
ŐSZI RADIOKÉMIAI NAPOK 2015

Balatonszárszó, 2015. október 19 – 21.

**A konferencia
programja és előadás kivonatai**

Őszi Radiokémiai Napok 2015

Balatonszárszó, 2015. október 19 – 21.

A konferencia szervezői:



az MTA Radiokémiai Tudományos Bizottság és munkabizottságai
(URL: http://mta.hu/vii_osztaly_cikkei/radiokemiai-bizottsag-120191)

és



a Magyar Kémikusok Egyesülete Radioanalitikai Szakcsoportja
(URL: <http://www.mke.org.hu>)

A kiadványt szerkesztette:

Szentmiklósi László

az MTA Radiokémiai Tudományos Bizottságának titkára

E-mail: szentmiklosi.laszlo@energia.mta.hu

Tördelés:

Kovácsné Tóth Zita

ISBN 978-963-9970-59-5

TARTALOMJEGYZÉK

	Oldal
Regisztráció, szállás, étkezés és közlekedés	4
A konferencia programja	7
A konferencia előadás kivonatai - hétfő	12
„Vértes Attila Ifjúsági Nívódíj” - pályázatok	38
A konferencia előadás kivonatai - kedd	92
A konferencia előadás kivonatai - szerda	105

Regisztráció

SDG Családi Hotel és Konferencia Központ
(8624 Balatonszárszó, Csárda utca 39-41)
2015. október 19., hétfő, 11:30 – 14:00

Szállás és étkezés

SDG Családi Hotel és Konferencia Központ
(8624 Balatonszárszó, Csárda utca 39-41)

2015. október 19., hétfő

Ebéd:	11:30 – 12:30
Vacsora:	19:30 –

2015. október 20., kedd

Reggeli:	07:30 – 08:30
Ebéd:	11:45 – 13:15
Bankett:	19:30 –

2015. október 21., szerda

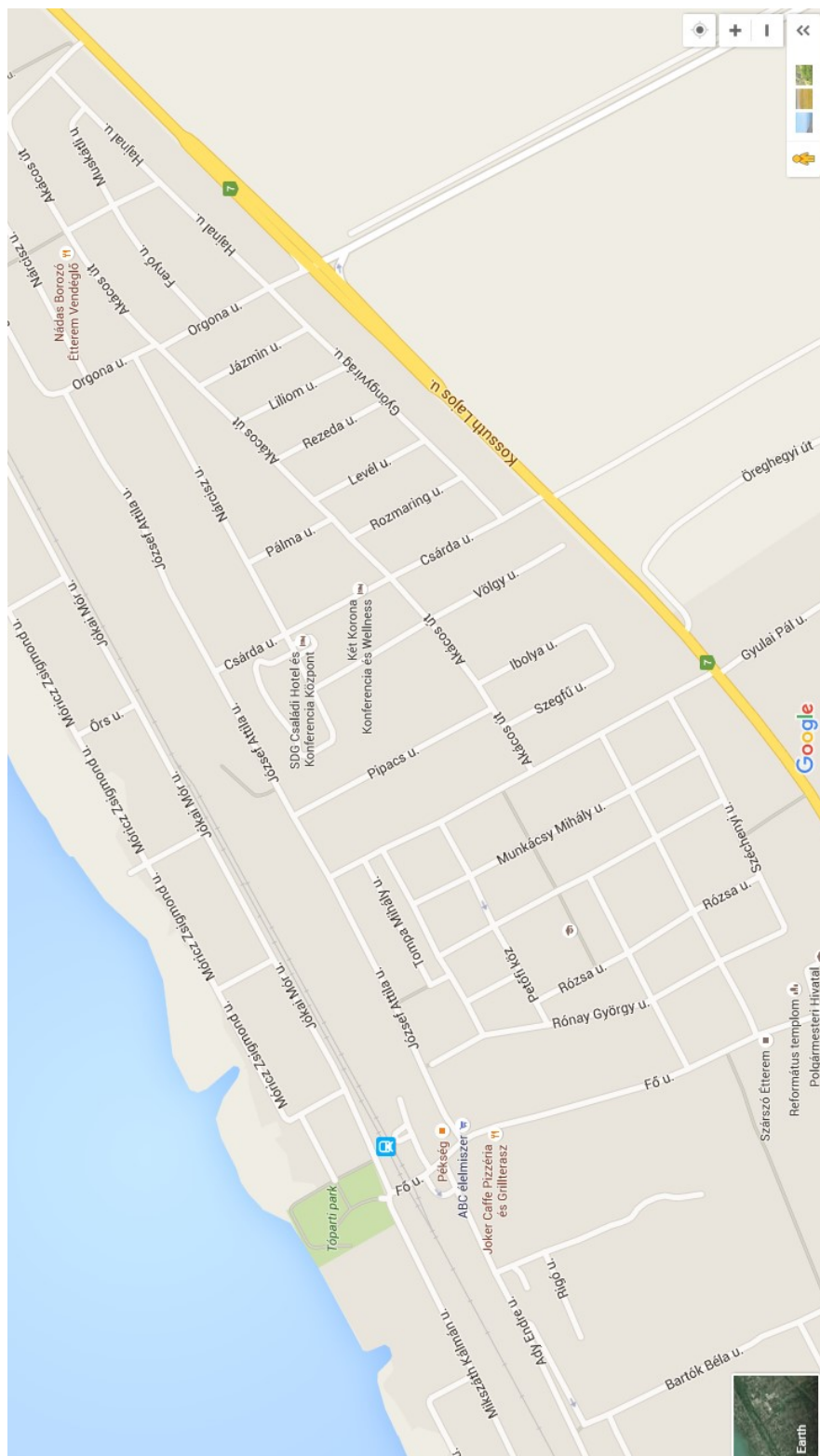
Reggeli:	07:30 – 08:30
Ebéd:	12:45 –

Közlekedés

vonattal: <http://elvira.mavinformatika.hu/>

személygépkocsival: az M7-es úton, balatonszárszói kijáratnál kell lehajtani

Térkép



A konferencia

PROGRAMJA

2015. OKTÓBER 19, HÉTFŐ

11:30 12:30 Regisztráció, ebéd

12:30 12:40 Őszi Radiokémiai Napok 2015 a Sugárvédelem jegyében
megnyitó: Homonnay Zoltán (MTA RKTB), Osváth Szabolcs (MKE)

I. szekció Solymosi József 70 éves 1. szekció Elnök: Fehér István

12:40 13:00 Solymosi József: HETVEN FELÉ - HAZAFELÉ

13:00 13:20 Zagyvai Péter, Csurgai József, Gujgiczner Árpád, Plachtovics György, Zsille Ottó, Pintér István, Bäumlér Ede, Sarkadi András, Erdős Kálmán: SUGÁRVÉDELMI MÉRÉSI ELJÁRÁSOK FEJLESZTÉSE A BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM FIZIKAI KÉMIA TANSZÉK RADIOKÉMIAI LABORATÓRIUMÁBAN

13:20 13:40 Petrányi János, Zagyvai Péter, Csurgai József, Gujgiczner Árpád, Plachtovics György, Zsille Ottó, Pintér István, Bäumlér Ede, Sarkadi András, Erdős Kálmán: INTELLIGENS SUGÁRVÉDELMI MŰSZEREK FEJLESZTÉSE A BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM, HM HADITECHNIKAI INTÉZET ÉS A GAMMA MŰSZAKI ZRT. EGYÜTTMŰKÖDÉSÉBEN

13:40 14:00 szünet

II. szekció Solymosi József 70 éves 2. szekció Elnök: Rónaky József

14:00 14:20 Rónaky József, Bujtás Tibor: SOLYMOSI JÓZSEF TUDOMÁNYOS TEVÉKENYSÉGE

14:20 14:40 Bujtás Tibor, Nényei Árpád, Ranga Tibor, Végh Gábor, Manga László, Gimesi Ottó, Zsille Ottó, Vincze Árpád, Csurgai József, Pintér István, Nagy Gábor, Üveges István, Gresits Iván: A SOMOS KFT. RÉSZVÉTELE A PAKSI ATOMERŐMŰ SUGÁR- ÉS KÖRNYEZETVÉDELMI TEVÉKENYSÉGÉBEN

14:40 15:00 Eigemann Gábor, Gimesi Ottó, Zsille Ottó, Vincze Árpád, Csurgai József, Pintér István, Nagy Gábor, Üveges István, Solymosi Máté, Nagy Károly: A SOMOS KFT. TEVÉKENYSÉGE A PAKSI ATOMERŐMŰ LÉGNEMŰ KIBOCSÁTÁSOK TECHNOLÓGIAI SZŰRŐRENDSZEREI HATÁSFOKÁNAK MINŐSÍTÉSÉBEN

15:00 15:20 Pátzay György, Kátai-Urbán Lajos, Dobor József, Grósz Zoltán: SOLYMOSI JÓZSEF AZ IPARBIZTONSÁG EGYETEMI OKTATÁSÁNAK A MEGALKOTÓJA

15:20 15:40 kávészünet

III.szekció Solymosi József 70 éves 3. szekció Elnök: Bujtás Tibor

- 15:40 16:00** Rónaky József: A HAZAI SUGÁRVÉDELMI, BIZTOSÍTÉKI, NUKLEÁRIS BIZTONSÁGI, ÉS NUKLEÁRIS VESZÉLYHELYZETI FELKÉSZÜLÉSI JOGKÖRÖK EGYESÍTÉSE
- 16:00 16:20** Petőfi Gábor: RADIOAKTÍV ANYAGGAL ELKÖVETETT SZÁNDÉKOS KÁROKOZÁS HATÁSAINAK VIZSGÁLATA, KÖVETKEZMÉNYEINEK ELHÁRÍTÁSÁRA VALÓ FELKÉSZÜLÉS
- 16:20 16:40** Horváth Kristóf: FORRÁSTAG MEGHATÁROZÁSA A KIBOCSÁTÁST MEGELŐZŐEN REAKTORBALESETEK ESETÉN
- 16:40 17:00** Vincze Árpád, Pintér István, Borszuk Veronika: SOLYMOSI JÓZSEF A SOMOS ALAPÍTVÁNY, A SOMOS KFT. ÉS A KATONAI MŰSZAKI PHD KÉPZÉS ALAPÍTÓJA
- 17:00 17:20** **szünet, fogadás a Somos kft. szponzorálásában**

