

DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

**FENILKARBAMID VEGYÜLETEK LEBONTÁSA VIZES KÖZEGBEN
IONIZÁLÓ SUGÁRZÁSSAL**

Kovács Krisztina

Témavezetők:

Dr. Takács Erzsébet, MTA doktora

Dr. Wojnárovits László, MTA doktora

Környezettudományi Doktori Iskola

**Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar, Kémiai Intézet,
Környeztkémiai Kutatócsoport**

**Magyar Tudományos Akadémia, Energiatudományi Kutatóközpont, Sugárkémiai
Laboratórium**



2017

1. Bevezetés és célkitűzések

Az emberi, mezőgazdasági és ipari tevékenységek hatására különféle szennyező anyagok kerülhetnek a környezetbe, melyek eltérő fizikai–kémiai tulajdonságaik révén a levegő, a víz és a talaj szennyező forrásaivá is válhatnak, ezáltal globális veszélyforrást jelentenek az élővilágra és a környezetre. A vízszennyezés szempontjából a legnagyobb mértékű környezetterhelésről a nyomnyi mennyiségben előforduló, növényvédőszeres és antibiotikumok esetében beszélhetünk.

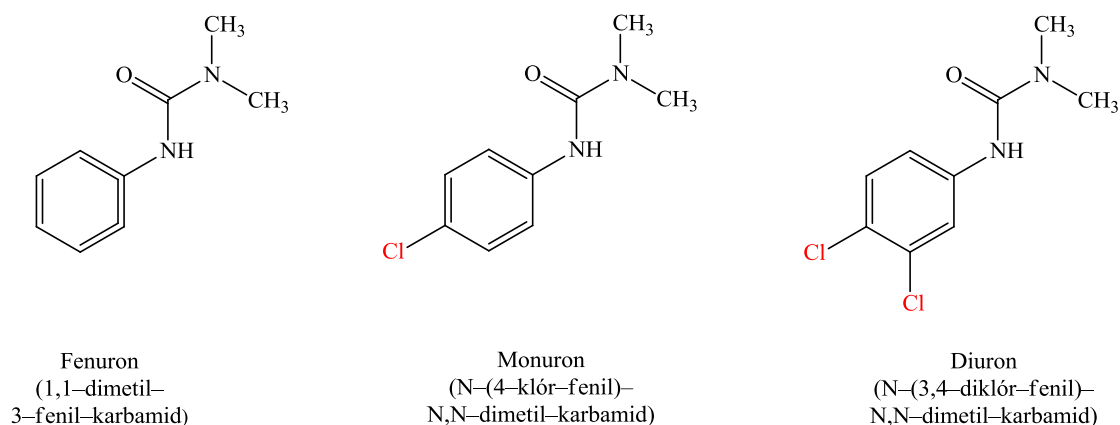
A hagyományos víz– és szennyvíztechnológiák fizikai, kémiai és biológiai módszereket alkalmaznak a vizekben előforduló szennyező anyagok eltávolítására. Azonban, bizonyos szerves szennyezők ártalmatlanítására e módszerek csak kis hatékonysággal alkalmazhatók, így új módszerek kidolgozása felé irányult a kutatók figyelme. Ezek közé tartoznak a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (AOP), melyek során nagy reaktivitású gyökök, főleg hidroxilgyökök ($\cdot\text{OH}$) bontják le a szerves szennyezőket. Az MTA EK Sugárkémiai Laboratóriumában nagyenergiájú ionizáló sugárzást alkalmaznak AOP eljárásként, mely a víz radiolízise során keletkező primer, reaktív gyökök ($\cdot\text{OH}$, e_{aq}^- és $\text{H}\cdot$) révén fejtik ki hatásukat.

A fenilkarbamid herbicideket –, mely a gyomirtószeresek közé tartozó vegyületcsalád, – nagy mennyiségben alkalmazzák elsősorban a mezőgazdaságban, így nem meglepő, hogy mikroszennyezőként kimutathatóak a környezetben. Lebonthatóságukat már számos AOP módszerrel vizsgálták az irodalomban, azonban a nagyenergiájú ionizáló sugárzás alkalmazása kapcsán még kevés ismerettel rendelkezünk. Munkám során három fenilkarbamid típusú vegyület, a fenuron, monuron és diuron ionizáló sugárzással indukált lebontását vizsgáltam híg vizes oldatokban.

Vizsgálataink elsősorban e három vegyület lebontási hatékonyságának összehasonlítására, valamint az egyes bomlási mechanizmusok feltárására irányult. Emellett, a víz radiolízisekor keletkező reaktív gyökök hatását is vizsgáltuk különböző reakciókörülmények között. A bomláskor keletkező termékek környezetre gyakorolt hatását és a víz radiolízisekor keletkező H_2O_2 közötti összefüggést is tanulmányoztuk.

