 és 185 nm hullámhosszúságú VUV fény közt lévő 13 nm különbség azonban szignifikáns különbségeket okoz a vizes oldatok besugárzása során. Különböző behatolási mélységük (0,036 mm a 172 nm és 11 mm a 185 nm esetén) és fotonfluxusaik miatt a vizes oldatban kialakuló

gyökkoncentrációk és azok térbeli inhomogenitása számos nem várt következménnyel járhat a szerves vegyületek átalakulása és a fényforrások gyakorlati alkalmazása szempontjából.

Az elmúlt években fokozódott a tudományos érdeklődés a szulfát-gyökion ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) képződéssel járó AOP-k iránt, amelyek perszulfátsók (peroxodiszulfát (PDS) vagy peroxomonoszulfát (PMS)) aktiválásán alapulnak. A  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  reakciókészsége hasonló a  $\text{HO}^{\bullet}$ -höz ( $E_0(\text{SO}_4^{\bullet-}) = +2,6\text{--}+3,1$  [8];  $E_0(\text{HO}^{\bullet}) = +1,9\text{--}+2,7$  [8]), de nagyobb élettartammal rendelkezik ( $t_{1/2}(\text{SO}_4^{\bullet-}) = 35\ \mu\text{s}$ ;  $t_{1/2}(\text{HO}^{\bullet}) = 20\ \mu\text{s}$  [9]). A  $\text{HO}^{\bullet}$ -kel ellentétben (mely főként addíciós, és H-absztrakciós reakciókban vesz részt) a  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  elsősorban az elektron átmenettel járó reakciókat preferálja, ami a szerves vegyületekkel szemben nagyobb szelektivitást eredményez. A  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  hatékonyságát a szerves mikroszennyezők bontásában és mineralizációjában számos tanulmány igazolta [10–12]. A  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  generálásának egyik egyszerű módja a PDS UV (254 nm) fotolízise [13,14]. Azonban 185 nm-en is sugárzó higanygőzlámpát használva  $\text{HO}^{\bullet}$  és  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  is képződik a rendszerben. A VUV fénnel besugárzott, PDS-t tartalmazó oldatokban az összetett gyökkészlet hatása a szerves vegyületek átalakulására jelenleg még nem tisztázott [14,15].

## 2. Célkritizálás

Doktori munkám célja a VUV tartományban sugárzó Xe-excimer és LPM és lámpák jellemzése, a 172 és 185/254 nm fénnel besugárzott oldatokban lejátszódó folyamatok megismerése és a két fényforrás hatékonyságának összehasonlítása volt a gyökök generálása és vizek szerves szennyezőinek eltávolítása szempontjából.

A  $\text{H}_2\text{O}_2$  képződésén keresztül vizsgáltam a kétféle fényforrás hatékonyságát a  $\text{HO}^\bullet$  generálásában különböző reakciókörülmények mellett (pl. oldott  $\text{O}_2$ , besugárzott rétegvastagság, mátrix komponensek). Céлом volt kinetikai modellezéssel feltérképezni a víz VUV fotolízise során lejátszódó reakciókat és segítségükkel leírni a  $\text{H}_2\text{O}_2$  képződését és bomlását.

A fotokémiai reakciókban nem csak oxidáló  $\text{HO}^\bullet$ , hanem redukáló tulajdonságú  $\text{H}^\bullet$  és  $\text{e}_{\text{aq}}^-$  is képződik. A 172 nm-es VUV fotonokkal besugárzott oldat oxidációs és redukációs tulajdonságait, valamint az oldott  $\text{O}_2$  hatását  $\text{Fe(II)}$  és  $\text{Fe(III)}$  átalakulásán keresztül tanulmányoztam.

A  $\text{VUV}_{172\text{nm}}$  fotolízis során az oldat inhomogenitása miatt a gyökök jelentős részét „elveszíthetjük”, ami csökkenti a fotonfluxus alapján várt hatékonyságot a szerves vegyületek átalakításában. A fényforrások összehasonlításához és az oldott  $\text{O}_2$  szerepének tanulmányozásához az oxálsavat, mint egyszerű, stabil, szerves köztitermék képződése nélkül mineralizálódó szerves modellvegyületet, és a kumarint (COU) választottam. A COU és  $\text{HO}^\bullet$  reakciója 7-hidroxi-kumarin (7-HO-COU) képződését eredményezi, a reakció különösen érzékeny az oldott  $\text{O}_2$  koncentrációra. A 7-HO-COU képződése így a  $\text{HO}^\bullet$  képződés mellett információt hordozott a fotoreaktív rétegben kialakuló oldott  $\text{O}_2$  koncentráció inhomogenitásáról is. Sem az oxálsav, sem a COU átalakulásában nincs jelentős szerepe a 254 nm-es UV fotolízisnek.

A környezeti szempontból is releváns antibiotikum hatóanyagok közül négy szulfonamid (szulfametazin (SMT), szulfametoxipiridazin (SMP), szulfakloropiridazin (SCP), szulfadimetoxin (SDM)) és a trimetoprim (TRIM) eltávolításán keresztül hasonlítottam össze a kétféle fényforrást hatékonyságát. Ebben az esetben az UV fény hozzájárulása is megnyilvánulhat, mely a szulfonamidok átalakításában hatékony, de a TRIM-ében nem. Kiemelt figyelmet fordítottam az egyes reaktív részecskék szerepének, valamint a mátrix hatásának a tisztázására és megértésére, és a két fényforrás elektromos energia igényének összehasonlítására.

Felhasználva a víz UV/VUV<sub>185nm</sub> fotolízise során a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> képződésére készített kinetikai modellezés eredményeit és kiegészítve azt a PDS UV és VUV<sub>185nm</sub> fotolízisére vonatkozó reakciókkal vizsgáltam az UV/PDS és az UV/VUV<sub>185nm</sub>/PDS eljárásoknál kialakuló gyökkészletet, az egyes gyökök és a VUV<sub>185nm</sub> fotolízis közvetlen szerepét a PDS bomlásában. A VUV<sub>185nm</sub> fény additív hatását a PDS-sel kombinált fotolízis esetén a TRIM gyógyszerhatóanyag átalakulásán és mineralizációján keresztül vizsgáltam.

Minden AOP esetén kérdéses a mátrixnak, beleértve az egyes szerves ionoknak a hatása az eljárás hatékonyságára és a gyökkészletre, valamint ennek értelmezése. Ezt a Szegedi Vízmű Zrt. által szolgáltatott biológiailag kezelt kommunális szennyvíznek, az abban található szerves ionoknak (Cl<sup>-</sup>, a HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> és a NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) és ezen ionokat a kezelt szennyvízzel azonos koncentrációban tartalmazó szintetikus szennyvíznek a víz VUV fotolízise során képződő H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koncentrációra és a szerves modellvegyületek átalakulási és mineralizációs sebességére gyakorolt hatásán keresztül vizsgáltam részletesen.