IV.szekció Elnök: Környei József

- 17:20 17:40** Molnár Mihály, Major István, Janovics Róbert, Kurucz Júlia, Veres Mihály: ÜZEMANYAGOK BIOGÉN TARTALMÁNAK DIREKT MÉRÉSÉRE AMS C-14 MÓDSZERREL
- 17:40 18:00** Jószai István, Jakabné Bálint Enikő Hajnalka, Mikecz Pál: RADIOAKTÍV NYOMJELZÉS [¹¹C]CO₂ FELHASZNÁLÁSÁVAL
- 18:00 18:15** **szünet**
- 18:15 19:30** AZ MTA RADIOKÉMIAI TUDOMÁNYOS BIZOTTSÁG NYÍLT ÜLÉSE

19:30 - Vacsora

2015. OKTÓBER 20, KEDD

- 8:30 8:40** A Vértess Attila Ifjúsági Nívódíjért folyó verseny megnyitása
Homonnay Zoltán, Kovács Krisztina, Vértess Attiláné (Vértess Attila Alapítvány)

V.szekció elnök: Baranyai Lajos

Vértess Attila Ifjúsági Nívódíjért versenyzők

- 8:40 9:00** Varga Tamás, Janovics Róbert, Molnár Mihály: A TRIKLÓR-ETILÉN BAKTERIÁLIS LEBONTÁSÁNAK VIZSGÁLATA C-14 NYOMJELZÉSES MÓDSZERREL

-
- 9:00 9:20** Sági Gyuri, Kovács Krisztina, Bezsenyi Anikó, Csay Tamás, Takács Erzsébet, Wojnárovits László: SZULFAMETOXAZOL BIOLÓGIAI BONTATHATÓSÁGÁNAK NÖVELÉSE IONIZÁLÓ SUGÁRZÁSSAL
- 9:20 9:40** Fekete Tamás, Takács Erzsébet, Wojnárovits László, Borsa Judit: KARBOXIMETIL-CELLULÓZ/AKRILSAV ALAPÚ SZUPERABSZORBENSEK ELŐÁLLÍTÁSA NAGYENERGIÁJÚ SUGÁRZÁSSAL
- 9:40 10:00** Simon Hedvig, Begy Robert-Csaba: ANTROPIKUS HATÁSOK KÜLÖNBÖZŐ FÖLDRAJZI EGYSÉGEKBEN ELHELYEZKEDŐ TAVAK ÜLEDÉKESEDÉSI FOLYAMATAIRA

10:00 10:20 kávészünet

VI.szekció elnök: Takács Erzsébet

Vértess Attila Ifjúsági Nívódíjért versenyzők

- 10:20 10:40** Oláh Zita, Dóczi Rita, Szűcs Zoltán: ^{77}As IZOTÓP ELVÁLASZTÁSA $^{77}\text{GeO}_2$ TARGETBŐL KÖRNYEZETVÉDELMI ÉS ORVOS BIOLÓGIAI ALKALMAZÁSOKHOZ
- 10:40 11:00** Kovács Eszter Mária, M. Nagy Noémi, Kónya József, Kuzmann Ernő, Homonnay Zoltán, L. Herojit Singh, Vijayendra Garg: LANTANOIDA-BENTONITOK IONCSERÉS ELŐÁLLÍTÁSA KALCIUM-BENTONITBÓL
- 11:00 11:20** Szűcs Péter, Petrányi János, Nemes Zoltán, Nagy Noémi, Kónya József: DIFFÚZIÓS VIZSGÁLATOK BETONMINTÁKBAN β/γ SZENDVICSEDETEKTOR SEGÍTSÉGÉVEL
- 11:20 11:40** Maróti Boglárka, Szentmihályi László, Belgya Tamás: KIS ENERGIÁS GERMANIUM DETEKTOR HASZNÁLATA FÉMES MINTÁK ANALÍZISÉBEN
- 11:40 12:00** Dénes Noémi, Kertész István: „CLICK” REAKCIÓ FELHASZNÁLÁSÁNAK LEHETŐSÉGE MCH-1 SZELEKTÍV PEPTID-SZÁRMAZÉKOK NYOMJELZÉSÉRE

12:00 13:30 Szavazás, Ebédszünet

VII.szekció elnök: Zagyvai Péter

- 13:30 14:00** Vincze Árpád: A SUGÁRVÉDELMI HATÓSÁGI RENDSZER ÁTALAKULÁSA
- 14:00 14:30** Macsuga Géza, Vincze Árpád: A NUKLEÁRIS BIZTONSÁG ÉS BALESET-ELHÁRÍTÁS AKTUÁLIS KÉRDÉSEI
- 14:30 14:50** Földi Anikó, Lajos Máté: NORM ANYAGOK KITERMELÉSE, GYÁRTÁSA ÉS FELHASZNÁLÁSA, A NEMZETKÖZI ÉS A MAGYARORSZÁGI JOGI SZABÁLYOZÁS AKTUÁLIS KÉRDÉSEI.

14:50 15:10 kávészünet

VIII.szekció elnök: Kuzmann Ernő

15:10 15:30 Lázár Károly, Lázár István, Szilágyi Anett, Sáfrán György, Stichleutner Sándor: VAS-OXIDHIDROXID GÉLEK KELETKEZÉSÉNEK FÁZISAI SZERVES OLDÓSZEREKBE

15:30 15:50 Kovács Krisztina, Fodor Ferenc, Solti Ádám: VAS(II)-ASZKORBÁTTAL ELLÁTOTT NÖVÉNYI GYÖKEREK VIZSGÁLATA MÖSSBAUER-SPEKTROSKÓPIÁVAL

15:50 16:10 Kocsonya András, Kairine Monalisa: KIMUTATÁSI HATÁR JAVÍTÁSA TABLETTA PRÉSELEÉSÉVEL PORSZERŰ MINTÁK GAMMA-SPEKTROMETRIAI MÉRÉSÉNÉL

16:10 16:30 Szentmiklósi László, Kis Zoltán, Belgya Tamás, Kasztovszky Zsolt, Párkányi Dénes, Maróti Boglárka: MEGÚJULT ELEMENALITIKAI ÉS KÉPALKOTÓ BERENDEZÉSEK A BUDAPESTI NEUTRON CENTRUMBAN

16:30 16:50 szünet

IX.szekció Schiller Róbert 80 éves szekció, elnök: Homonnay Zoltán

16:50 17:30 Horváth Ákos, Nagy Norbert, Schiller Róbert: RÖNTGEN EGYIK ELSŐ KÉRDÉSÉTŐL EGY MAI ELEKTROKÉMIAI PROBLÉMÁIG

17:30 17:45 Wojnárovits László: SCHILLER RÓBERT MÉLTATÁSA

17:45 18:00 Horváth Ákos: SCHILLER RÓBERT MÉLTATÁSA

18:00 18:15 szünet

18:15 a Vértess Attila nívódíj szavazatok összeszámolása, a bírálóbizottság ülése

19:30 - Bankett és a konferencia Előadói Nívódíjának kihirdetése

2015. OKTÓBER 21, SZERDA

X.szekció Elnök: Nagy Noémi

9:00 9:20 Osváth Szabolcs, Rell Péter, Szabó Gyula: KÍSÉRLETEK A KOBALT(II)-HUMINSÁV KOMPLEX STABILITÁSI ÁLLANDÓJÁNAK MEGHATÁROZÁSÁRA

9:20 9:40 Osváth Szabolcs, Molnár Zsuzsa, Groska Judit, Vajda Nóra: ^{125}Sb MEGHATÁROZÁSA ATOMERŐMŰI HULLADÉKOKBAN

9:40 10:00 Brezovesik Károly, Szűcs Zoltán: ^{55}Co KINYERÉSE ^{nat}Ni CÉLTÁRGYBÓL ^{64}Cu MELLŐL

10:00 10:20 Zagyvai Márton, Vajda Nóra, Groska Judit, Szeredy Patrícia, Zsuzsa Molnár, Bokori Edit: ²⁴¹Am ELVÁLASZTÁSA VIZELETBŐL DGA-GYANTÁVAL VÉGZETT EXTRAKCIÓS KROMATOGRÁFIA SEGÍTSÉGÉVEL

10:20 10:40 kávészünet

XI.szekció Kanyár Béla emlékére, elnök: Wojnárovits László

10:40 11:00 Taba Gabriella: KANYÁR BÉLA MUNKÁSSÁGA A SEMMELWEIS EGYETEMEN

11:00 11:20 Somlai János: KANYÁR BÉLA MUNKÁSSÁGA A PANNON EGYETEMEN

11:20 11:40 szünet

XII.szekció elnök: Szentmiklósi László

11:40 12:00 Taba Gabriella, Kári Béla, Garai Ildikó, Szűcs Éva, Árva Ferenc, Máthé Domokos: ALFATERÁPIÁS KÉSZÍTMÉNYEK MANIPULÁLÁSA ÉS AZ IN VIVO MŰVELETEK TERVEZÉSE SUGÁRVÉDELMI SZEMPONTBÓL

12:00 12:20 Kertész István, Máté Gábor, Enyedi Kata Nóra, Mező Gábor, Trencsényi György: CIKLIKUS, ⁶⁸Ga-JELZETT NGR PEPTIDEK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS FELHASZNÁLÁSA