2. Irodalmi háttér

A fenilkarbamid herbicideket széles körben alkalmazzák szelektív és totális gyomirtószerekként mezőgazdasági terményeken (citrusfélék, spárga, gyapot, babfélék, kukorica, búza, cserjék és gyümölcsök permetezésére) és nem mezőgazdasági területeken is, mint vasút- és főútvonalak mentén. Azonban nem elhanyagolható tény, hogy felhasználásukat követően a környezetbe bekerülve hosszú élettartammal rendelkeznek, így kimutathatóak a felszíni és talajvizekben egyaránt ¹²³. Az általunk vizsgált vegyületek, a fenuron, monuron és diuron a fenilkarbamid vegyületcsalád tagjai közé tartoznak. Szerkezetileg nagyon hasonló, egy aromás gyűrűből és egy karbamid oldalláncból álló vegyületek, különbség csupán a klóratomok számában mutatkozik (1. ábra).



1. ábra: A célvegyületek szerkezeti képlete

A fenilkarbamid herbicidek lebonthatóságát már számos AOP módszerrel vizsgálták az irodalomban. Kémiai bomlásuk egyik jellemző sajátossága, hogy többlépéses folyamat során ikerionos intermedier keletkezését követően izocianátok keletkezhetnek⁴. Salvestrini és munkatársai a diuron spontán kémiai bomlását vizsgálták, mely szerint a sav-bázis katalízist követően (ikerionos szerkezet keletkezése) fenil-izocianát származék és dimetil-amin jönnek

¹ Thurman, E.M., Bastian, K.C., Mollhagen, T., 2000. Occurrence of cotton herbicides and insecticides in playa lakes of the high Plains of West Texas. *Sci. Total Environ.* **248**, pp. 189–200.

² Gerecke, A.C., Canonica, S., Müller, S.R., Schaerer, M., Schwarzenbach, R.P., 2001a. Quantification of dissolved natural organic matter (DOM) mediated phototransformation of phenylurea herbicides in lakes. *Environ. Sci. Technol.* **35**, pp. 3915–3923.

³ Gerecke, A.C., Tixier, C., Bartels, T., Schwarzenbach, R.P., Müller, S.R., 2001b. Determination of phenylurea herbicides in natural waters at concentrations below 1 ng l⁻¹ using solid-phase extraction, derivatization, and solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **930**, pp. 9–19.

⁴ Williams, A., Jencks, W.P., 1974. Urea synthesis from amines and cyanic acid: kinetic evidence for a zwitterionic intermediate. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2**, pp. 1753–1759.

létre⁵. A fenil–izocianát származék hidrolízise során 3,4–diklóranilin keletkezik, mely az egyetlen, HPLC–vel kimutatható termék a reakcióban. Ennek az a magyarázata, hogy a hidrolízis nagy sebességgel játszódik le és a fenil–izocianát származékok folyadékkromatográfiás módszerekkel már nem észlelhetők.

A fenilkarbamid herbicidek UV fény és napfény indukálta fotokémiai bomlását is tanulmányozták oxigén jelenlétében⁶. Vizes közegben a fő bomlástermékek fenol típusú vegyületek. A halogénezett fenilkarbamid herbicidek (köztük a diuron és monuron) napfény indukált fotolízises lebontásakor bifenil típusú vegyületek keletkeznek csekély hozammal két herbicid molekula összekapcsolódásával⁷.

Fenuron, monuron és diuron bomlását vizsgálták ózonos kezeléssel⁸. A kezdeti átalakulási sebességi együtthatók értéke $0,6 (\pm 0,02)$ és $10,6 (\pm 0,2) \times 10^8 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ között változott. A módszer fenuron esetén bizonyult a leghatékonyabbnak. Összefüggést mutattak ki az elektronszívó szubsztituensek száma és a módszer hatékonysága között, mely szerint a klóratomok számának növekedésével csökken a hatékonyság. Hasonló következtetésre jutottak H₂O₂ és ózonos kezelés együttes alkalmazásával is halogénezett fenilkarbamid herbicidek lebontásakor⁹.

Diuron és monuron bomlását vizsgálták foto–Fenton reakcióval is, valamint a módszer hatékonyságát összehasonlították más AOP technikák eredményeivel^{10,11}. A vas–ionok és H₂O₂ mennyisége erősen meghatározó volt, hiszen egy adott koncentráció felett inhibíciós hatásuk lehet a reakció hatékonyságára monuron és diuron bomlásakor. Az eljárás hatékonyabbnak bizonyult UV fotolízissel és H₂O₂ fotolízissel összehasonlítva is. Ez azzal magyarázható, hogy mind a Fe³⁺ ionok reakcióiban, mind a H₂O₂ fotolízisekor •OH–k keletkeznek, melyek nagymértékben befolyásolják a reakció hatékonyságát.

⁵ Salvestrini, S., Di Cerbo, P., Capasso, S., 2002. Kinetics of the chemical degradation of diuron. *Chemosphere* **48**, pp. 69–73.

⁶ Kotzias, D., Korte, F., 1981. Photochemistry of phenylurea herbicides and their reactions in the environment. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **5**, pp. 503–512.

⁷ Tanaka, F.S., Hoffer, B.L., Wien, R.G., 1985. Detection of halogenated biphenyls from sunlight photolysis of chlorinated herbicides in aqueous solutions. *Pest Manag. Sci.* **16**, pp. 265–270.