### 3. Kísérleti körülmények, felhasznált anyagok és analitikai módszerek

#### 3.1. Alkalmazott fényforrások

Kísérleti munkámban Xe-excimer lámpát (VUV<sub>172nm</sub>), 254 nm-en sugárzó (UV<sub>254nm</sub>) LPM lámpát, illetve 254 nm-en és 185 nm-en sugárzó (UV/VUV<sub>185nm</sub>) LPM lámpát használtam. A lámpák paramétereit az 1. Táblázat tartalmazza.

*1. Táblázat: Az alkalmazott fényforrások paramétereit*

|   | UV <sub>254nm</sub> | UV/VUV <sub>185nm</sub> | VUV <sub>172nm</sub> |
|---|---------------------|-------------------------|----------------------|
| <b>Emissziós maximum (nm)</b>   | 254                 | 185 és 254              | 172±14               |
| <b>Elektromos teljesítmény (W)</b>  | 15                  | 15                      | 20                   |
| <b>VUV fény behatolási mélysége (mm)</b>  | $\varepsilon$ függő | 11                      | 0,035                |
| <b>UV (254 nm) foton fluxus (<math>\times 10^{-6}</math> mol<sub>foton</sub>s<sup>-1</sup>)</b> | 4,21                | 4,21                    | –                    |
| <b>VUV foton fluxus (<math>\times 10^{-6}</math> mol<sub>foton</sub>s<sup>-1</sup>)</b>         | –                   | 0,327                   | 10,04                |
| <b>VUV foton fluxusok aránya</b>  | –                   | 32                      |                      |
| <b>Elektromos teljesítmény (W)</b>  |                     | 15                      | 20                   |
| <b>VUV (és UV) hatásfok (%)</b>   | 31                  | ~ 3 (és 31 (UV))        | 36                   |
| <b>Oldat inhomogenitás</b>  | nem jellemző        | nem jellemző            | jelentős             |

#### 3.2. Analitikai módszerek

##### 3.2.1. Analitikai módszerek

Az egyes célvegyületek elválasztása és koncentrációjának meghatározása folyadékkromatográfián történt, DAD detektorral ellátott Agilent 1100 típusú HPLC-n. A mérendő komponensektől függően az elválasztás Lichrospher 100, RP-18 (5  $\mu$ m), Kinetex EVO C-18 (5  $\mu$ m), Agilent® Eclipse XDB-C18 (5  $\mu$ m), vagy Aminex (HPX-87H, 300×7,5 mm) kolonnán történt. A COU átalakulása során képződő 7- HO- COU koncentrációját fluorimetrián határoztam meg Hitachi F4500-as fluoreszcens spektrofotométerrel. Az egyes vegyületek átalakulása során képződő termékek azonosítása tömegspektrométerrel (Agilent LC/MDS VL) történt, ESI<sup>+</sup>/ESI<sup>-</sup> vagy APCI ionizációs technikát alkalmazva, szilárdfázisú extrakcióval (SPE, Phenomenex Strata-X 33u típusú töltet) való mintaelőkészítést követően. A szervetlen ionok meghatározására (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> és SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) Shimadzu Prominence LC-20AD ionkromatográfot használtunk CDD-10A VP típusú vezetőképességi detektorral ellátva. A kationok detektálása Shodex 5U-YS-50 oszlopon, míg az anionok Shodex NI-424 5U típusú oszlopon valósult meg. A teljes szerves széntartalom (TOC) meghatározását Analytik Jena gyártmányú Multi N/C 3100 típusú készülékkel végeztük. A klórozott vegyületek esetén az adszorbeálható szerves klórtartalom (AOX) meghatározása Analytik Jena multi X2500 típusú készülékkel történt. A víz VUV fotolízise, valamint a szerves vegyületek átalakulása során

képződő  $\text{H}_2\text{O}_2$  koncentrációját kolorimetriás teszttel (Merck, 0,015 – 6,00 mg  $\text{L}^{-1}$ ) határoztuk meg.

### 3.2.2. Ökotoxicitás és antibakteriális hatás mérése

A minták ökotoxicitásának meghatározása *Vibrio fischeri* baktériumfaj biolumineszcenciájának gátlásán alapuló LCK480 (Hach Lange) teszteket használtunk. A lumineszcens fény intenzitását Hach Lange Lumistox 300 típusú luminométerrel mértük. A biolumineszcencia gátlásra vonatkozó értékek meghatározása a teszthez tartozó standardoldathoz viszonyítva 15 és 30 perc után történt.

A SMT és a SMP antimikrobiális érzékenységi vizsgálata az SZTE Mikrobiológiai Tanszékén történt. A mérésekhez Gram-pozitív *Bacillus subtilis* SZMC 25449 és *Micrococcus luteus* SZMC 0264 baktériumokat, a tenyésztésükhöz Mueller-Hinton (MH) folyékony táptalajt (VWR) használtak.

### 3.2.3. Kinetikai modellezéshez használt program

A kinetikai modellek elkészítéséhez a COPASI (v.4.40.278), elsősorban biokémiai rendszerek szimulációjára készített programot alkalmaztam. A modellek felállításakor a szakirodalomból ismert reakciókat, és azok reakciósebességi együtthatóit használtam fel. A fotokémia reakciók esetén a reakció sebességi együtthatót minden esetben illesztéssel határoztam meg. Az illesztések során a fotonfluxust, oldott  $\text{O}_2$  koncentrációt, illetve a víz koncentrációját állandónak tekintettem, és a kísérletileg meghatározott pH értékekből indultam ki. Amennyiben a fotonokat egynél több komponens nyeli el, akkor figyelembe vettem azok kompetícióját is.

## 4. A doktori értekezés tézisei

**T1. A víz VUV fotolízise során, 172 nm-en sugárzó excimer és 185 nm-en sugárzó kisnyomású higanygőz (LPM) lámpa esetén a  $\text{H}_2\text{O}_2$  képződési sebessége és egyensúlyi koncentrációja oxigénnel telített oldatban arányos az alkalmazott fényforrás VUV fotonfluxusa alapján számolt elméleti  $\text{HO}^\bullet$  képződési sebességgel. Az oldott oxigén koncentrációjának növelése csak 172 nm-es VUV fotolízis során növelte arányosan a  $\text{H}_2\text{O}_2$  képződési sebességét és egyensúlyi koncentrációját. A gyökös reakciók mellett a  $\text{H}_2\text{O}_2$  bontásában az excimer lámpa esetén annak  $\text{VUV}_{172\text{nm}}$  fotolízise, míg LPM lámpa esetén annak  $\text{UV}_{254\text{nm}}$  fotolízise és az  $\text{O}_2$  VUV fotolízise következtében képződő reaktív részecskék ( $\text{O}_3$  és  $\text{O}^\bullet$ ) reakciói is hozzájárulnak.**