12:20 12:40 Környei József, Szemenyei Erzsébet, Antalffy Mária, Baranyai Lajos: ÉRTÉKEKELÉS A +3 OXIDÁCIÓFOKÚ FÉMEK NÖVEKVŐ JELENTŐSÉGÉRŐL AZ ORVOSI IZOTÓPALKALMAZÁSBAN

12:40 12:50 A konferencia zárszava: Vincze Árpád

12:50 - Ebéd, hazautazás

A konferencia

ELŐADÁS KIVONATAI

**2015. október 19.,
hétfő**

**SUGÁRVÉDELMI MÉRÉSI ELJÁRÁSOK FEJLESZTÉSE A
BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM FIZIKAI KÉMIA TANSZÉK
RADIOKÉMIAI LABORATÓRIUMÁBAN
DEVELOPMENT OF MEASUREMENT PROCEDURES APPLIED FOR
RADIATION PROTECTION ISSUES AT THE RADIOCHEMICAL
LABORATORY OF THE DEPARTMENT OF PHYSICAL CHEMISTRY
OF THE BUDAPEST TECHNICAL UNIVERSITY**

Zagyvai Péter¹, Csurgai József², Gujgiczler Árpád³, Plachtovics György³, Zsille Ottó⁴, Pintér István⁴, Baumler Ede⁵, Sarkadi András⁵, Erdős Kálmán⁵

¹*MTA EK, 1525 Budapest 114., Pf. 49.*

²*Nemzeti Közzolgálati Egyetem, 1101 Budapest, Hungária krt. 9-11*

³*GuBo Kft., 1112 Bp. Beregszász út 62/b.*

⁴*Somos Kft., 1118 Budapest, Sasadi út 70.*

⁵*Gamma Műszaki Zrt, 1097 Budapest, Illatos u. 9*

Absztrakt

Előadásunkban a Budapesti Műszaki Egyetem (ma Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem) Alkalmazott Kémia, majd Fizikai Kémia Tanszék Radiokémiai Laboratóriumában a Honvédelmi Minisztérium Haditechnikai Intézetével és a Gamma Művek vállalattal (jogutód: Gamma Műszaki Zrt.) együttműködve kidolgozott sugárvédelmi mérési eljárásokat mutatjuk be röviden. A Radiokémiai laboratóriumot 1983-1997 között Solymosi József vezette. Irányításával a kutatócsoport új mérési és számítási eljárásokat fejlesztett ki a maghasadás radioaktív (hasadási) termékeinek kormeghatározására, valamint az ismeretlen összetételű (eredetű), többkomponensű radioaktív anyagoktól származó elnyelt dózis folyamatos értékelésére és prognosztizálására. Egyedi mérési eljárást fejlesztettek ki a béta-sugárzó radionuklidoktól származó felületi szennyezettség és (térfogati) radioaktív koncentráció egyszerű, gyors meghatározására. Hatékony eljárást fejlesztettek ki az intenzív gamma-háttérsugárzásban történő béta-sugárzás mérése során a jel/zaj viszony javítására energiakompensációs módszerrel.

Abstract

Measurement procedures applied for radiation protection issues will be presented which were elaborated at the Radiochemical Laboratory of the Department of Physical Chemistry (formerly: Department of Applied Chemistry) of the Budapest Technical University (now: Budapest University of Technology and Economics) in cooperation with the Institute of Military Technology of the Ministry of Defence of Hungary and the Gamma Technical Corporation, Budapest. József Solymosi was the head of the Radiochemical Laboratory between 1983-1997. Under his direction his research team developed several measurement and data evaluation procedures for age determination of mixtures of nuclear fission products as well as for the continuous evaluation and prediction of absorbed dose from mixtures of radionuclides of unknown composition and origin. A unique measurement procedure was devised for the rapid and simple determination of surface and volume concentration originating from beta emitting radionuclides. An effective procedure was elaborated for improving signal-to-noise ratio in the measurement of beta intensity in high gamma background by means of an energy compensation method.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Solymosi J: A fiatal korú hasadási termékek néhány dozimetrikus jellemzőjének vizsgálata, Disszertáció/Egyetemi doktor (1974)

-
- [2] J Solymosi, P Zagyvai, M Vodicska, L Gy Nagy, E Bäumlér: Simple procedures for determining the age of fission products, *Periodica Polytechnica: Electrical Engineering* 28: pp. 169-192. (1984)
- [3] Solymosi J, Bäumlér E, Nagy L Gy, Zagyvai P, Gresits I, Gujgiczer Á, Dorogi L, Takács M, Vajda N, Vodicska M: Eljárás és berendezés ismeretlen összetételű és/vagy több komponensű, főként hasadási termékekkel kontaminált terepszakaszok sugárszintjének légi felderítésére Magyar Szabadalom Lajstromszám: 201 161 (1990)
- [4] Solymosi J, Bäumlér E, Nagy L Gy, Gresits I, Gujgiczer Á, Sarkadi A, Kőrösi S, Dorogi L, Vodicska M: Eljárás és berendezés béta-sugárzó izotópo(ka)t tartalmazó minta aktivitásának mérésére nagy intenzitású gamma-sugárzási háttérben Magyar Szabadalom 200 001 (1990)
- [5] J Solymosi, P Zagyvai, L Gy Nagy: Dosimetric measurement of the disintegration rate of fission products *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry - Articles* 162:(1) pp. 187-198. (1992)
- [6] Solymosi J: Nukleáris környezetellenőrző mérőrendszerek: Alkotások leírása 20 p. (1992) Disszertáció/MTA Doktora
- [7] P Ormai, A Fritz, E Hertelendi, Z Szűcs, I Gresits, J Solymosi, N Vajda, Zs Molnár, P Zagyvai: Inventory determination of low- and intermediate level radioactive waste of Paks NPP origin, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 211:(2) pp. 443-451. (1996)
- [8] Solymosi J, Zagyvai P, Nagy L Gy: Determination of the radioactive bulk and surface concentration by beta detection I. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 209:(1) pp. 3-14. (1996)
- [9] Solymosi J, Zagyvai P, Nagy L Gy: Determination of the radioactive bulk and surface concentration by beta detection II. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 209:(1) pp. 15-26. (1996)
- [10] Solymosi J, Zagyvai P, Nagy L Gy: Determination of the radioactive bulk and surface concentration by beta detection III. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 209:(1) pp. 27-39. (1996)
- [11] Solymosi J: Vegyi és Környezetbiztonsági Tanszék kutatásai a haderő fejlesztés érdekében Tudomány Napja 2002 Konferencia, ZMNE, Budapest., Bemutatkoznak a Zrínyi Miklós Nemzetvédelmi Egyetem Vezetés- és szervezéstudományi Kar tanszékei, a tanszékek tudományos kutatásai, november 20., (2002)
- [12] Pintér I: A járműfedélzeti sugárszintmérés elvei és gyakorlati megvalósításuk harctevékenység illetve nukleáris baleset-elhárítás során, Doktori (PhD) értekezés, ZMNE 2002. Link: <http://ludita.uni-nke.hu/reposztorium/bitstream/handle/11410/9866/Teljes%20sz%C3%B6veg!?sequence=1&isAllowed=y> (letöltve: 2015.09.10.)
- [13] J Solymosi, E Bäumlér, A Sarkadi, Á Gujgiczer, I Pintér, Á Vincze: Wide range universal radiation measuring instrument *Academic and Applied Research in Military Science* 1:(1) pp. 133-144. (2002)
- [14] J Csurgai: Nukleárisbaleset-elhárítás és vegyi katasztrófák összefüggésrendszerének tudományos vizsgálata: doktori (PhD) értekezés, Doktori (PhD) értekezés, ZMNE 2003. Link: <http://ludita.uni-nke.hu/reposztorium/handle/11410/9508> (2015.09.10.)
- [15] J Csurgai, Á Vincze, J Solymosi, P Zagyvai: Application of an iterative method for dose prognosis of fission products with unknown composition, *Academic and Applied Research in Military Science* 2:(1) pp. 59-64. (2003)
- [16] Erdős J, Pintér I, Solymosi J: Magyar ABV védelmi technikai almanach Budapest: Zrínyi Miklós Nemzetvédelmi Egyetem, 2003. 285 p.
-

INTELLIGENS SUGÁRVÉDELMI MŰSZEREK FEJLESZTÉSE A BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM, HM HADITECHNIKAI INTÉZET ÉS A GAMMA MŰSZAKI ZRT. EGYÜTTMŰKÖDÉSÉBEN

DEVELOPMENT OF INTELLIGENT RADIATION MONITORING INSTRUMENTS IN COOPERATION WITH BME, HTI AND GAMMA TECHNICAL CORPORATION

Petrányi János¹, Zagyvai Péter², Csurgai József³, Gujgiczer Árpád⁴, Plachtovics György⁴,
Zsille Ottó⁵, Pintér István⁵, Baumler Ede¹, Sarkadi András¹, Erdős Kálmán¹

¹Gamma Műszaki Zrt, 1097 Budapest, Illatos u. 9

²MTA EK, 1525 Budapest 114., Pf. 49.

³Nemzeti Közszolgálati Egyetem, 1101 Budapest, Hungária krt. 9-11

⁴GuBo Kft., 1112 Bp. Beregszász út 62/b.

⁵Somos Kft., 1118 Budapest, Sasadi út 70.

Absztrakt

A Budapesti Műszaki Egyetem Vegyészmérnöki Kar, Fizikai Kémia Tanszék Radiokémiai laboratóriuma, a Honvédelmi Minisztérium Haditechnikai Intézete és a Gamma Művek együttműködésében kifejlesztett mérési eljárások alapján gyártott mérőrendszerek képezték az intelligens sugárvédelmi műszerek első hazai generációját. Közös fejlesztések eredményeként jött létre több sugárvédelmi mérőműszer és rendszer Pl.: SVJ-1, SVJ-2 sugárveszély fokozatjelző, SZÉM-1 sugárszennyezettség- és életkormérő műszer, IH-90 sugárszint- és szennyezettség-mérő műszer, IH-32 automata járműfedélzeti sugárszintmérő műszer, IH-95 sugárszint- és szennyezettség-mérő műszer, légi ABV felderítő rendszerek, BNS-298 DECO felületi bétaszennyezettség-távadó intenzív gamma-háttérben történő mérésekre.