⁸ Kovács, K., Farkas, J., Veréb G., Arany, E., Simon, G., Schrantz, K., Dombi, A., Hernádi, K., Alapi, T., 2016. Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of phenylurea herbicides. *J. Environ. Sci. Health, Part B* **51** (4), pp. 205–214.

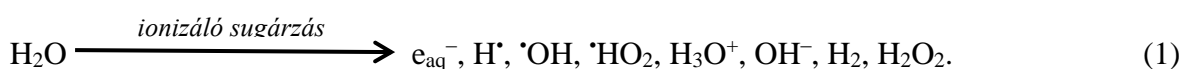
⁹ Tahmassebi, L.A., Nélieu, S., Kerhoas, L., Einhorn, J., 2002. Ozonation of chlorophenylurea pesticides in water: reaction monitoring and degradation pathways. *Sci. Total Environ.* **291**, pp. 33–44.

¹⁰ Bobu, M., Wilson, S., Greibrokk, T., Lundanes, E., Siminiceanu, I., 2006. Comparison of advanced oxidation processes and identification of monuron photodegradation products in aqueous solution. *Chemosphere* **63**, pp. 1718–1727.

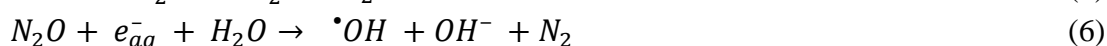
¹¹ Oturan, M.A., Oturan, N., Edelahe, M.C., Podvorica, F.I., El kacemi, K., 2011. Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton’s reaction based advanced oxidation processes. *Chem. Eng. J.* **171**, pp. 127–135.

A nagyenergiájú ionizáló sugárzás vagy más néven radiolízis alkalmazása szintén az AOP-k közé tartozik. Előnye más AOP technikákkal szemben, hogy nincs szükség adalékanyagra az eljárás kivitelezéséhez, hiszen a víz radiolízisekor keletkező nagy reaktivitású gyökök felelősek az oldatban bekövetkező kémiai átalakulásokért. A környezetben előforduló számos szerves szennyező lebontásához (pl.: halogénezett szénhidrogének, aromás szénhidrogének stb.) a radiolízis hatékony módszernek bizonyult¹².

A víz sugárkémiai bomlása során (1) reaktív gyökök és molekuláris termékek keletkeznek. A bomlási folyamatokban elsősorban a hidroxilgyök ($\cdot\text{OH}$), a hidratált elektron (e_{aq}^-) és a hidrogénatom (H^\bullet) vesznek részt.



Megfelelő adalékanyagok (gyökfogók) hozzáadásával az egyes gyökök átalakíthatóak úgynevezett szekunder gyökökké és így könnyebben tanulmányozhatóak az egyedi gyökreakciók. Levegővel telített oldatokban, az oldott O_2 elreagálva a e_{aq}^- -nal és a H^\bullet -mal, perhidroxilgyök/szuperoxid-gyökanion pár ($\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$) keletkezik (2–3), így a fő reagáló ágens a $\cdot\text{OH}$ és a ($\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$) gyökpár. A ($\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$) gyökpár vizsgálatokor nátrium-formiátot adagolunk a mintához, és O_2 gázzal telítjük az oldatot (4–5). Oxigénmentesített közegben N_2 gázzal telítjük az oldatot, melyben a $\cdot\text{OH}$ és a e_{aq}^- a fő reakciópartnerek. Oxidáló körülmények között a $\cdot\text{OH}$ reakcióit tudjuk nyomon követni, mely során N_2O gázzal ($c(\text{N}_2\text{O}) = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) telítjük az oldatot. Mind a e_{aq}^- , mind a H^\bullet átalakítható $\cdot\text{OH}$ -ké (6–7). A e_{aq}^- reakcióinak tanulmányozására 0,2–1 mol dm^{-3} *tert*-butanol alkalmazunk adalékanyagként. E reakcióban a $\cdot\text{OH}$ átalakítható egy nem reaktív tulajdonságú gyökké (2,2-dimetil-2-hidroxietil gyök), mely a legtöbb szerves vegyülettel nem lép reakcióba (8).



¹² Getoff, N., 2002. Factors influencing the efficiency of radiation-induced degradation of water pollutants. *Radiat. Phys. Chem.* **65**, pp. 437–446.

3. Alkalmazott módszerek

A három vegyület (fenuron, monuron és diuron) bomlásakor a köztitermékek nyomonkövetésére impulzusradiolízis, a végtermékek tanulmányozására γ -radiolízis kísérleteket végeztünk. A kísérletekre szobahőmérsékleten került sor.