A kétféle fényforrás VUV fotonfluxusa ( $\phi_{172\text{nm}} = (1,05 \pm 0,03) \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{foton}} \text{ s}^{-1}$  és ( $\phi_{185\text{nm}} = (3,97 \pm 0,07) \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{foton}} \text{ s}^{-1}$ ) és az általuk besugárzott térrészre ( $l_{172\text{nm}} = 0,036 \text{ mm}$  és  $l_{185\text{nm}} = 11 \text{ mm}$ ) jellemző karakterisztikus különbségek eredményeként az oldott  $\text{O}_2$  koncentrációja csak a  $\text{VUV}_{172\text{nm}}$  fotolízis esetén növeli folyamatosan a  $\text{H}_2\text{O}_2$  képződés sebességét és egyensúlyi koncentrációját. A kinetikai modellezés eredményei alapján  $\text{O}_2$  hatására a  $\text{H}_2\text{O}_2$  képződésében a víz  $\text{VUV}_{172\text{nm}}$  fotolízise során keletkező  $\text{HO}^\bullet$ -k rekombinációja mellett meghatározó a  $\text{HO}_2^\bullet$  és  $\text{O}_2^\bullet$  reakciója. A  $\text{H}_2\text{O}_2$  bomlásában a primer részecskékkel való reakciók mellett a  $\text{H}_2\text{O}_2$   $\text{VUV}_{172\text{nm}}$  fotolízise is szerepet játszik.  $\text{O}_2$ -mentes oldatokban az oxidáció a  $\text{HO}^\bullet$ -kel való reakcióhoz, míg a redukció a  $\text{H}^\bullet$ -kel való reakció rendelhető, a két gyök képződésének sebessége megegyezik. Az oldott  $\text{O}_2$  koncentráció növelésével azonban drasztikusan csökken a  $\text{H}^\bullet$  és  $e_{\text{aq}}^-$ , és folyamatosan nő a  $\text{HO}^\bullet$  koncentráció. Ezzel együtt elsősorban a  $\text{O}_2^\bullet$  koncentráció növekszik, értéke nagyságrendekkel meghaladja a primer gyökök koncentrációját, és részben átveszi a  $\text{H}^\bullet$ , mint redukálószer szerepét. Az  $\text{UV/VUV}_{185\text{nm}}$  fotolízis során a  $\text{H}_2\text{O}_2$  képződése elsősorban a  $\text{HO}^\bullet$ -ök rekombinációjához rendelhető. A  $\text{H}_2\text{O}_2$  koncentrációja az idő függvényében maximum görbe szerint változik, amit az  $\text{O}_2$   $\text{VUV}_{185\text{nm}}$  fotolízise következtében képződő  $\text{O}_3$  és a  $\text{O}_2^\bullet$  reakciójával, valamint a képződő  $\text{O}^\bullet$ -nak a  $\text{H}_2\text{O}_2$  képződésében és bomlásában betöltött szerepével értelmeztünk.

Kapcsolódó publikáció: **L. Farkas**, Cs. Janáky, T. Alapi, *The comparison of the efficacy of 185/254 nm and 172 nm photolysis for the removal of sulfonamides and trimethoprim from aqueous solutions*, Journal of Water Process Engineering, 2024, 63, 105514; <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105514>.

**T2. Az oxálsav átalakulási sebességeinek aránya  $\text{UV/VUV}_{185\text{nm}}$  fotolízis és  $\text{VUV}_{172\text{nm}}$  fotolízis során nem tükrözi a VUV fotonfluxusok arányát ( $\phi_{172\text{nm}}/\phi_{185\text{nm}} = 26$ ). A 172 nm-es fénnel besugárzott oldatban legfeljebb háromszoros átalakulási sebességet mértünk, mint LPM lámpa esetén. Az oxálsav koncentráció növelésével az átalakulási sebesség szempontjából a  $\text{VUV}_{185\text{nm}}$  fotonfluxus limitáló tényező.**

Az oxálsav átalakulását a víz VUV fotolízise során képződő primer gyökökkel való reakciók iniciálják és jelentős szerep jut az oxálsavból képződő  $\text{CO}_2^\bullet$ -nal való reakcióknak. Az átalakulási sebesség nem függött az oldott  $\text{O}_2$  koncentrációtól, amit a  $\text{CO}_2^\bullet$  képződésével és annak oxálsavval,  $\text{O}_2$ -nel és  $\text{H}_2\text{O}_2$ -dal való reakcióival értelmeztük. Növelve az oxálsav koncentrációját annak átalakulási sebessége  $\text{VUV}_{172\text{nm}}$  fotolízis során meredeken nő, míg  $\text{UV/VUV}_{185\text{nm}}$  fotolízis esetén



telítési görbe szerint változik. UV/VUV<sub>185nm</sub> fotolízis során a  $2,5 \times 10^{-4}$  M koncentrációnál elért telítési érték a kis VUV<sub>185nm</sub> fotonfluxus értékkel és HO• képződési sebességgel értelmezhető. VUV<sub>172nm</sub> fotolízis során a nagyobb fotonfluxus és HO• képződési sebesség pozitív hatása az oxálsav kiindulási koncentrációjának növelésével érvényesül, de legfeljebb háromszor nagyobb átalakulási sebesség érhető el, mint UV/VUV<sub>185nm</sub> fotolízis esetén. VUV<sub>172nm</sub> fotolízisnél a vékony (0,036 mm) fotoreaktív zónán belül kialakuló nagy H• és HO• koncentráció következtében, a primer gyökök rekombinációja, valamint oxálsavval és a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-dal való reakciója közt kialakuló kompetíció jelentősen csökkenti az átalakulás hatékonyságát.

**T3. A kumarin VUV<sub>172nm</sub> fotolízise során az átalakulási sebesség minimum görbe, míg a hidroxilált termék képződési sebessége telítési görbe szerint változott, amit az oxigénben elszegényedett réteg kialakulásával értelmeztünk. Igazoltuk, hogy az oldott oxigén koncentráció hatása a primer gyökök koncentrációja mellett a szerves peroxilgyökök (ROO•) koncentrációján keresztül is jelentősen befolyásolja a célvegyületek átalakulásának sebességét és mechanizmusát.**