Abstract

Measuring systems based on the measurement procedures developed under the cooperation of Radiochemistry Laboratory of Physical Chemistry Faculty of the Budapest University of Technology, and Institute of Military Technology MoD and Gamma Works, were the first generation of radiation protection monitoring instruments produced in Hungary. As the result of common developments many radiation monitoring instruments and systems were developed, such as: SVJ-1 and SVJ-2 radiation level indicator, SZEM-1 radiation contamination and ageing measuring instrument, IH-90 radiation level and contamination measuring instrument, IH-32 automatic onboard radiation level measuring system, IH-95 radiation level and contamination measuring instrument, aerial NBC reconnaissance systems, BNS-298 DECO surface beta contamination transmitter for measurements at high gamma background.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Zelenák J, Csurgai J, Halász L, Solymosi J, Vincze Á: A légi sugárfelderítés képességei alkalmazhatóságának vizsgálata elveszett vagy ellopott sugárforrások felkutatása, illetve szennyezett terepszakaszok felderítése során. *HADMÉRNÖK* 4:(1) pp. 46-62. (2009)
- [2] Vincze Á, Ranga T, Nagy G, Zsille O, Solymosi J: Environmental impact assessment of radioactive water pipe leakage at NPP Paks. *PERIODICA POLYTECHNICA: ELECTRICAL ENGINEERING* 53:(2) pp. 87-91. (2009)
- [3] Solymosi J: A katonai műszaki tudományok legújabb kutatási eredményei. *HADTUDOMÁNY: A MAGYAR HADTUDOMÁNYI TÁRSASÁG FOLYÓIRATA* XIX. évfolyam:(3-4) pp. 3-14. (2009)
- [4] Bujtás T, Solymosi J.: Kiegészítő sugárvédelmi ellenőrző rendszer tervezése és létesítése a paksi atomerőmű 2. blokk 1. számú aknak helyreállításához. *HADMÉRNÖK* II:(1) Paper 2. (2007)
- [5] Csurgai J, Zelenák J, Lajos T, Goricsán I, Halász L, Vincze Á, Solymosi J: Numerical simulation of transmission of NBC materials. *Academic and Applied Research in Military Science* 5:(3) pp. 417-434. (2006)
- [6] Bujtás T, Nényei Á, Solymosi J: Raditation protection aspects of the accident recovery. *Academic and Applied Research in Military Science* 5:(4) pp. 557-568. (2006)
- [7] Horváth K, Rónaky J, Solymosi J: Determination of the root cause of the serious incident at Paks NPP on 10 April 2003. *Academic and Applied Research in Military Science* 4:(3) pp. 481-496. (2005)

- [8] Solymosi J, Vincze Á, Bana J: The influence of the April 10, 2003 severe incident on Unit 2 of Paks Nuclear Power Plant on the nuclear safety. *Academic and Applied Research in Military Science* 3:(5) pp. 767-776. (2004)
- [9] Csurgai J, Vincze Á, Solymosi J, Zagytai P: Application of an iterative method for dose prognosis of fission products with unknown composition. *Academic and Applied Research in Military Science* 2:(1) pp. 59-64. (2003)
- [10] Erdős J, Pintér I, Solymosi J: Magyar ABV védelmi technikai almanach. Budapest: Zrínyi Miklós Nemzetvédelmi Egyetem, 2003. 285 p.
- [11] Solymosi J, Baumler E, Sarkadi A, Gujgiczer Á, Pintér I, Vincze Á: Wide range universal radiation measuring instrument. *Academic and Applied Research in Military Science* 1:(1) pp. 133-144. (2002)
- [12] Baumler E, Erdős K, Gujgiczer Á, Illés Zs, Nagy L, Pintér T, Sarkadi A, Solymosi J: Univerzális radioaktív sugázmérő műszer és eljárás, valamint rendszertechnikai elrendezés a méréshatárának kiterjesztésére. Lajstromszám: 224 502
- [13] Baumler E, Sarkadi A, Erdős K, Solymosi J, Gujgiczer Á, Illés Zs, Simoncsis L, Plachtovics Gy: Magsugárzás-detektorok méréshatárának kiterjesztése. *MAGYAR KÉMIAI FOLYÓIRAT* 103:(9) pp. 462-469. (1997)
- [14] Solymosi J, Zagytai P, Nagy L Gy: Determination of the radioactive bulk and surface concentration by beta detection I. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 209:(1) pp. 3-14. (1996)
- [15] Solymosi J, Zagytai P, Nagy L Gy: Determination of the radioactive bulk and surface concentration by beta detection II. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 209:(1) pp. 15-26. (1996)
- [16] Solymosi J, Zagytai P, Nagy L Gy: Determination of the radioactive bulk and surface concentration by beta detection III. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 209:(1) pp. 27-39. (1996)
- [17] Solymosi J: Nukleáris környezetellenőrző mérőrendszerek: Alkotások leírása Disszertáció/MTA Doktora, p. 20. Budapest 1992.
- [18] Solymosi J, Zagytai P, Nagy L Gy: Dosimetric measurement of the disintegration rate of fission products. *JOURNAL OF RADIOANALYTICAL AND NUCLEAR CHEMISTRY- ARTICLES* 162:(1) pp. 187-198. (1992)
- [19] Baumler E, Sarkadi A, Gujgiczer Á, Solymosi J, Zagytai P: "BNS-90" sugárszennyezettség-mérő műszer. *IZOTÓPTECHNIKA DIAGNOSZTIKA* 1990:(3) pp. 206-209. (1990)
- [20] Solymosi J, Zagytai P, Nagy L Gy: A hasadási termékek aktivitáscsökkenésének vizsgálata. *MAGYAR KÉMIAI FOLYÓIRAT* 96: pp. 9-10. (1990)
- [21] Solymosi J, Baumler E, Nagy L Gy, Gresits I, Gujgiczer Á, Sarkadi A, Körösi S, Dorogi I, Vodicska M: Eljárás és berendezés béta-sugárzó izotópo(ka)t tartalmazó minta aktivitásának mérésére nagy intenzitású gamma-sugárzási háttérben. Lajstromszám: 200 001.
- [22] Solymosi J, Baumler E, Nagy L Gy, Zagytai P, Gresits I, Gujgiczer Á, Dorogi L, Takács M, Vajda N, Vodicska M: Eljárás és berendezés ismeretlen összetételű és/vagy több komponensű, főként hasadási termékekkel kontaminált terepszakaszok sugárszintjének légi felderítésére. Lajstromszám: 201 161
- [23] Solymosi J, Baumler E, Gresits I, Gujgiczer Á, Németh F, Nagy L Gy, Horváth L, Sarkadi A: Eljárás és kapcsolódási elrendezés radioaktív felületi szennyeződés mérésére. Lajstromszám: 201 162.
- [24] Solymosi J, Baumler E, Nagy L Gy, Zagytai P, Gresits I, Gujgiczer Á, Dorogi L, Takács M, Vajda N, Vodicska M.: Eljárás és berendezés ismeretlen összetételű és/vagy több komponensű, főként hasadási termékekkel kontaminált terepszakaszok sugárszintjének földi felderítésére. Lajstromszám: 198 798.
- [25] Solymosi J, Vodicska M, Gaál L, Baumler E: Egyszerű eljárások hasadási termékek korának meghatározására. *IZOTÓPTECHNIKA* 27:(1) pp. 34-53. (1984)
- [26] Solymosi J, Zagytai P, Vodicska M, Nagy L Gy, Baumler E: Simple Procedures for Determining the Age of Fission Products. *PERIODICA POLYTECHNICA: ELECTRICAL ENGINEERING* 28: pp. 169-192. (1984)
- [27] Solymosi J, Tömör J, Gaál L: Eljárás és berendezés atomrobbantások radioaktív termékei által az élő szervezetekre gyakorolt sugárveszély mértékének a termékek életkora alapján történő értékelésére. Lajstromszám: 177 623.
- [28] Solymosi J: Gyors módszerek atomrobbantások radioaktív termékei életkorának műszeres mérésére. A hadtudományok kandidátusa disszertáció, MTA, Budapest 1982.
- [29] Solymosi J: A fiatal korú hasadási termékek néhány dozimetrikus jellemzőjének vizsgálata. dr. univ disszertáció, Budapesti Műszaki egyetem, Budapest 1974.
- [30] Solymosi J: Az atomrobbanási termékek aktivitáscsökkenésének meghatározása. *Haditechnika* 1971:(1) pp. 10-13. (1971)

SOLYMOSI JÓZSEF TUDOMÁNYOS TEVÉKENYSÉGE THE SCIENTIFIC ACTIVITY OF JÓZSEF SOLYMOSI

Bujtás Tibor¹, Rónaky József²

¹*MVM Paksi Atomerőmű Zrt., 7031 Paks*

²*OAH nyugalmazott főigazgató, 1036 Budapest, Fényes Adolf u. 4.*

Absztrakt

Vegyésszmérnöki pályafutását 1966-ban a Borsodi Vegyi Kombinátnál kezdte Kazincbarcikán. Később a Magyar Néphadsereg Vegyivédelmi Központ Radiológiai-laboratórium vezetője lett. 1983-1997 között a Budapesti Műszaki Egyetem Vegyésszmérnöki Kar, Alkalmazott Kémia, majd Fizikai Kémia Tanszék Radiokémiai laboratóriumát vezette. Ez idő alatt kutatási tevékenysége elsősorban az új sugárvédelmi mérőműszerek kifejlesztésére irányult. Vezetésével a Radiokémiai laboratórium kutatócsoportja új mérési eljárást fejlesztett ki a maghasadás radioaktív (hasadási) termékeinek kormeghatározására, valamint az ismeretlen eredetű és/vagy összetételű, multikomponensű radioaktív termékektől származó elnyelt dózis folyamatos értékelésére és prognosztizálására. Egyedi mérési eljárást fejlesztett ki a felületi szennyezettség és a (térfogati) radioaktív koncentráció egyszerű meghatározására, valamint egy hatékony energiakompensációs módszert a jel/zaj viszony javítására az intenzív gamma-háttérsugárzásban történő beta-sugárzás mérésére. Az 1992-ben szerezte meg a Magyar Tudományos Akadémia doktori címét. A nukleáris környezetellenőrző mérőrendszereket, mint megvalósított alkotásokat tudományos tézisekként ismerték el.