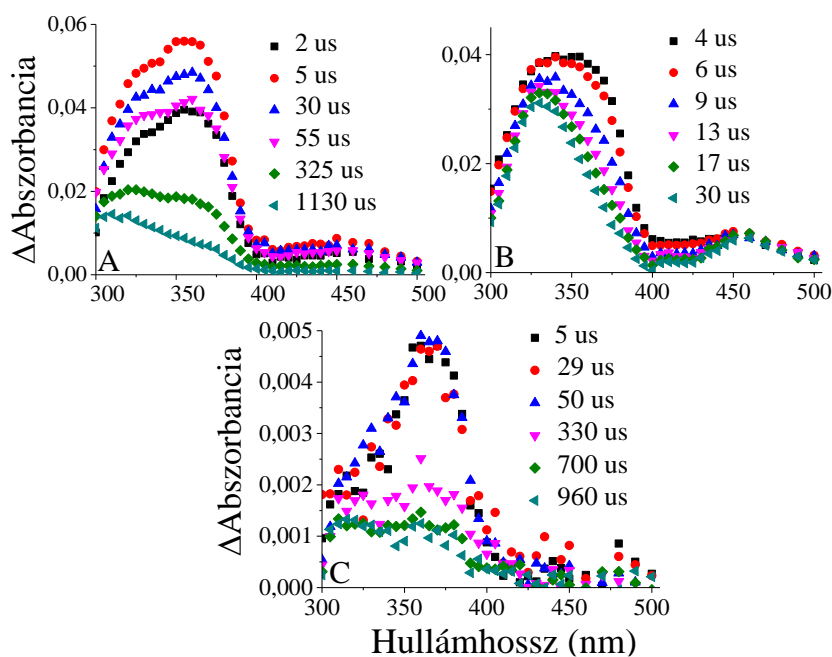
Az impulzusradiolízis során az MTA EK Sugárkémiai Laboratóriuma által üzemeltetett, 4 MeV energiájú, 800 ns impulzusidejű felgyorsított elektronok generálására alkalmas nagyfrekvenciás lineáris elektrongyorsító állt rendelkezésünkre. A célvegyületek $\cdot\text{OH}$ -kel és e_{aq}^- -nal lejátszódó reakcióit tanulmányoztuk. Vizsgáltuk az egyes reakciók során keletkező köztitermékek fényelnyelési színeket, valamint meghatároztuk a reakciókat jellemző másodrendű sebességi együtthatókat is.

A γ -radiolízis kísérleteket az Izotóp Intézet Kft. tulajdonában lévő, SLL-01 típusjelzésű, panoráma típusú Co^{60} γ -sugárforrással végeztük. A besugárzást követően a víz- és szennyvízanalitikában használatos összegző paraméterek segítségével vizsgáltuk a lebontás hatékonyságát. A végtermékek nyomonkövetésére UV-Vis spektrofotometriát alkalmaztunk, külön hangsúlyt fektetve az egyes gyökök szerepére a bomlási folyamatokban. Vizsgáltuk a kémiai oxigénigény (KOI), a teljes szerves széntartalom (TOC) és a teljes nitrogéntartalom (TN) változását a növekvő dózis függvényében. Monuron és diuron vegyületek esetén deklórozási folyamatokra irányuló méréseket is végeztünk különböző körülmények között, melyekben a szervesen kötött klórtartalom (AOX) és kloridion-tartalom változását mértük. Az AOX méréseket a Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Kar Környezetkémiai Kutatócsoportjának laboratóriumában végeztük el. A kiindulási vegyületek és keletkező termékek környezetre gyakorolt hatását *Vibrio fischeri* tesztorganizmus segítségével vizsgáltuk. A minták H_2O_2 -tartalmát Spectroquant[®] H_2O_2 -teszt segítségével határoztuk meg. A keletkező végtermékek elválasztása és azonosítása HPLC-MS/MS készülékkel történt, mely alapján a mechanizmus feltérképezése is lehetségessé vált az impulzusradiolízis eredményekkel kiegészítve.

4. Eredmények

A három célvegyület (fenuron, monuron és diuron) ionizáló sugárzás hatására lejátszódó reakcióit vizsgáltam híg vizes oldatokban. A lebontás hatékonyságát különböző összegparaméterek alapján hasonlítottam össze. A bomlási mechanizmus feltérképezése impulzusradiolízissel és folyadékkromatográfiás–tömegspektrometriás meghatározással történt (HPLC–MS/MS). Végül, összefüggést találtunk a radiolízis hatására keletkező H_2O_2 és a minták toxicitása között. A legtöbb kísérleti módszer alkalmazásakor levegővel telített oldatokat sugároztunk be, így valós körülmények között tudtuk tanulmányozni az ionizáló sugárzás hatását a tanulmányozott peszticidekre. Az egyedi gyökreakciókat is vizsgáltuk különböző körülmények között, ezáltal egy részletesebb képet kaptunk az egyes gyökök hozzájárulásáról a bomlási folyamatokban.