A kumarin (COU) HO•-kel való reakciója során keletkező 7-hidroxi-kumarin (7-HO-COU) képződési sebessége arányos a HO• képződési sebességével. Az oldott O<sub>2</sub> szerves peroxilgyök képződésén keresztül jelentősen megnöveli a 7-HO-COU képződését. Az LPM lámpa esetén a nagyobb behatolási mélység és kisebb primer gyökkoncentráció miatt nem jellemző az oldott O<sub>2</sub> koncentráció inhomogenitása. Excimer lámpa esetén az O<sub>2</sub> koncentráció növelése hatással van az O<sub>2</sub>-ben szegény réteg kiterjedésére és az abban kialakuló primer gyökök koncentrációjára. A  $0,3,1 \times 10^{-4}$  M O<sub>2</sub> koncentráció tartományon belül a ROO• képződését az oldott O<sub>2</sub> koncentráció erőteljesen meghatározza és limitálja. A COU átalakulási sebességének csökkenését és a 7-HO-COU képződési sebességének növekedését a HO•-kel való reakció relatív hozzájárulásának növekedése és a H•-kel való reakció relatív hozzájárulásának csökkenése okozza. Az O<sub>2</sub> koncentráció további növelésével a ROO• gyökök képződésének pozitív hatása egyre inkább érvényesül.  $6,0 \times 10^{-4}$  M oldott O<sub>2</sub> koncentráció felett az átalakulás teljes mértékben a HO•-kel való reakcióhoz köthető, és ROO• gyökök képződésén keresztül zajlik, ami a 7-HO-COU képződése szempontjából is meghatározó.

**T4. A szulfonamidok átalakulása során a 254 nm-es UV fotolízis hozzájárulása csökkenti a 172 nm-es és 185 nm-es VUV fotonok fluxusa közti jelentős különbség hatását. Excimer lámpa esetén a nagy fotonfluxus és gyökkoncentráció pozitív következménye a mineralizációban és a mátrixhatás mértékének csökkentésében is egyértelműen megnyilvánul.**

Az UV fotolízissel is hatékonyan átalakítható szulfonamidok (SA) és az UV fotolízissel szemben ellenálló TRIM elegyének UV/VUV<sub>185nm</sub> fotolízise során a kis intenzitású VUV<sub>185nm</sub> fény minden vegyületnél megnövelte az átalakulás és a mineralizáció hatékonyságát. A gyökös folyamatok hozzájárulásának mértéke függött az egyes vegyületek UV fotolízisének hatékonyságától. UV/VUV<sub>185nm</sub> és VUV<sub>172nm</sub> fotolízis során a kezdeti átalakulási sebességek közt nem volt jelentős különbség. A VUV<sub>172nm</sub> fotonokhoz képes sokkal kisebb VUV<sub>172nm</sub> fotonfluxust a célvegyületek UV fotolízisének, valamint a szerves vegyületek átalakulását kísérő H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> UV fotolízisének a hozzájárulása kompenzálja. Az excimer lámpa nagy fotonfluxusának előnye elsősorban a mineralizáció hatékonyságában nyilvánult meg. A szerves vegyületek átalakulásához szükséges

befektetett elektromos energia szempontjából az UV/VUV<sub>185nm</sub> fotolízis, míg mineralizációja szempontjából egyértelműen az Xe-excimer lámpa használata bizonyult hatékonyabbnak.

Kapcsolódó publikáció: **L. Farkas**, I. Monzini, E. Takács, L. Wojnárovits, M. Vörös, Cs. Vágvölgyi, Cs. Janáky, T. Alapi, *Comparison of the effectiveness of UV, UV/VUV photolysis, ozonation, and ozone/UV processes for the removal of sulfonamide antibiotics*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(1) 111845; <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111845>

#### **T5. Az UV/VUV<sub>185nm</sub> fotolízis hatékonyságát jelentősen növeli a szerves vegyületek jelenlétében képződő H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> UV fotolízise.**

Az oxálsav, a COU, valamint a szulfonamidok és a trimetoprim (TRIM) VUV fotolízise során a kezelt oldatban jelentős mennyiségű H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> képződik. A H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> képződése a szerves vegyületek HO• által iniciált átalakulásához és az azt kísérő szerves peroxilgyökök további reakcióihoz köthető. A képződő H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> UV fotolízise jelentős mértékben hozzájárulhat a HO• koncentráció és ezen keresztül az UV/VUV<sub>185nm</sub> fotolízis hatékonyságának növeléséhez. Gyakorlatilag az UV/VUV<sub>185nm</sub> fotolízis egy kombinált H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/VUV<sub>185nm</sub> eljárásnak tekinthető, ahol a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koncentrációt a célvegyület szerkezete és koncentrációja határozza meg.

Kapcsolódó publikáció: **L. Farkas**, Cs. Janáky, T. Alapi, *The comparison of the efficacy of 185/254 nm and 172 nm photolysis for the removal of sulfonamides and trimethoprim from aqueous solutions*, Journal of Water Process Engineering, 2024, 63, 105514; <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105514>.

#### **T6. Vizes oldatok VUV fotolízise során a szerves ionok gyökfogóként és a vízzel a VUV fotonokért versengve is csökkenthetik a HO• képződés sebességét és egyensúlyi koncentrációját. A szerves ionok VUV fotolízise során képződő másodlagos gyökök szerepét a szerves anyagok átalakulása és mineralizációja szempontjából is figyelembe kell venni.**

A szerves ionok közül a Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> és SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> hatását vizsgáltuk szerves vegyületet nem tartalmazó oldatokban a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> képződésére, valamint szerves célvegyületek átalakulási és mineralizációs sebességére. Igazoltuk, hogy a szerves ionok (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> és SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) és a víz közt a VUV fotonokért kompetíció alakul ki, mely befolyásolja a HO• képződés sebességét. Emellett bizonyos szerves ionok (Cl<sup>-</sup> és HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) gyökfogóként is csökkentik a HO• képződési sebességét. A szerves ionokból képződő reaktív részecskék és gyökök további reakciói egyaránt okozhatják a HO• visszatermelődését (Cl• reakciói), vagy további csökkenését (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-ből képződő gyökök). Az egyes ionokból képződő másodlagos gyökök (Cl•, CO<sub>3</sub>•<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub>•, SO<sub>4</sub>•<sup>-</sup>) különböző mértékben járulhatnak hozzá a szerves anyagok átalakulásához.

Kapcsolódó publikáció: **L. Farkas**, Cs. Janáky, T. Alapi, *The comparison of the efficacy of 185/254 nm and 172 nm photolysis for the removal of sulfonamides and trimethoprim from aqueous solutions*, Journal of Water Process Engineering, 2024, 63, 105514; <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105514>.