Abstract

In 1966 he started his chemical engineering career in Kazinbarcika at the Borsod Chemical Corporation. Later he became the head of Radiological Laboratory of the Chemical-defence Centre of the Hungarian Army. From 1983 until 1997, he led the Radiochemical Laboratory of the Department of Applied Chemistry, which later became the Physical Chemistry Faculty of Budapest University of Technology. During this time, his main research area was development of new radiation protection measurement devices. The new dosimetric procedure for measuring the age of radioactive fission products, and for the continuous evaluation and prognosis of external absorbed dose of unknown origin and/or unknown composition multi-component radioactive products was developed by the research team of the Radiochemical Laboratory which was under his direction. He developed a unique procedure for the easy determination of bulk radioactive concentration and surface contamination, and the effective energy compensation procedure for the improvement of signal/noise relation to measure beta radiation in the intensive gamma-background. In 1992 he graduated as Doctor of Sciences (DSc) of the Hungarian Academy of Sciences. Nuclear environmental measurement systems as realised applications were recognised as his scientific thesis.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Solymosi J: Az atomrobbanási termékek aktivitáscsökkenésének meghatározása, Haditechnika (1971):(1) pp. 10-13.
- [2] Solymosi J: A fiatal korú hasadási termékek néhány dozimetrikus jellemzőjének vizsgálata, Disszertáció/Egyetemi doktor (1974)
- [3] Solymosi J: Gyors módszerek atomrobbantások radioszelektív termékei életkorának műszeres mérésére Disszertáció/Kandidátus (1982)
- [4] Solymosi J: Nukleáris környezetellenőrző mérőrendszerek: Alkotások leírása 20 p. (1992) Disszertáció/MTA Doktora
- [5] Ormai P, Fritz A, Hertelendi E, Szűcs Z, Gresits I, Solymosi J, Vajda N, Molnár Zs, Zagvyai P Inventory determination of low- and intermediate level radioactive waste of Paks NPP origin, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 211:(2) pp. 443-451. (1996)
- [6] Solymosi J, Zagvyai P, Nagy L Gy: Determination of the radioactive bulk and surface concentration by beta detection I., Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 209:(1) pp. 3-14. (1996)

-
- [7] Solymosi J, Zagvyai P, Nagy L Gy: Determination of the radioactive bulk and surface concentration by beta detection II., Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 209:(1) pp. 15-26. (1996)
- [8] Solymosi J, Zagvyai P, Nagy L Gy: Determination of the radioactive bulk and surface concentration by beta detection III., Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 209:(1) pp. 27-39. (1996)
- [9] Volent G, Gimesi O, Solymosi J: Method for investigation of various iodine species in the primary coolant of the Nuclear Power Plant in Paks, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 211:(2) pp. 453-460. (1996)
- [10] Vincze Á, Volent G, Solymosi J: A procedure for the continuous control of the retention properties of gas adsorber systems, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 218:(1) pp. 81-85. (1997)
- [11] J Solymosi, E Baumler, A Sarkadi, Á Gujgiczer, I Pintér, Á Vincze: Wide range universal radiation measuring instrument, Academic and Applied Research in serious incident at Paks NPP on 10 April 2003, Academic and Applied Research in Military Science 4:(3) pp. 481-496. (2005) Link: <http://www.zmne.hu/aarms/docs/Volume4/Issue3/pdf/11horv.pdf> (letöltve: 2015.09.09.)
- [12] Pintér I: A járműfedélzeti sugárszintmérés elvei és gyakorlati megvalósításuk harctevékenységre illetve nukleáris baleset-elhárítás során, Doktori (PhD) értekezés, ZMNE 2002. Link: <http://ludita.uni-nke.hu/reposztorium/bitstream/handle/11410/9866/Teljes%20sz%C3%B6veg!%3Fsequence=1&isAllowed=y> (letöltve: 2015.09.10.)
- [13] Erdős J, Pintér I, Solymosi J: Magyar ABV védelmi technikai almanach Budapest: Zrínyi Miklós Nemzetvédelmi Egyetem, (2003) 285 p.
- [14] J Csurgai, Á Vincze, J Solymosi, P Zagvyai: Application of an iterative method for dose prognosis of fission products with unknown composition, Academic and Applied Research in Military Science 2:(1) pp. 59-64. (2003)
- [15] Ács Beatrix, Csók László, Csurgai József, Goricsán István, Halász László, Lajos Tamás, Pintér István, Solymosi József, Vincze Árpád, Zelenák János: ABV-anyagok terjedésének numerikus, számítógépes szimulációja, Haditechnika 39:(1) pp. 13-19. (2005)
- [16] K Horváth, J Rónaky, J Solymosi: Determination of the root cause of the serious incident at Paks NPP on 10 April 2003, Academic and Applied Research in Military Science 4:(3) pp. 481-496. (2005) Link: <http://www.zmne.hu/aarms/docs/Volume4/Issue3/pdf/11horv.pdf> (letöltve: 2015.09.10.)
- [17] Csurgai J, Zelenák J, Lajos T, Gorinács I, Halász L, Vincze Á, Solymosi J: Numerical simulation of transmission of NBC materials, Academic and Applied Research in Military Science 5:(3) pp. 417-434. (2006) Link: http://193.224.76.2/downloads/konyvtar/digitgy/tartalomjegyz/aarms_2006_3.pdf (letöltve: 2015.09.09.)
- [18] Rónaky J, Horváth K, Szabó Sz, Solymosi J: Nukleáris non-proliferáció Hadmérnök 1:(3) pp. 4-16. (2006) Link: http://hadmernok.hu/archivum/2006/3/2006_3_ronaky.pdf (letöltve: 2015.09.10.)
- [19] T Bujtás, Á Nényei, J Solymosi: Raditation protection aspects of the accident recovery, Academic and Applied Research in Military Science 5:(4) pp. 557-568. (2006) Link: <http://zmne.hu/aarms/docs/Volume5/Issue4/pdf/05bujt.pdf> (letöltve: 2015.09.10.)
- [20] Bujtás T, Solymosi J: Kiegészítő sugárvédelmi ellenőrző rendszer tervezése és létesítése a paksi atomerőmű 2. blokki 1. számú aknak helyreállításához, Hadmérnök II:(1) Paper 2. (2007) Link: http://www.hadmernok.hu/archivum/2007/1/2007_1_bujtas.html (letöltve: 2015.09.10.)
- [21] Rónaky J, Horváth K, sugárvédelmi ellenőrző rendszer tervezése és létesítése a paksi atomerőmű 2. blokki 1. számú aknak helyreállításához, Hadmérnök II:(1) Paper 2. (2007) Link: http://www.hadmernok.hu/archivum/2007/1/2007_1_bujtas.html (letöltve: 2015.09.09.)
- [22] Petőfi G, Rónaky J, Solymosi J: A nukleárisbaleset-elhárítási követelmények fejlődése, Hadmérnök II:(1) pp. 58-64. (2007) Link: http://hadmernok.hu/archivum/2007/1/2007_1_petofi.pdf (letöltve: 2015.09.09.)
- [23] Rónaky J, Macsuga G, Volent G, Csurgai J, Cziva O, Horváth K, Petőfi G, Vincze Á, Zelenák J, Solymosi J: A nukleáris létesítmények katonai terror-fenyegetettségének értékelése I.: A nemzetközi és hazai szabályozás, valamint a gyakorlat áttekintése, Hadmérnök II:(1) pp. 77-85. (2007) Link: http://www.hadmernok.hu/archivum/2007/1/2007_1_ronaky.pdf (letöltve: 2015.09.09.)
- [24] Rónaky J, Petőfi G, Volent G, Macsuga G, Horváth K, Csurgai J, Cziva O, Molnár L, Tóth J, Vincze Á, Zelenák J, Solymosi J: A nukleáris létesítmények katonai terror-fenyegetettségének értékelése II.: A Paksi Atomerőmű katonai terror-fenyegetettségének értékelési eljárása, Hadmérnök II:(2) pp. 32-49. (2007) http://www.hadmernok.hu/archivum/2007/2/2007_2_ronaky.pdf (2015.09.09.)
- [25] Rónaky J, Solymosi J: Elemzés a hazai sugárvédelmi, biztosítéki, nukleáris biztonsági, és nukleáris veszélyhelyzeti felkészülési jogkörök egyesítéséről, Hadmérnök II:(1) pp. 86-123. (2007) Link: http://hadmernok.hu/archivum/2007/1/2007_1_ronaky2.pdf (letöltve: 2015.09.09.)
-

-
- [26] Á Vincze, J Solymosi, I Kása, Á Sáfrány: Extractive-scintillating resin produced by radiation polymerization, *Radiation Physics and Chemistry* 76: (8-9) pp. 1395-1398. (2007)
- [27] Vincze Á, Ranga T, Nagy G, Zsille O, Solymosi J: Environmental impact assessment of radioactive water pipe leakage at NPP Paks, *Periodica Polytechnica: Electrical Engineering* 53:(2) pp. 87-91. (2009) Link: <http://www.pp.bme.hu/ch/issue/view/29> (letöltve: 2015.09.09.)
- [28] Solymosi J, Solymosi M: Gondolatok „Az atomreaktorok biztonsága” című könyvről, *Hadmérnök* XI:(1) pp. 124-129. (2014) Link: http://www.hadmernok.hu/141_12_solymosij.pdf (letöltve: 2015.09.09.)
- [29] Bujtás T, Manga L, Nagy G, Solymosi J: A Paksi Atomerőmű Környezetellenőrző Laboratóriuma mintavételi adatbázisának korszerűsítése, *Hadmérnök* X :(1.) pp. 161-173. (2015) Link: http://hadmernok.hu/151_15_bujtast_ml_ng_sj.pdf (letöltve: 2015.09.09.)