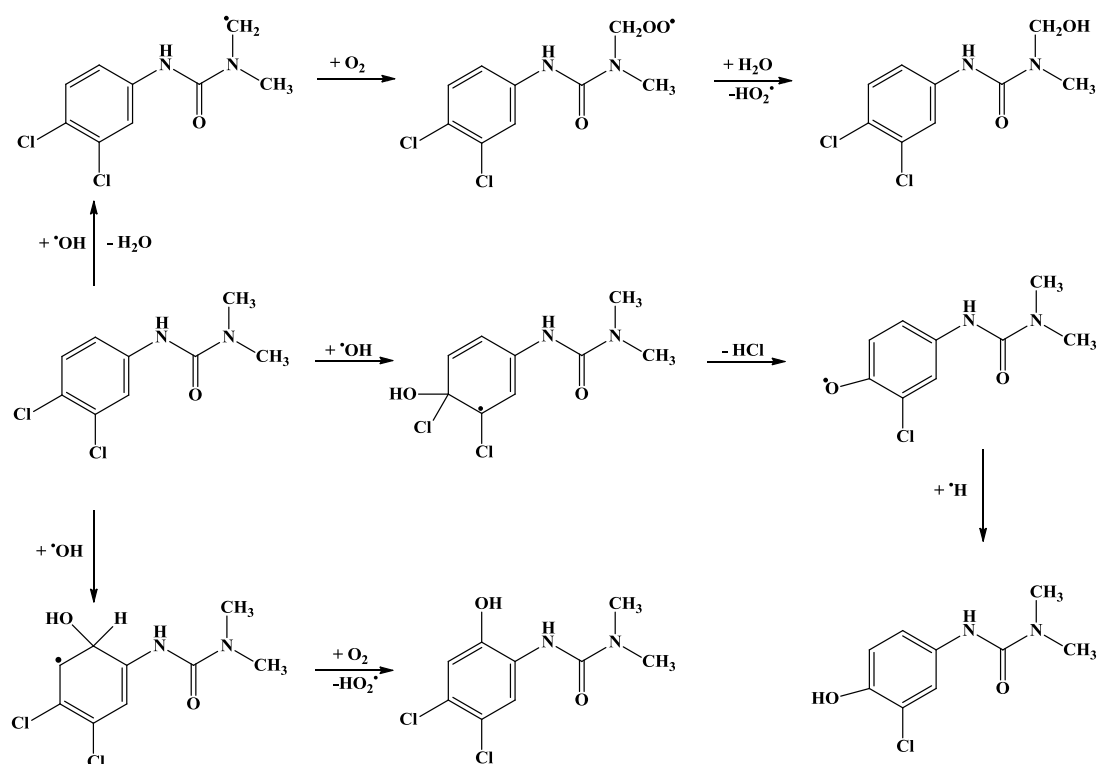
Az impulzusradiolízis vizsgálatok hasonló eredményeket mutattak mindhárom vegyületre vonatkozóan mind oxidáló, mind redukáló körülmények között, melyeket a diuron példáján szemléltetnek az 2. ábrán. Az ábra A és B részén oxidáló, míg a C részén redukáló körülmények között vizsgáltuk a keletkező átmeneti közttermékeket. Oxidáló körülmények között széles elnyelési sáv figyelhető meg 300 és 400 nm között, mely a hidroxil–ciklohexadienil típusú gyökök keletkezésére utal. E gyökök alapján feltételezhető, hogy a fő reakció típus a hidroxilezés.



2. ábra: Diuron reakcióinak átmeneti fényelnyelési színeképei (A) $\cdot\text{OH}$ -kel, (B) $\cdot\text{OH}$ -kel és $0,1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -val és (C) e_{aq}^- -nal; $c_0 = 0,1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; dózis/impulzus: 20 Gy.

A reakciósebességi együttható nagysága a klóratomok számával csökken: fenuron > monuron > diuron. A e_{aq}^- reakcióinak tanulmányozásakor a keletkező köztitermék szintén 300 és 400 nm között rendelkezik fényelnyeléssel, mely alapján ciklohexadienil típusú gyökök jelenlétére következtethetünk. A sebességi együtthatók alapján elmondható, hogy a nukleofil reakció sebességét jelentősen megnöveli az aromás gyűrűhöz kapcsolódó, elektronszívó klóratomok jelenléte.

Az eddigi eredmények arra utaltak, hogy a fő reakciótípus a hidroxilezés, melyben a célvegyületek hidroxilált származékai keletkeznek. E termékek kialakulását és eltűnését a spektrofotometriás és HPLC–MS/MS mérések is igazolták. A fényelnyelési szinképeken megjelenő új elnyelési sáv e termékek jelenlétére utalhat minden olyan közegben, ahol az oxidáló tulajdonságú $\cdot OH$ részt vesz reakciópartnerként. Továbbá, a hidroxileződés során egyaránt keletkeznek egyszeres és kétszeres hidroxilált termékek is mindhárom vegyület bomlása során. Az OH–csoport támadása alapján aromás OH–addíció és a karbamid oldallánc terminális CH_3 –csoportjának oxidációja is lejátszódhat. Klórozott vegyületek esetében a reduktív deklórozás is meghatározó folyamat. A vizsgált vegyületekre jellemző bomlási sémát a diuron példáján szemléltetem (3. ábra) az impulzusradiolízis és HPLC–MS/MS eredmények alapján.



3. ábra: Diuron kezdeti bomlásának sémája

A deklórozási folyamatok jellemzésére ezek mellett a felszabaduló kloridion (Cl^-)– és a szervesen kötött klór–tartalom változásának tanulmányozása is segítségünkre volt. Az eredmények azt mutatták, hogy a két folyamat párhuzamosan játszódik le. A Cl^- -k mennyiségére vonatkozó mérésekben a gyökreakciók hatását is tanulmányoztuk különböző körülmények között, melyekben a változás mértéke levegővel telített oldatokban volt a legintenzívebb ($0,15$ és $0,10 \mu\text{mol J}^{-1}$ diuronra és monuronra). A e_{aq}^- mint redukáló gyök is hozzájárulhat a deklórozási folyamatokhoz: a két elektronszívó klóratom jelenléte mintegy négyszeresére növeli a hozamot ($0,08 \mu\text{mol J}^{-1}$) a diuron tartalmú mintákban a monuron tartalmú mintákhoz ($0,02 \mu\text{mol J}^{-1}$) képest.