**T7. UV/VUV/PDS eljárásnál a PDS VUV fotolízise és HO<sup>•</sup>-kel való reakciója is hozzájárul a SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> képződéséhez. A vizes oldatának 185 nm-es VUV fotolízise során a PDS bomlásának kvantumhasznosítási tényezője 0,30.**

A PDS UV és UV/VUV<sub>185nm</sub> fotolízissel történő átalakulásának vizsgálata, valamint az ehhez kapcsolódóan kidolgozott kinetikai modellvizsgálatok segítségével igazoltuk, hogy a PDS UV fotolízise mellett annak VUV<sub>185nm</sub> fotolízise és a víz VUV<sub>185nm</sub> fotolíziséből származó HO<sup>•</sup>-kel való reakciója egyaránt jelentős mértékben járul hozzá a SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> képződéséhez. A szakirodalomban elsőként határoztuk meg a PDS VUV<sub>185nm</sub> fotolízisének kvantumhasznosítási tényezőjét, ennek értéke 0,30. A kinetikai vizsgálatok eredményei arra is rámutattak, hogy VUV fotolízis során a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> képződése elhanyagolható a PDS és a HO<sup>•</sup> reakciója miatt, azaz a szerves anyagok átalakulása UV/VUV<sub>185nm</sub> /PDS eljárásnál elsősorban a SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>-nal való reakcióhoz rendelhető.

**T8. Trimetoprim vizes oldatának UV/VUV<sub>185nm</sub>/PDS eljárással való kezelése során szinergizmus lép fel, melynek mértéke a PDS koncentrációval maximum görbe szerint változik. A 185 nm-es fotonok jelenléte nagymértékben csökkentette a biológiailag kezelt kommunális szennyvíz, mint mátrix inhibíciós hatását.**

UV/VUV<sub>185nm</sub> fotolízis során a TRIM átalakulási sebessége meghaladta az UV/PDS és UV/VUV<sub>185nm</sub> eljárásoknál mért sebességek összegét, azaz szinergizmus tapasztalható. Ennek mértéke a PDS koncentráció növelésével maximum görbe szerint változott; a kis intenzitású VUV<sub>185nm</sub> fény hatásának pozitív hozzájárulása a PDS koncentráció növelésével csökkent. A biológiailag kezelt kommunális szennyvíz, mint mátrix hatására jelentősen csökkent a TRIM átalakulási sebessége. Az inhibíció mértékét azonban a 185 nm-es VUV fény PDS jelenlétében jelentősen csökkentette. Eredményeink alapján az UV/VUV<sub>185nm</sub>/PDS eljárás igen hatékony a biológiailag kezelt kommunális vizekben lévő perzisztens szerves szennyezők eltávolításában.

Kapcsolódó publikáció: **L. Farkas**, A. Szirmai, A. Covic, T. Alapi, *Removal of trimethoprim and 5-fluorouracil by UV/persulfate and UV/VUV persulfate methods; the 5th EWaS International Conference: Water Security and Safety Management: emerging threats or new challenges? Moving from Therapy and Restoration to Prognosis and Prevention*, Nápoly, 2022.07.12-15. (DOI: <https://doi.org/10.3390/environsciproc2022021052>)

## 5. Summary

My doctoral dissertation aims to investigate the role of VUV light in terms of radical formation, the effect of VUV light source, and efficacy in transforming different organic substances. Two commercially available VUV light sources were used, the Xe-excimer (VUV<sub>172nm</sub>) lamp, and the LPM (UV/VUV<sub>185nm</sub>) lamp. The previous emits 172 nm quasi-monochromatic VUV light, while the latter emits 185 nm VUV photons beside 254 nm UV light.

The role of reactive species formed from VUV photolysis is investigated by forming H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in ultrapure water, and Fe(II)/Fe(III) oxidation. According to the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formation at different O<sub>2</sub> concentrations, during VUV<sub>172nm</sub> photolysis the role of secondary radicals, HO<sub>2</sub><sup>•</sup>/O<sub>2</sub><sup>•-</sup> is important. In contrast, in the case of UV/VUV<sub>172nm</sub> photolysis, the reaction between two HO<sup>•</sup> is the main H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formation pathway despite the dissolved oxygen concentration level. According to the VUV<sub>172nm</sub> photolysis of Fe(II)/Fe(III) reaction, in an oxygen-free solution equal amount of oxidative HO<sup>•</sup> and reductive H<sup>•</sup> formed, but in the presence of O<sub>2</sub>, due to the formation of HO<sub>2</sub><sup>•</sup>/O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, the redox properties of VUV<sub>172nm</sub> photolysis changes.

The advantage of using a high photon flux of 172 nm photons gradually decreases when dealing with complex molecules because of the inhomogeneous distribution of radicals within the solution. In the case of oxalic acid, the ratio of transformation rates between the two types of light sources was ~3, while in a five-component solution of antibiotics, it was 1.71-2.85. The reaction of primary radicals with each other has a positive effect, particularly in mineralization, especially in an oxygen-free solution.

In the case of PDS combined processes, VUV photolysis significantly increased the rate of radical formation through reactive species as well as direct VUV photolysis. The quantum yield of the PDS VUV photolysis is 0.3. The presence of a matrix slightly reduced the transformation rate of trimethoprim due to the selectivity of SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>. The effectiveness of the combined processes in the matrix improved with the increasing oxidant concentration, without raising the toxicity of the treated solution or the energy requirement.