A SOMOS KFT. RÉSZVÉTELE A PAKSI ATOMERŐMŰ SUGÁR- ÉS KÖRNYEZETVÉDELMI TEVÉKENYSÉGÉBEN

PARTICIPATION OF SOMOS Kft (SOMOS Ltd) RADIATION PROTECTION AND ENVIRONMENTAL ACTIVITIES OF PAKS NUCLEAR POWER PLANT

*Bujtás Tibor¹, Nényei Árpád¹, Ranga Tibor², Végh Gábor¹, Manga László¹, Gimesi Ottó³,
Zsille Ottó³, Vincze Árpád⁴, Csurgai József³, Pintér István³, Nagy Gábor³, Üveges István³,
Gresits Iván⁵*

¹ MVM Paksi Atomerőmű Zrt., 7031 Paks

² MVM Paks II. Atomerőmű Fejlesztő Zrt.

³ Somos Kft., 1118 Budapest, Sasadi út 70.

⁴ Országos Atomenergia Hivatal, 1036 Budapest, Fényes Adolf utca 4.

⁵ GIM Kft, 1111 Budapest, Bercsényi utca 10.

Absztrakt

A 90-es évek közepétől a SOMOS Kft-vel több területen sikeres az együttműködésünk a paksi atomerőmű sugár- és környezetvédelmi ellenőrzésében. Előadásomban beszámolok a SOMOS Kft különböző tevékenységeiről, melyek hozzájárultak a sugárvédelmi, valamint a kibocsátás- és környezetellenőrzési tevékenységünk fejlesztéséhez, az elmúlt húsz év során felmerülő problémák megoldásához. Az elmúlt évek során megvalósult fejlesztések közül részletesebben beszámolok a radiostroncium mérésekről, a minőségbiztosítási szoftverrendszer kialakításáról, majd továbbfejlesztéséről, a reaktor védőcsőblokk emelésének ellenőrzéséről, az atomerőmű környezetében a vonatkoztatási szintek meghatározásáról, a 2. blokki 1. sz. akna helyreállítása során elvégzett tevékenységekről, az atomerőmű leszerelési programjához készült mérési programról. A felsorolt tevékenységek közül többet a SOMOS Kft a mai napig végez a paksi atomerőműben.

Abstract

Our co-operation with SOMOS Kft has been successful in several areas in the field of the radiation and environmental monitoring work of MVM Paks Nuclear Power Plant for many years from the middle of the nineties. In my paper, I will present the various fields of activity of SOMOS Kft, with which they contributed to the improvement of our radiation protection and discharge and environment monitoring activity and to the solution of problems, we were facing during the past twenty years.

Among the developments accomplished during the past years, I will present in details the radio-strontium measurements, the development and improvement of quality assurance software system, the monitoring of operations associated with the hoisting of the reactor protective sleeve assembly, the identification of reference levels in the neighbouring areas of the nuclear power plant, the activities carried out as part of the reinstatement of Pit 1 of Unit 2, and the measurement program developed for decommissioning of the nuclear power plant. Several of the above listed tasks are fulfilled to date by SOMOS Kft for Paks Nuclear Power Plant on continuous basis.

IRODALOMJEGYZÉK

1. Bujtás Tibor, MANGA László, Nagy Gábor, Solymosi József: A PAKSI ATOMERŐMŰ KÖRNYEZETELLENŐRZŐ LABORATÓRIUMA MINTAVÉTELI ADATBÁZISÁNAK KORSZERŰSÍTÉSE, **HADMÉRNÖK X.:(1.)** pp. 161-173. (2015)
2. Nagy G, Zsille O, Csurgai J, Pintér I, Bujtás T, Bacskó G, Nős B, Kerekes A, Solymosi J: Radiológiai felmérés a paksi atomerőmű leszerelési tervének aktualizálásához, XXXVIII. Sugárvédelmi Továbbképző Tanfolyam 2013.04.23-2013.04.25. Eötvös Loránd Fizikai Társulat, p. 8.
3. Árpád Vincze, Tibor Ranga, Gábor Nagy, Ottó Zsille, JÓZSEF SOLYMOSI Environmental impact assessment of radioactive water pipe leakage at NPP Paks **PERIODICA POLYTECHNICA: ELECTRICAL ENGINEERING 53:(2)** pp. 87-91. (2009)
4. Bujtás Tibor, Solymosi József Kiegészítő sugárvédelmi ellenőrző rendszer tervezése és létesítése a paksi atomerőmű 2. blokki 1. számú akna helyreállításához **HADMÉRNÖK II:(1)** Paper 2. (2007)
5. Baumler Ede, Sarkadi András, Zsille Ottó, Vincze Árpád, Solymosi József, Gamma Műszaki ZRt, Somos Kft, ZMNE Felületi béta-szennyezettség-távadó intenzív gamma-háttérben történő mérésekre [Surface Beta Contamination - Remote Transmitter for Measurements in Intense Gamma Background]: Őszi Radiokémiai Napok 2006. október 11-13., Siófok
6. Bujtás Tibor, Baumler Ede, Zsille Ottó, Csurgai József, Vincze Árpád, Solymosi József, PA ZRt, Gamma Műszaki ZRt, Somos Kft, ZMNE A 2. blokki 1. sz. akna falának szennyezettség mérése a dekontaminálás során: Őszi Radiokémiai Napok 2006. október 11-13., Siófok
7. Bujtás Tibor, Baumler Ede, Sarkadi András, Csurgai József, Zsille Ottó, Vincze Árpád, Solymosi József

-
- Sugárszennyezettség-mérés felületi bétaszennyezettség-távadóval intenzív gammaháttérben történő mérések során: V. Nukleáris Technikai Szimpózium 2006, Paks
8. Tibor Bujtás, Ede Baumlér, Ottó Zsille, József Csurgai, Árpád Vincze, József Solymosi, NNP Paks Co, Gamma Technical Co, Somos Ltd, ZMN Defence University, Determination of the Inner Wall Contamination Level of the Pit. No.1. Block 2 of Paks Nuclear Power Plant during its Decontamination Process: Őszi Radiokémiai Napok 2006. október 11-13., Siófok
 9. Csurgai J, Vincze Á, Solymosi J, C.Szabó I, Volent G, Zsille O, Plachtovics Gy, Gujgiczér Á: A védőcső blokkok emelését monitorozó dozimetria mérőrendszer továbbfejlesztése, XXV. Sugárvédelmi továbbképző tanfolyam, Balatonkenese, május 30 - június 02., (2000)
 10. Csurgai J, Vincze Á, Solymosi J, C Szabó I, Volent G, Gujgiczér Á, Zsille O, Plachtovics Gy New Method for the Monitoring of the Fuel-Cassette-Free State of the Control Rod Sleeves During its Lift, 5th International Nuclear Technology Symposium, Paks, Oct 4-6., 95., (2000)
 11. Csurgai J, Vincze Á, Solymosi J, Nagy K, C Szabó I, Volent G, Gujgiczér Á, Zsille O, Plachtovics Gy New Method for the Monitoring of the Fuel-Cassette-Free State of the Control Rod Sleeves During its Lift In: V. Nemzetközi Atomtechnikai Szimpózium. 2000.10.04-2000.10.06. Paks: Paper 27.
 12. A Vincze, J Solymosi, K Nagy, I C Szabó, G Volent, A Gujgiczér, O Zsille, Monitoring of The Fuel-Cassette-Free State of the Control Rod Sleeves During its lift by Radiation Measurement, IRPA Regional Congress, on Radiation Protection in Central Europe, August 22-27., Budapest, Hungary, (1999)
 13. Vincze Á, Solymosi J, Nagy K, C Szabó I, Volent G, Gujgiczér Á, Zsille O Monitoring rendszer a védőcső blokk emelésének ellenőrzésére, II. Nukleáris Találkozó 1999, Balatonkenese, május 25-28., (1999)
 14. R Chobola, A Vincze, E Erdős, J Solymosi, P Mell, L Török, T Ranga, G Volent, Separation of Th-234 From Y-90 13th Radiochemical Conference. Book of Abstract: Mariánské Lázně-Jáchymov. Konferencia helye, ideje: Mariánské Lázně; Erfurt, Szlovákia, 1998.04.19-1998.04.24.pp. 6-7.
 15. Chobola R, Vincze Á, Solymosi J, Mell P, Ranga T 234Th elválasztása 90Y-tól In: Őszi Radiokémiai Napok '97., 1997.10.14-1997.10.16.
 16. Vincze Á, Barnabás I, Ranga T, Gujgiczér Á, Volent G, Solymosi J Minőségbiztosítási szoftverrendszer a PA Rt. környezetellenőrző laboratóriumában XXII. Sugárvédelmi továbbképző tanfolyam, Balatonkenese, május 13-15., p. 13., (1997)
 17. Vincze A, Erdős E, Solymosi J, Gresits I, Mell P, Török L, Chobola R, Ormai P, Fritz A, Pintér T, Volent G, Barnabás I, Ranga T Determination of radiostrontium in samples of npp origin In: The IRPA Regional Symposium: RADIATION PROTECTION IN NEIGHBOURING COUNTRIES OF CENTRAL EUROPE 1997.09.08-1997.09.12.pp. 608-610.
 18. Vincze Á, Chobola R, Erdős E, Solymosi J Radiostrontium gyors mérése atomerőművi mintákból Vegyészkonferencia: Előadásösszefoglalók. 198 p. , 1996.07.02-1996.07.04. Budapest: Magyar Kémikusok Egyesülete, 1996. p. x. (ISBN:963-8192-65-8)
-

A SOMOS KFT. TEVÉKENYSÉGE A PAKSI ATOMERŐMŰ LÉGNEMŰ KIBOCSÁTÁSOK TECNOLÓGIAI SZŰRŐRENDSZEREI HATÁSFOKÁNAK MINŐSÍTÉSÉBEN

ACTIVITY OF SOMOS LTD. IN THE QUALIFICATION OF AIRBORNE EMISSIONS TECHNOLOGICAL FILTRATION SYSTEM'S EFFICIENCY IN THE PAKS NUCLEAR POWER PLANT

Eigemann Gábor¹, Gimesi Ottó², Zsille Ottó², Vincze Árpád³, Csurgai József²,
Pintér István², Nagy Gábor², Üveges István², Solymosi Máté², Nagy Károly²

¹ MVM Paksi Atomerőmű Zrt., 7031 Paks

² Somos Kft., 1118 Budapest, Sasadi út 70.