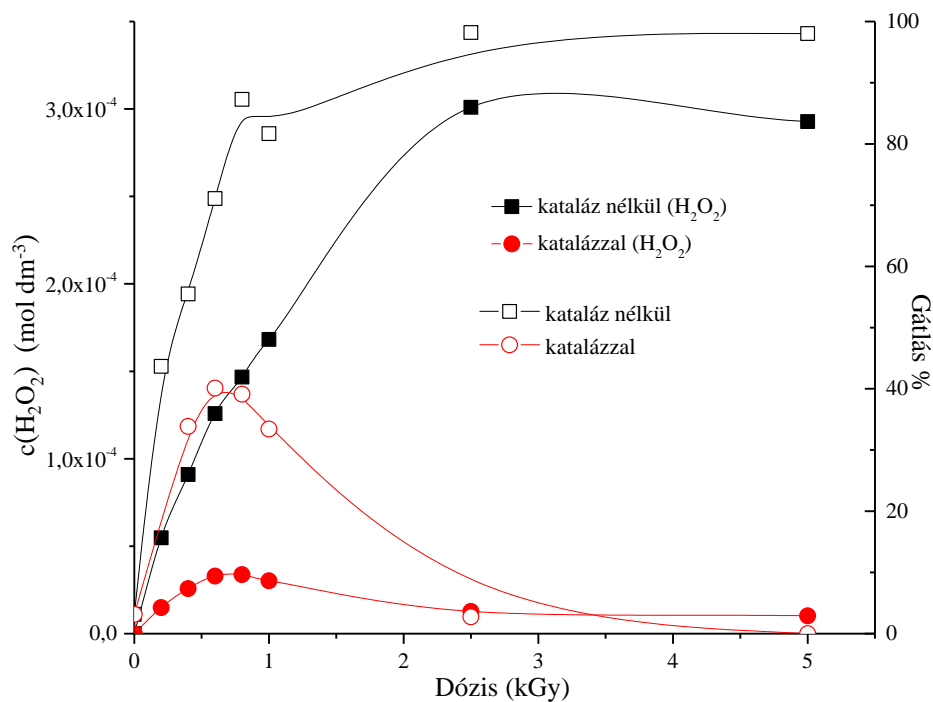
Az oxidáció és mineralizáció jellemzésére KOI és TOC méréseket végeztünk, melyek alapján meghatároztuk e két folyamat sebességét, valamint az oxidációs hatékonyságot is. Az oxidációs hatékonyság számszerűen fejezi ki az egyes minták oxidációjához szükséges oxigénmennyiség és a radiolízis során keletkező $\cdot\text{OH}$ mennyiségének arányát. Mind az oxidációs, mind a mineralizációs folyamatokban monoton csökkenés volt megfigyelhető a növekvő dózis függvényében. A klóratomok számának növekedésével párhuzamosan nőtt az oxidáció és a mineralizáció sebessége, valamint az oxidációs hatékonyság is. Tanulmányozva a KOI dóziszfüggését, 1 kGy vagy annál nagyobb dózis alkalmazásakor a csökkenés lineáristól eltérő viselkedést mutatott, mely a gyűrűfelynyitási reakciókat követően keletkező kis molekulatömegű szerves savak jelenlétére utal. E szerves savak oxidációja radiolízissel nehezebb feladatnak bizonyult. Összehasonlítva a KOI és TOC méréseket, az oxidáció során nagyobb mértékű csökkenésről beszélhetünk, hiszen az oxigén/szén arány megnő. Ezzel szemben a TOC tartalom alig változott a mineralizációs folyamatokban. A TOC–hoz hasonlóan a TN is alig változik, oxidált mintákban a nitrogén oldott formában van jelen.

1. táblázat: A vizsgált vegyületek oxidációját és mineralizációját jellemző paraméterek.

	Fenuron	Monuron	Diuron
$\Delta\text{KOI}/\text{dózis} \text{ (mg dm}^{-3} \text{ kGy}^{-1}\text{)}$	6	10	12
Oxidációs hatékonyság	0,7	1,1	1,3
$\Delta\text{TOC}/\text{dózis} \text{ (mg dm}^{-3} \text{ kGy}^{-1}\text{)}$	1,39	1,33	1,28