## 6. Irodalomjegyzék

1. Feng, L.; Cheng, Y.; Zhang, Y.; Li, Z.; Yu, Y.; Feng, L.; Zhang, S.; Xu, L. Distribution and Human Health Risk Assessment of Antibiotic Residues in Large-Scale Drinking Water Sources in Chongqing Area of the Yangtze River. *Environ. Res.* **2020**, *185*, 109386, doi:10.1016/j.envres.2020.109386.
2. Cassini, A.; Högberg, L.D.; Plachouras, D.; Quattrocchi, A.; Hoxha, A.; Simonsen, G.S.; Colomb-Cotinat, M.; Kretzschmar, M.E.; Devleeschauwer, B.; Cecchini, M.; et al. Attributable Deaths and Disability-Adjusted Life-Years Caused by Infections with Antibiotic-Resistant Bacteria in the EU and the European Economic Area in 2015: A Population-Level Modelling Analysis. *Lancet Infect. Dis.* **2019**, *19*, 56–66, doi:10.1016/S1473-3099(18)30605-4.
3. Tufail, A.; Price, W.E.; Mohseni, M.; Pramanik, B.K.; Hai, F.I. A Critical Review of Advanced Oxidation Processes for Emerging Trace Organic Contaminant Degradation: Mechanisms, Factors, Degradation Products, and Effluent Toxicity. *J. Water Process Eng.* **2021**, *40*, 101778, doi:10.1016/j.jwpe.2020.101778.
4. Tahergorabi, M.; Esrafil, A.; Kermani, M.; Gholami, M.; Farzadkia, M. Degradation of Four Antibiotics from Aqueous Solution by Ozonation: Intermediates Identification and Reaction Pathways. *Desalin. Water Treat.* **2019**, *139*, 277–287, doi:10.5004/dwt.2019.23307.
5. Tang, H.; Shang, Q.; Tang, Y.; Liu, H.; Zhang, D.; Du, Y.; Liu, C. Filter-Membrane Treatment of Flowing Antibiotic-Containing Wastewater through Peroxydisulfate-Coupled Photocatalysis to Reduce Resistance Gene and Microbial Inhibition during Biological Treatment. *Water Res.* **2021**, *207*, 117819, doi:10.1016/j.watres.2021.117819.
6. Li, S.; Wu, Y.; Zheng, H.; Li, H.; Zheng, Y.; Nan, J.; Ma, J.; Nagarajan, D.; Chang, J.S. Antibiotics Degradation by Advanced Oxidation Process (AOPs): Recent Advances in Ecotoxicity and Antibiotic-Resistance Genes Induction of Degradation Products. *Chemosphere* **2023**, *311*, doi:10.1016/j.chemosphere.2022.136977.
7. Stefan, M.I. UV/Hydrogen Peroxide Process. In *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Fundamentals and Applications*; Stefan, M.I., Ed.; IWA Publishing: London, UK, 2017; pp. 7–122.
8. Ghanbari, F.; Moradi, M.; Gohari, F. Degradation of 2,4,6-Trichlorophenol in Aqueous Solutions Using Peroxymonosulfate/Activated Carbon/UV Process via Sulfate and Hydroxyl Radicals. *J. Water Process Eng.* **2016**, *9*, 22–28, doi:10.1016/j.jwpe.2015.11.011.
9. Xiao, S.; Cheng, M.; Zhong, H.; Liu, Z.; Liu, Y.; Yang, X.; Liang, Q. Iron-Mediated Activation of Persulfate and Peroxymonosulfate in Both Homogeneous and Heterogeneous Ways: A Review. *Chem. Eng. J.* **2020**, *384*, 123265, doi:10.1016/j.cej.2019.123265.
10. Ike, I.A.; Linden, K.G.; Orbell, J.D.; Duke, M. Critical Review of the Science and Sustainability of Persulfate Advanced Oxidation Processes. *Chem. Eng. J.* **2018**, *338*, 651–669, doi:10.1016/j.cej.2018.01.034.
11. Liu, Z.; Hu, W.; Zhang, H.; Wang, H.; Sun, P. Enhanced Degradation of Sulfonamide Antibiotics by UV Irradiation Combined with Persulfate. *Processes* **2021**, *9*, 226, doi:10.3390/pr9020226.
12. Tang, S.; Tang, J.; Yuan, D.; Wang, Z.; Zhang, Y.; Rao, Y. Elimination of Humic Acid in Water: Comparison of UV/PDS and UV/PMS. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 17627–17634, doi:10.1039/D0RA01787F.
13. Liu, Y.; Wu, J.; Cheng, N.; Gan, P.; Li, Y.; Liu, W.; Ye, J.; Tong, M.; Liang, J. The Overlooked Role of UV185 Induced High-Energy Excited States in the Dephosphorization of Organophosphorus Pesticide by VUV/Persulfate. *Chemosphere* **2023**, *334*, 138993, doi:10.1016/j.chemosphere.2023.138993.
14. Liu, Z.; Lan, H.; Wang, Y.; Zhang, J.; Qin, J.; Zhang, R.; Dong, N. Highly Efficient Degradation of Bisphenol A with Persulfate Activated by Vacuum-Ultraviolet/Ultraviolet Light (VUV/UV): Experiments and Theoretical Calculations. *Chem. Eng. J.* **2022**, *429*, 132485, doi:10.1016/j.cej.2021.132485.
15. Li, H.; Yang, Y.; Li, X.X.; Zhou, Z.; Feng, J.; Dai, Y.; Li, X.X.; Ren, J. Degradation of Sulfamethazine by Vacuum Ultraviolet-Activated Sulfate Radical-Advanced Oxidation: Efficacy, Mechanism and Influences of Water Constituents. *Sep. Purif. Technol.* **2022**, *282*, 120058, doi:10.1016/j.seppur.2021.120058.

## 7. Tudományos közlemények

MTMT: 10069696

### 7.1. Dolgozat témájához kapcsolódó, nemzetközi folyóiratban megjelent publikációk:

1. **L. Farkas**, I. Monzini, E. Takács, L. Wojnárovits, M. Vörös, Cs. Vágvölgyi, Cs. Janáky, T. Alapi, *Comparison of the effectiveness of UV, UV/VUV photolysis, ozonation, and ozone/UV processes for the removal of sulfonamide antibiotics*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(1) 111845; <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111845>

IF: 7,4 Q1

2. **L. Farkas**, Cs. Janáky, T. Alapi, *The comparison of the efficacy of 185/254 nm and 172 nm photolysis for the removal of sulfonamides and trimethoprim from aqueous solutions*, Journal of Water Process Engineering, 2024, 63, 105514; <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105514>.

IF: 6,3 Q1

3. M. Náfrádi, **L. Farkas**, T. Alapi, K. Hernádi, K. Kovács, L. Wojnárovits, E. Takács: *Application of coumarin and coumarin-3-carboxylic acid for the determination of hydroxyl radicals during different advanced oxidation processes*; Radiation Physics and Chemistry; 2020, 170, 108610; <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108610>

IF: 2,226 Q2

ΣIF=15,926

### 7.2. Dolgozat témájához kapcsolódó teljes terjedelmű konferenciakiadványok

1. **L. Farkas**; G. Peintler; T. Oppenländer; T. Alapi: *Inhomogeneity of the 172 nm VUV light irradiated Aqueous solutions*; 24th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, 2018.10.8-9. (ISBN: 978-963-306-623-2)
2. I. Monzini; M. Náfrádi; **L. Farkas**; D. Fuderer; T. Alapi; *UV and UV/VUV photolysis of sulfamethazine*; 25th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, 2019.10.7-8. (ISBN: 978-963-306-702-4)
3. **L. Farkas**. M. Náfrádi; T. Alapi; *Effect of flow beakers on the VUV photolysis of aqueous solution of coumarin*; 25th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, 2019.10.7-8 (ISBN: 978-963-306-702-4)
4. **L. Farkas**, V. Varga, T. Alapi; *The comparison of the efficiency of low-pressure mercury vapour lamp and xenon excimer lamp in the VUV photolysis of sulfonamide antibiotics*; International conference on energy, environment and storage of energy; virtuális, 2020.11.19-21. (ISBN: 978-625-409-147-6)
5. **L. Farkas**, M. Náfrádi, A. Čovic, T. Alapi: *Transformation of sulfadimethoxine and trimethoprim in VUV irradiated solutions*; 26th International Symposium on Analytical and Environmental Problems Szeged, 2020.11.23-24. (ISBN: 978-963-306-771-0)
6. T. Alapi, **L. Farkas**, D. Scheres Firak: *The comparison of the efficiency of 185 nm with 172 nm radiation, based on H2O2 formation and coumarin oxidation-* 26th International Symposium on Analytical and Environmental Problems 2020. 11. 23-24, Szeged, előadás, konferencia kiadvány (74-78), (ISBN: 978-963-306-771-0)
7. **L. Farkas**, Zs. Kréz, T. Alapi; *Effect of inorganic ions on the vacuum-UV photolysis of water*; 27th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, 2020. 11. 23-24, (ISBN: 978-963-306-835-9)