³ Országos Atomenergia Hivatal, 1036 Budapest, Fényes Adolf utca 4.

Absztrakt

A Paksi Atomerőmű technológiai helyiségeiben szellőző rendszerek biztosítják a megfelelő légállapotot üzem közben és üzemzavari helyzetben is. Azokba a rendszerekbe, amelyeken keresztül radioaktív szennyeződés kerülhet a környezetbe, vagy feladatuk éppen tiszta levegőt szolgáltatni a személyzetnek, aeroszol és jódszűrők vannak beépítve a szennyeződések megkötésére. Ilyen szűrőkkel rendelkeznek egyes recirkulációs szellőző rendszerek is, melyek feladata a konténmenten belül a légtér radioaktív szennyezettségének csökkentése. A primerköri hőhordozó termikus gáztalanítása során felszabaduló radioaktív nemesgázok visszatartását aktív szén töltetű adszorber szűrők végzik.

A 90-es évek közepétől a SOMOS Kft. vezetésével szisztematikus munka folyik a rendszerekbe beépített szűrőberendezések elvárt hatásfokának fenntartására és ellenőrzésére. Előadásomban beszámolok a SOMOS Kft. tevékenységéről, melynek keretében felülvizsgálta a jódszűrőkre és adszorber szűrőkre vonatkozó kritériumokat, modellezte az adszorber szűrőket, módszert dolgozott ki a szűrők kondicionálására, helyszíni ellenőrzésére, illetve töltetük laboratóriumi vizsgálatára. A vizsgálati módszereket később továbbfejlesztve a SOMOS Kft. a mai napig végzi a különböző szűrők rendszeres minősítését.

Abstract

There are ventilation systems in the technological areas of Paks Nuclear Power Plant to ensure appropriate air condition during operation and also in malfunctioning situations. To trig contaminations, there are aerosol and iodine filters built into the systems which may let radioactive contamination escape to the environment, or if their task is to supply clean air to the employees. Some recirculating ventilation systems which are responsible for the reduction of the airspace's radioactive contamination within the containment also have such filters. The withholding of the radioactive noble gases released during the thermal degassing of the primary circuit's heat carrier is carried out with activated carbon adsorber filters.

From the mid-90s there is systematic work in progress led by SOMOS Ltd. to maintain and control the required efficiency of these filtration installations. In my presentation I'm reporting the activities of SOMOS Ltd., in which they supervised the criteria of iodine filters and adsorber filters, modeled the adsorber filters, and developed a method for the filters' conditioning as well as their load's laboratory examination. With further development of these examining methods, SOMOS Ltd. still completes the regular qualifications of various filters.

- [1] Á Vincze, G Volent, J Solymosi: A procedure for the continuous control of the retention properties of gas adsorber systems, J. Radioanal. Nucl. Chem. 218 No. 1. (1997) 81-85.
- [2] Nagy K : A védett létesítmények aktívszén töltetű szűrőrendszereinek minősítési eljárása. PhD értekezés, Zrínyi Miklós Nemzetvédelmi Egyetem, Vegyi és Környezetbiztonsági tanszék, 2001.
- [3] Eigemann G, Vincze Á, Solymosi J, Gimesi O, Zsille O, Csurgai J: Radioaktív aeroszolszűrők ellenőrzése a Paksi Atomerőműben, XXXI. Sugárvédelmi Továbbképző Tanfolyam. Keszthely, Magyarország, 2006.05.09-2006.05.11. Eötvös Loránd Fizikai Társulat, Paper 14.
- [4] Á Vincze, G Eigemann, J Solymosi: Filtration of radioaerosols in Nuclear Power Plant Paks, Hungary. Academic and Applied Research in Military Science Vol.5, No. 3. (2006) 335-344.
- [5] Eigemann J G: Aeroszol és gáztisztító szűrők minősítése a Paksi Atomerőmű technológiai rendszereiben. PhD értekezés, Zrínyi Miklós Nemzetvédelmi Egyetem, Bolyai János Katonai Műszaki Kar, Katonai Műszaki Doktori Iskola, 2008.
- [6] Csurgai J, Solymosi M: Levegőszűrők hatékonyságának mérése I. rész: Az aeroszol szűrés alapjai, a por- és részecskeszűrők minősítésének rendszere Hadmérnök X.: (1.) pp. 62-78. (2015) Link: http://hadmernok.hu/151_06_csurgaij_sm.pdf (letöltve: 2015.09.09.)

SOLYMOSI JÓZSEF AZ IPARBIZTONSÁG EGYETEMI OKTATÁSÁNAK A MEGALKOTÓJA JÓZSEF SOLYMOSI THE FOUNDER OF THE UNIVERSAL EDUCATION OF INDUSTRIAL SAFETY

Pátzay György¹, Kátai-Urbán Lajos¹, Dobor József¹, Grósz Zoltán¹
¹Nemzeti Közszerológati Egyetem: Budapest, 9-11, Hungária krt., 1101

Absztrakt

Az iparbiztonsági szabályozásnak a katasztrófavédelem rendszerében történő fejlődése 15 évre tekint vissza Magyarországon. Az iparbiztonsági szakterület létrejöttével egy időben 2012. január 01-én a Nemzeti Közszerológati Egyetemen kialakításra került a Katasztrófavédelmi Intézet Iparbiztonsági Tanszéke. Solymosi József volt az Iparbiztonsági Tanszék alapítója és első vezetője. Irányításával jött létre az egyetemen az iparbiztonsági alapképzés, a mesterképzés iparbiztonsági tantárgyainak oktatása, valamint a Katonai Műszaki Doktori Iskola iparbiztonsági tárgyú témáinak és tantárgyainak létrehozása. Solymosi József által alapított iparbiztonsági képzéseket hazai és nemzetközi vonatkozásban is elfogadják és magasra értékelik. Jelen cikk célja áttekinteni az iparbiztonsági oktatási rendszer fejlődését, különös tekintettel Solymosi József tevékenységére és érdemeire.

Abstract

A new era started in the history of disaster management in Hungary on 1 January 2012, presenting new challenges. By renewing the foundations of industrial safety activities in Hungary, and by strengthening the jurisdiction of the authorities, disaster management aims to enforce the strict legal regulations. The same time was established the Institute of Disaster Management of the National University of Public Service, which includes the Department of Disaster Management Operations, Fire Protection and Rescue Control, and Industrial Safety. Founder and the first Head of Industrial Safety Department was professor József Solymosi. He organized the BSc as well as the MSc education in the field of industrial safety including the licensing and monitoring system for plants, nuclear safety, monitoring system of the air, road, rail and water transportation of dangerous goods, protection of critical infrastructures. He founded also the PhD Doctoral School of Military Engineering. His huge complex work was highly appreciated in Hungary as well as abroad. This article summarizes the role of professor József Solymosi in the development of industrial safety education.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Solymosi J: A kreditrendszer bevezetésének lehetőségei a doktori képzésben ZNME Egyetemi Kredit Konferencia, Budapest, 2001. április. Budapest: ZNME, 2001. pp. 22-34.
- [2] Solymosi J: Vegyi és Környezetbiztonsági Tanszék kutatásai a haderő fejlesztés érdekében, Tudomány Napja 2002 Konferencia, ZMNE, Budapest,, Bemutatkoznak a Zrínyi Miklós Nemzetvédelmi Egyetem Vezetés- és szervezéstudományi Kar tanszékei, a tanszékek tudományos kutatásai, november 20., (2002)
- [3] Solymosi J: A katasztrófavédelmi oktatás és kutatás a ZMNE-n 3. Veszélyhelyzet Menedzsment Technológia Konferencia, Balatonfüred, október 24-25., (2005)
- [4] Grósz Z, Vincze Á, Solymosi J: Katasztrófavédelmi szakemberképzés a Zrínyi Miklós Nemzetvédelmi Egyetemen, Védelem - Katasztrófa Tűz- és Polgári Védelmi Szemle 2005:(5) pp. 19-20. (2005)

-
- [5] Ács B, Csók L, Csurgai J, Goricsán I, Halász L, Lajos T, Pintér I, Solymosi J, Vincze Á, Zelenák J: ABV-anyagok terjedésének numerikus, számítógépes szimulációja Haditechnika 39:(1) pp. 13-19. (2005)
- [6] Vass Gy, Halász L, Solymosi J: A veszélyes ipari üzemekkel kapcsolatos hazai településrendezési szabályozás értékelése Tudományos közlemények, Szent István Egyetem Ybl Miklós Műszaki Főiskolai Kar 1: pp. 72-81. (2006)
- [7] Solymosi J, Grósz Z, Csurgai J, Erdős J: Sugárvédelmi oktatás és kutatás a Nemzeti Közzolgálati Egyetem és katonai jogelőd intézményeinél In: XXXVII. Sugárvédelmi Továbbképző Tanfolyam: Hajdúszoboszló, Magyarország, 2012.04.24-2012.04.26. Budapest: ELFT Sugárvédelmi Szakcsoport, p. 8.
- [8] Bognár B, Kátai-Urbán L, Kossa Gy, Kozma S, Szakál B, Vass Gy: Kátai-Urbán L (szerk.) Iparbiztonságtan I: Kézikönyv az iparbiztonsági üzemeltetői és hatósági feladatok ellátásához Budapest: Nemzeti Közzolgálati és Tankönyv Kiadó Zrt., (2013) 564 p. (ISBN:978-615-5344-12-1)

A HAZAI SUGÁRVÉDELMI, BIZTOSÍTÉKI, NUKLEÁRIS BIZTONSÁGI ÉS NUKLEÁRIS VESZÉLYHELYZETI FELKÉSZÜLÉSI JOGKÖRÖK EGYESÍTÉSE

UNIFICATION OF THE REGULATORY OVERSIGHT FOR NUCLEAR SAFETY, SECURITY, RADIATION PROTECTION AND EMERGENCY PREPAREDNESS

Rónaky József¹

¹OAH nyugalmazott főigazgató, 1036 Budapest, Fényes Adolf u. 4.