Összefüggést fedeztünk fel az egyes minták toxicitása, valamint a radiolízis hatására keletkező H_2O_2 –tartalom között. A kapott eredményeket a fenuron példáján szemléltetem (4. ábra). A radiolízis során keletkező H_2O_2 mennyisége monoton nő a dózis függvényében, a mért maximális koncentráció $\sim 3 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ volt, mely $\sim 2,5 \text{ kGy}$ dózisu besugárással érhető

el. Ekkora H_2O_2 koncentráció már önmagában akár 50 %-os gátlást idézhet elő a toxicitási vizsgálatokhoz használt *Vibrio fischeri* tesztorganizmusra. A toxicitási eredmények a kezelt mintákban 1 kGy hatására már közel 100 %-os gátlást eredményeztek, mely a keletkező végtermékek és a H_2O_2 következménye is lehet. Ennek megfelelően a bomlás során keletkező termékek környezetre gyakorolt hatásának tanulmányozása igen nehéz feladat: a H_2O_2 eltávolítása a toxicitási vizsgálatokat megelőzően fontos mintaelőkészítési lépés. Az eltávolításhoz kataláz oldatot használtunk, majd ezt követően is meghatároztuk a minták H_2O_2 -tartalmát és toxicitását. Az eredmények azt mutatták, hogy bár kataláz hozzáadását követően is maradt H_2O_2 a mintákban, gátló hatása azonban szinte elhanyagolható az ökotoxikológiai vizsgálatokban. Ennek megfelelően, a toxicitási vizsgálatokkor kizárólag a végtermékek toxikus hatását mérjük kataláz hozzáadását követően. Az eredmények azt mutatták, hogy a kiindulási vegyülethez képest toxikusabb termékek keletkeznek kis dózisok hatására; a dózis növelésével azonban a toxikus jelleg megszűnik.



4. ábra: A 0–5 kGy dózissal besugárzott, $0,1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú fenuron oldat elnyelt dózis– H_2O_2 koncentráció és elnyelt dózis–gátlás görbéi.

5. Tézisek

1. **A fenuron, monuron és diuron vizes oldatokban radiolízissel oldott O₂ jelenlétében bontható a legnagyobb sebességgel.** A víz radiolízisekor keletkező hidroxil gyökök reakcióiban szénen-centrált gyökök jönnek létre, melyek reagálnak a vízben oldott oxigénnel szerves peroxi gyököket képezve. A hidratált elektronok és hidrogén atomok az oldott O₂-nel perhidroxilgyök/szuperoxid gyökánion párt képeznek, ami szintén megnöveli az oxidáció sebességét és a bomlás hatékonyságát is. A deklórozás hozama is a levegővel telített oldatokban volt a legnagyobb. *(1., 2. és 3. közlemény)*
2. **A radiolízis során a szubsztrátum és a hidroxilgyök közötti reakció a domináns.** Az egyes reaktív gyökök vizsgálatakor a legnagyobb hozamot levegővel telített oldatokban mértük, a legnagyobb hozzájárulása a bomlási folyamatokhoz a hidroxilgyöknek volt. Ezt erősítik meg az azonosított reakciótermékek is. *(1., 2. és 3. közlemény)*
3. **A hidroxil gyökök reakcióiban első lépésként főként hidroxí-ciklohexadienil típusú gyökök keletkeznek.** Az átmeneti köztitermék fényelnyelési szinképeken a keletkező gyök fényelnyelési sávja 300 és 400 nm között jelent meg $\sim 3000\text{--}5000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ maximális abszorpciós együtthatóval, mely a hidroxí-ciklohexadienil típusú gyökre jellemző. *(1., 2. és 3. közlemény)*
4. **Az impulzusradiolízis eredmények alámásztották, hogy a hidratált elektron reakciói során a klóratomok jelenléte megnöveli a nukleofil reakció sebességét: monuron esetében kétszer, míg diuron vizsgálatakor tízszer nagyobb sebességi együtthatót mértünk a fenuronra kapott eredményhez képest.** A felszabaduló kloridionok mennyiségére vonatkozó eredmények is ezt erősítették meg: a számított hozam értéke mintegy négyszerese volt a diuron tartalmú mintákban a két klóratom erősebb elektronszívó hatásának köszönhetően, mint a monuron oldatokban. *(2. és 3. közlemény)*
5. **Megállapítottam, hogy a klórozott szubsztrátumok radiolízise során a klórtartalmuk csökkenése valamint a kloridionok keletkezése a levegővel telített**

oldatokban azonos sebességű, a klórtartalom teljes egészében kloridionként lesz jelen a reakció után. (2. és 3. közlemény)

- 6. Megállapítottam, hogy a radiolízis során keletkező H_2O_2 zavarja a toxicitási méréseket, ezért eltávolítását kataláz enzimmel végeztem, így a szubsztrátum átalakulásával kapott vegyületek toxicitását lehetett meghatározni. Ennek megfelelően, kis dózisok alkalmazásánál a kiindulási molekulánál toxikusabb termékek keletkeznek, nagyobb dózis hatására a minták toxikus jellege megszűnik. (1. közlemény)**