8. **L. Farkas**, A. Szirmai, T. Alapi; *Investigation of UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> and UV/VUV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> processes on the degradation of trimethoprim* 27th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, 2020. 11. 23-24. (ISBN: 978-963-306-835-9)
9. **L. Farkas**, A. Szirmai, A. Covic, T. Alapi, *Removal of trimethoprim and 5-fluorouracil by UV/persulfate and UV/VUV persulfate methods*; the 5th EWaS International Conference: Water Security and Safety Management: emerging threats or new challenges? Moving from Therapy and Restoration to Prognosis and Prevention, Nápoly, 2022.07.12-15. (DOI: <https://doi.org/10.3390/environsciproc2022021052>)
10. T. Alapi; **L. Farkas**; A., Szirmai, *UV/Persulfate and UV/VUV/Persulfate Methods for Removal Trimethoprim from Waters - Special Attention to the Effect of Matrix Components*, 3rd International Conference on Environmental Science And Applications, virtuális, 2022.10.24-26, (DOI: 10.11159/icesa22.128)
11. **Farkas L.**, Varga V., Alapi T., *Vákuum-ultraibolya tartományban sugárzó fényforrások hatékonyságának összehasonlítása antibiotikumhatóanyagok átalakítása során*, XLII. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2020. 10. 27-28. (ISBN: 978-615-6018-04-5)
12. **Farkas L.**, Monzini I. , Náfrádi M. , Fuderer D. , Alapi T., *Szulfametazin átalakítása UV és UV/VUV fotolízissel, ózonos kezeléssel, és UV/ózon kombinációjával*, XLII. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2019. 10. 28-30. (ISBN: 978-615-6018-01-4)
13. **Farkas L.**, Varga V., Scheres Firak D., Alapi T., *Vákuum-ultraibolya tartományban sugárzó fényforrások alkalmazhatóságának vizsgálata és összehasonlítása*, IX. Eötvözet konferencia, Szeged, 2020.12.18. (ISBN: 978-963-306-792-5)

### 7.3. Dolgozat témájához kapcsolódó konferencia előadások és poszter bemutatók:

1. **L. Farkas**, T. Alapi; *Comparison of the efficiency of Vacuum-UV light sources in water treatment: low-pressure mercury-vapour lamp versus Xe\* excimer lamp*; IX. Interdiszciplináris doktorandusz konferencia, virtuális, 2020.11.27-28. (ISBN: 978-963-429-582-2)
2. **L. Farkas**, A. Covic, T. Alapi; *Removal of pharmaceuticals from aqueous media with advanced oxidation processes*; XVI. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia, virtuális, 2021.03.30.–04.01. (ISBN: 978-963-429-582-2)
3. **L. Farkas**, D. Scheres Firak, M. Náfrádi, T. Alapi; *Application of Coumarin to Determine and Compare the Rate of Hydroxyl Radical Formation in Aqueous Solutions Irradiated with 172 and 185 nm VUV Light*; The 5th International Conference on New Photocatalytic Materials for Environment, Energy and Sustainability, The 6th International Conference on Photocatalytic and Advanced Oxidation Technologies for the Treatment of Water, Air, Soil and Surfaces (NPM-5/PAOT-6), virtuális, 2021.05.24-27. (ISBN: 978-963-306-789-5)
4. **L. Farkas**, A. Čovic, M. Náfrádi, T. Alapi, *Removal of Two pharmaceuticals, 5-Fluorouracil and Trimethoprim from Aqueous Media with UV, UV/VUV and VUV Photolysis*; The 5th International Conference on New Photocatalytic Materials for Environment, Energy and Sustainability, The 6th International Conference on Photocatalytic and Advanced Oxidation Technologies for the Treatment of Water, Air, Soil and Surfaces (NPM-5/PAOT-6), virtuális, 2021.05.24-27. (ISBN: 978-963-306-789-5)
5. T. Alapi, **L. Farkas**, M. Náfrádi, G. Peintler; *Comparison of Xe-Excimer (172 nm) and Low-Pressure Mercury Vapor Lamps (185/254 nm) In Terms of Radical Generation Rate, Removal of Hazardous Organic Matter and Matrix Effect*; The 5th International Conference on New Photocatalytic Materials for Environment, Energy and Sustainability, The 6th International

- Conference on Photocatalytic and Advanced Oxidation Technologies for the Treatment of Water, Air, Soil and Surfaces (NPM-5/PAOT-6),virtuális, 2021.05.24-27. (ISBN: 978-963-306-789-5)
6. T. Alapi, **L. Farkas**, M. Náfrádi; *Application of Various Advanced Oxidation Processes for Elimination of Sulfonamides from Aqueous Solution: Reaction Mechanism, Efficiency, Toxicity and Economic Considerations*; The 5th International Conference on New Photocatalytic Materials for Environment, Energy and Sustainability, The 6th International Conference on Photocatalytic and Advanced Oxidation Technologies for the Treatment of Water, Air, Soil and Surfaces (NPM-5/PAOT-6), virtuális, 2021.05.24-27. (ISBN: 978-963-306-789-5)
  7. A. Szirmai; **L. Farkas**; T. Alapi, Tünde; *Investigation of the UV/persulfate process for the elimination of trimethoprim antibiotic - the effect of matrix and inorganic ions*; 28th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, virtuális, 2022.11.14. (ISBN: 78-963-306-904-2)
  8. **L. Farkas**; T. Dragic; T. Molnár; T. Alapi; *Application of LEDs and low pressure mercury vapor lamps in UV/Chlorine process for the removal of trimethoprim antibiotic*; International Chemistry Conference; virtuális, 2023.06.26-28.
  9. **L. Farkas**; A. Szirmai;; T. Alapi, Tünde; *Investigation of the UV/S2O82- and UV/VUV/S2O82-processes for the elimination of trimethoprim antibiotic – the effect of reaction parameters and matrix components*; 25th International Conference on Semiconductor Photocatalysis and Solar Energy Conversion and The 26th International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air and Soil; virtuális, 2022.08.29.
  - 10.**L. Farkas**, T. Alapi, *Comparison of the low-pressure mercury-vapor lamp and Xe\*-excimer lamp for the transformation of sulfonamides -inhomogeneity, mineralization, toxicity, and the effect of inorganic ions*; The 6th International Conference on New Photocatalytic Materials for Environment, Energy and Sustainability, The 7th International Conference on Photocatalytic and Advanced Oxidation Technologies for the Treatment of Water, Air, Soil and Surfaces (NPM-6/PAOT-7), Ljubljana, 2022.04.04-06.
  - 11.**L. Farkas**, A. Szirmai, A. Covič, T. Alapi, *Removal of trimethoprim and 5-fluorouracil by uv/persulfate and uv/vuv persulfate methods*; The 6th International Conference on New Photocatalytic Materials for Environment, Energy and Sustainability, The 7th International Conference on Photocatalytic and Advanced Oxidation Technologies for the Treatment of Water, Air, Soil and Surfaces (NPM-6/PAOT-7), Ljubljana, 2022.04.04-06.
  - 12.L. Farkas, T. Alapi; *The effect inorganic ions on the H2O2 formation and trimethoprim degradation during UV/VUV(185/254nm) and VUV(172nm) irradiation*; 25th International Conference on Semiconductor Photocatalysis and Solar Energy Conversion and The 26th International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air and Soil, virtuális, 2022.08.29.
  - 13.**Farkas L.**, Monzini I. , Náfrádi M. , Fuderer D. , Alapi T., *Szulfametazin vizes oldatának kezelése UV, UV/VUV fotolízissel, ózonos kezeléssel, és UV/ózon kombinációjával*, 8. Környezetkémiai Szimpózium, Siófok, 2019. 10.10-11.
  - 14.Szirmai A.; **Farkas L.** Alapi T.; *UV/S2O82– és UV/VUV/S2O82– hatékonyságának vizsgálata a trimetoprim átalakítására*; XLV. Kémiai Előadói Napok, virtuális, 2022.10.15. (ISBN: 978-615-6018-15-1)
  - 15.Alapi T.; Farkas L., Szirmai A.; *A VUV fotonok szerepének vizsgálta trimetoprim vizes oldatának UV/VUV/PDS eljárással való kezelése során*; MKE 4. Nemzeti Konferencia, Eger, 2023.07.10, (ISBN: 978-615-6018-18-2)
  - 16.Alapi T., **Farkas L.**, Covic A., Orosz Gy.; *Perszulfáttal kombinált UV és UV/VUV fotolízis vizsgálata gyógyszer hatóanyagok eltávolítására*; Víz- és szennyvízkezelés az iparban (VSZI'23); Zalakaros, 2023.10.19-20.



#### 7.4. Dolgozat témájához szorosan nem kapcsolódó, nemzetközi folyóiratban megjelent publikációk:

1. M. Náfrádi, T. Hlogyik, **L. Farkas**, T. Alapi: *Comparison of the heterogeneous photocatalysis of imidacloprid and thiacloprid – reaction mechanism, ecotoxicity, and the effect of matrices*; Journal of Environmental Chemical Engineering; 2021; 9(6) 106684 <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106684>  
IF: 7,4 Q1
2. D. Scheres Firak, L. Farkas, M. Náfrádi, T. Alapi: *Degradation of chlorinated and hydroxylated intermediates in UVA/ClO<sub>2</sub> systems: a chlorine-based advanced oxidation process investigation*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 107554 <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107554>  
IF: 7,4 Q1
3. M. Náfrádi, T. Alapi, **L. Farkas**, G. Bencsik, G. Kozma, K. Hernádi: *Wavelength Dependence of the Transformation Mechanism of Sulfonamides Using Different LED Light Sources and TiO<sub>2</sub> and ZnO Photocatalysts*, Materials, 2022, 15(1), 49. <https://doi.org/10.3390/ma15010049>  
IF: 3,1 Q2
4. M. Náfrádi, T. Alapi, Veres Bence, **L. Farkas**, G. Bencsik; Cs. Janáky: *Comparison of TiO<sub>2</sub> and ZnO for Heterogeneous Photocatalytic Activation of the Peroxydisulfate Ion in Trimethoprim Degradation*; Materials; 2023; 16 (17), 5920 <https://doi.org/10.3390/ma16175920>  
IF: 3,1 Q2
5. T. Alapi; B. Veres; M. Náfrádi; **L. Farkas**; Zs. Pap; A. Covic: *Application of BiOX Photocatalyst to Activate Peroxydisulfate Ion-Investigation of a Combined Process for the Removal of Organic Pollutants from Water*; Catalysts; 2023, 13(3), 513 <https://doi.org/10.3390/catal13030513>  
IF: 3,8 Q2

#### 7.5. Dolgozat témájához szorosan nem kapcsolódó konferencia kiadványok:

1. D. Dercze, **L. Farkas**, T. Alapi; *Investigation of the transformation of 5-fluorouracil cytostatic by advanced oxidation processes*; 26th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, 2020.11.23-24. (ISBN: 978-963-306-771-0)
2. M. Náfrádi, T. Hlogyik, **L. Farkas**, T. Alapi, *Application of high power UV LEDs in heterogeneous photocatalysis*; 26th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged 2020. 11. 23-24. (ISBN: 978-963-306-771-0)
3. A. Čović, **L. Farkas**, T. Alapi; *Comparison of advanced oxidation processes for the removal of trimethoprim and 5-fluorouracil*; 27th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, 2020. 11. 23-24. (ISBN: 978-963-306-835-9)
4. **L. Farkas**; T. Dragić; T. Alapi; *The role of reactive species in the transformation of trimethoprim during UV/LED chlorine process*; 29th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, 2023.11.13-14. (ISBN: 978-963-306-963-9)
5. Covic A., **Farkas L.**, Alapi T.; *Nagyhatékonyságú Oxidációs Eljárások Vizsgálata Trimetoprim és 5-Fluorouracil Eltávolítására*; XLIV. Kémiai Előadói Napok; Szeged, 2021.10.26.–27. (ISBN: 978-615-6018-09-0)

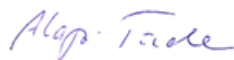
## Társszerzői nyilatkozat

Alulírott Dr. Náfrádi Máté hozzájárulok, hogy Farkas Luca felhasználja a (*Application of coumarin and coumarin-3-carboxylic acid for the determination of hydroxyl radicals during different advanced oxidation processes*; M. Náfrádi, **L. Farkas**, T. Alapi, K. Hernádi, K. Kovács, L. Wojnárovits, E. Takács;; Radiation Physics and Chemistry; 2020, 170, 108610) közleményünkben foglalt eredmények közül a VUV fotolízisre vonatkozókat (*Chapter 3.3, VUV photolysis*) a Szegedi Tudományegyetem Környezettudományi Doktori Iskola keretében a Ph.D. fokozatának megszerzéséért benyújtott dolgozatában, és egyúttal kijelentem, hogy ezeket az eredményeket nem használtam fel tudományos fokozatom megszerzésekor.

Kijelentem, hogy a szóban forgó közleményben a jelölt szerepe meghatározó fontosságú.



Dr. Náfrádi Máté



Dr. Alapi Tünde

(témavezető)

2024.08.30.