Tudományos közlemények jegyzéke és tudománymetriai mutatók

a) A doktori dolgozat alapjául szolgáló közlemények

1. Kovács, K., Mile, V., Csay, T., Takács, E., Wojnárovits, L., 2014. Hydroxyl radical–induced degradation of fenuron in pulse and gamma radiolysis: kinetics and product analysis. *Environmental Science and Pollution Research* **21**, pp. 12693–12700.
IF: 2,76 Hivatkozás: 5 (független 1)
2. Kovács, K., He, S., Mile, V., Csay, T., Takács, E., Wojnárovits, L., 2015. Ionizing radiation induced degradation of diuron in dilute aqueous solution. *Chemistry Central Journal* **9**, DOI:10.1186/s13065-015-0097-0.
IF: 2,552 Hivatkozás: 4 (független 1)
3. Kovács K., He, S., Mile, V., Földes, T., Pápai, I., Takács, E., Wojnárovits, L., 2016. Ionizing radiation induced degradation of monuron in dilute aqueous solution. *Radiation Physics and Chemistry* **124**, pp. 191–197.
IF: 1,207 Hivatkozás: 2

b) Egyéb közlemények

4. Illés, E., Tegze, A., Kovács, K., Sági, Gy., Papp, Z., Takács, E., Wojnárovits, L., 2017. Hydrogen peroxide formation during radiolysis of aerated aqueous solutions of organic molecules. *Radiation Physics and Chemistry* **134**, pp. 8–13.
IF: 1,207 Hivatkozás: 0
5. Sági, Gy., Kovács, K., Bezsenyi, A., Csay, T., Takács, E., Wojnárovits, L., 2016. Enhancing the biological degradability of sulfamethoxazole by ionizing radiation treatment in aqueous solution. *Radiation Physics and Chemistry* **124**, pp. 179–183.
IF: 1,207 Hivatkozás: 3 (független 3)
6. Mile, V., Harsányi, I., Kovács, K., Földes, T., Takács, E., Wojnárovits, L., 2017. Hydroxyl radical induced transformation of phenylurea herbicides: A theoretical study. *Radiation Physics and Chemistry* **132**, pp. 16–21.
IF: 1,207 Hivatkozás: 0
7. Alapi, T., Simon, G., Veréb, G., Kovács, K., Arany, E., Schrantz, K., Dombi, A., Hernádi, K., 2015. Toxicology aspects of the decomposition of diuron by advanced oxidation processes. *Hungarian Journal of Industry and Chemistry* **43 (1)**, pp. 25–32.
IF: 0 Hivatkozás: 0

8. Alapi, T., Simon, G., Kovács K., 2015. Endokrin hatású fenil-urea peszticidek eltávolítása kiegészítő víztisztítási módszerekkel. *Magyar Kémikusok Lapja* **70**:(10) 314–318.

IF: 0

Hivatkozás: 0

9. Kovács, K., Farkas, J., Veréb, G., Arany, E., Simon, G., Schrantz, K., Dombi, A., Hernádi, K., Alapi, T., 2016. Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of phenylurea herbicides. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* **51** (4), pp. 205–214.

IF: 1,57

Hivatkozás: 2 (független 1)

c) Konferenciakiadványok

10. Sági Gy., Kovács K., Bezsenyi A., Csay T., Takács E., Wojnárovits L., 2015. Enhancing the biological degradability of sulfamethoxazol by ionizing radiation treatment in aqueous solution. *In: Szentmiklósi László (szerk.), Őszi Radiokémiai Napok 2015. Konferencia helye, ideje: Balatonszárszó, Magyarország, 2015.10.19–2015.10.21. Budapest: Magyar Kémikusok Egyesülete (MKE), pp. 47–52. ISBN:978-963-9970-59-5*
11. Kovács K., Takács E., Wojnárovits L., 2014. Fenilkarbamid herbicidek lebontása vizes oldatban nagyenergiájú sugárzással. *In: Szentmiklósi L (szerk.), Őszi Radiokémiai Napok. Konferencia helye, ideje: Balatonszárszó, Magyarország, 2014.10.13–2014.10.15. Budapest: Magyar Kémikusok Egyesülete (MKE), pp. 44–48. (ISBN:978-963-9970-50-2)*
12. Kovács K., Mile V., Takács E., Wojnárovits L., 2013. Fenuron lebontása vizes oldatban nagyenergiájú sugárzással. *In: Szentmiklosi L (szerk.), XIX. Őszi Radiokémiai Napok. Konferencia helye, ideje: Eger, Magyarország, 2013.10.16–2013.10.18. Budapest: Magyar Kémikusok Egyesülete (MKE), pp. 91–95. (ISBN:978-963-9970-42-7)*
13. Kovács K., Alapi T., Dombi A., 2012. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások fenilurea peszticidek vizes oldatainak kezelése során. *In: Endrődi Balázs (szerk.), XXXV. Kémiai Előadói Napok. Konferencia helye, ideje: Szeged, Magyarország, 2012.10.29–2012.10.31. Szeged: JATEPress Kiadó, pp. 176–180. (ISBN:978-963-315-099-3)*

14. Arany E., Kovács K., Méreg A., Alapi T., Farkas J., Dombi A., 2012. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások alkalmazása peszticid tartalmú vizek utókezelésére. In: Jurecska L, Kiss Á (szerk.), Környezettudományi Doktori Iskolák Konferenciája 2012. Konferencia helye, ideje: Budapest, Magyarország, 2012.08.30-2012.08.31. Budapest: Eötvös Loránd Tudományegyetem, 2012. pp. 184–191. (ISBN:[978-963-284-242-4](#))

Összesített impakt faktor: 11,387

Hivatkozások száma: 16 (független 6)