Absztrakt

Az atomenergia hazai alkalmazásának biztonsága több önálló, mégis összefüggő biztonsági szakterületet integrál: sugárvédelem, nukleáris biztonság, nonprolifерáció, nukleáris terrorizmus elleni védelem, nukleárisbaleset-elhárítás. Ezek hatósági ellenőrzése történeti okokból megosztott hatósági rendszerben alakult ki uniós csatlakozásunkig. A feladatok zöme az Országos Atomenergia Hivatal hatáskörébe tartozott, de több területet az egyes minisztériumok felügyeltek, és a nukleáris terrorfenyegetések elleni hatósági rendszer is kidolgozásra várt. Az egyesítés szakmai-tudományos megalapozását doktori munka keretében, a Zrínyi Miklós Nemzetvédelmi Egyetemen végeztem, Solymosi József témavezető inspirációja alapján.

A disszertációban bemutattam a hazai sugárvédelmi hatósági rendszer korszerűtlen és nem hatékony működését és felvázoltam egy egységes hatóság szervezetét. A nukleáris terror fenyegetettség elemzése alapján, és a nemzetközi trendeknek megfelelően bevezettem a védettség fogalmát, és elindítottam a hatósági ellenőrzést OAH keretén belül.

A disszertáció eredményei mára majdnem hiánytalanul megvalósultak a hatósági rendszerben: Az OAH ellenőrzi radioaktív hulladéktárolók biztonságát, kidolgoztuk és bevezettük a védettség teljes hatósági rendszerét és folyamatban van a sugárvédelem integrálása az OAH szervezetébe.

Abstract

The safety of the national application of atomic energy is a discipline integrating different, but correlated topics: nuclear safety and security, non-proliferation, radiation protection and emergency preparedness. Regulatory oversight has been accomplished in a distributed regulatory system from historical reasons. Most of the tasks were given to the Hungarian Atomic Energy Authority, but some areas were regulated by ministerial agencies. The threat of nuclear terrorism enforced the creation of the nuclear security regulatory system. Scientific and technical foundation of an integrated and complete regulatory oversight system was elaborated within the framework of a doctoral thesis at the Zrinyi Miklós University of National Defence under the auspices of József Solymosi.

The non up to date operation of the radiation protection regulatory system was analysed and a modern unified system was elaborated. After a deep analysis of the new nuclear terrorism threat I introduced the discipline of nuclear security and initiated the nuclear security oversight within the HAEA.

The results and proposals of the thesis have been introduced almost completely into the Hungarian regulatory system. The HAEA is responsible for the oversight of the nuclear safety and security, non-proliferation, emergency preparedness, and integration of the radiation protection into the HAEA profile is just now going on.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Rónaky J, Solymosi J: Elemzés a hazai sugárvédelmi, biztosítéki, nukleáris biztonsági, és nukleáris veszélyhelyzeti felkészülési jogkörök egyesítéséről, Hadmérnök II:(1) pp. 86-123. (2007) Link: http://hadmernok.hu/archivum/2007/1/2007_1_ronaky2.pdf (letöltve: 2015.09.10.)
- [2] Rónaky J.: Az atomenergia hazai alkalmazásának biztonságátszolgáló eljárások kutatása PhD disszertáció Zrínyi Miklós Nemzetvédelmi Egyetem, 2007. témavezető, Dr Solymosi József DSC

**RADIOAKTÍV ANYAGGAL ELKÖVETETT SZÁNDÉKOS
KÁROKOZÁS HATÁSAINAK VIZSGÁLATA,
KÖVETKEZMÉNYEINEK ELHÁRÍTÁSÁRA VALÓ FELKÉSZÜLÉS
EXAMINATION OF AND PREPARATION FOR RESPONDING TO
THE CONSEQUENCES OF MALEVOLENT ACTIONS INVOLVING
RADIOACTIVE MATERIAL**

Petőfi Gábor

Országos Atomenergia Hivatal, 1036 Budapest, Fényes Adolf utca 4.

Absztrakt

Radioaktív anyaggal elkövetett szándékos károkozás lehetősége, mint a védelmi felkészüléssel szembeni potenciális kihívás sok más területe, főként az Amerikai Egyesült Államok elleni 2001. szeptember 11-i, valamint az ezt követően Európában elkövetett terrorcselekmények után került a szakemberek látóterébe. Hazánkban ilyen eseményekkel sem országos szintű, sem a szervezeti szintű tervek nem foglalkoznak részletesen. A hazai fenyegetettség értékelése a lehetséges elkövetési eszközök és módok, az alkalmazható anyagok, majd ez alapján azon potenciális szcenáriók meghatározásából tevődik össze, amelyekre az elhárítást méretezni, tervezni szükséges. Ezen esetek következményeinek elemzése és az eredmények, valamint a nemzetközi ajánlások alapján készíthető el egy olyan stratégiai elhárítási modellterv, amely alapul szolgálhat a hazai felkészülésben. Jelen cikkben a fenti téren elvégzett munkáról számolok be.

Abstract

The possibility for a malevolent action involving radioactive material, meaning a potential challenge for the emergency response system, has mainly come into the interest of experts since the 9/11 act. Detailed evaluation of and preparation for such threats has not been performed in Hungary. Assessment of such a threat in Hungary consists of the possible modes and tools of perpetration, materials to use and, based on all these, the determination of those potential scenarios for which the response should be sized and designed. Analysis of the consequences and the results and the international recommendations can be used to elaborate a strategic model plan, which might serve as a basis for the preparedness in Hungary. The presentation will describe the work to determine the relevant scenarios.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Molnár Kolos, Solymosi József: Alfa-sugárzó anyagok alkalmazása a radiológiai terrorizmusban, Hadmérnök, III. Évfolyam 1. szám - 2008. március
- [2] Gilbert King: Dirty Bomb- weapon of mass disruption, Chamberlain Bros., Penguin Group (USA), New York, 2004
- [3] Emergency Response to Chemical/Biological Terrorist Incidents, Clark L. Staten, Executive Director Emergency Response & Research Institute, 08/07/97, <http://www.emergency.com/cbwlesn1.htm>, 2009. 08. 31
- [4] RDD, Argonne National Laboratory, Human Health Fact Sheet, 2005 August
- [5] Congressional Research Service report for congress: Terrorist „Dirty Bombs”: A Brief Primer, Jonathan Medalia, April 1, 2004
- [6] International Terrorists Threat to Nuclear Facilities, Chaim Braun, Fritz Steinhausler, Lyudmila Zaitseva, Center for International Security and Cooperation (CISAC), Stanford University, Presentation at the American Nuclear Society 2002 Winter Meeting, Washington DC

-
- [7] Nemzetközi Atomenergia Ügynökség: Preparedness and Response for a Nuclear or Radiological Emergency, Safety Requirements, Safety Standards Series No. GS-R-2. IAEA, Vienna, (2002).
- [8] Országos Nukleárisbaleset-elhárítási Intézkedési Terv OBEIT v2.0, 2008. március
- [9] Alain Sohier, Frank Hardeman: Radiological Dispersion Devices: Are we prepared? Journal of Environmental Radioactivity, 85 (2), p.171-181, Jan 2006
- [10] Nemzetközi Atomenergia Ügynökség: Code of Conduct on the Safety and Security of Radioactive Sources, IAEA, Vienna (2004).
- [11] Nemzetközi Atomenergia Ügynökség: Categorization of Radioactive Sources, Safety Standard Series, No. RS-G-1.9, Vienna (2005).
- [12] Zelenák János, Csurgai József, Halász László, Solymosi József, Vincze Árpád: A légi sugárfelderítés képességei alkalmazhatóságának vizsgálata elveszett vagy elloptott sugárforrások felkutatása, illetve szennyezett terepszakaszok felderítése során, http://hadmernok.hu/2009_1_zelenak.php, 2009. 08. 31.
- [13] Nemzetközi Atomenergia Ügynökség: „Dangerous Quantities of Radioactive Material (D-Values)”, IAEA, VIENNA, 2006.
- [14] Nemzetközi Atomenergia Ügynökség: Manual for First Responders to a Radiological Emergency, EPR-First Responders, 2006 november, Vienna.
- [15] Frederick T. Harper, Stephen V. Musolino, William B. Wentz: Realistic radiological dispersal device hazard boundaries and ramifications for early consequence management decisions, Health Phys. 93(1):1–16; 2007
- [16] Módszertani útmutató - Radioaktív anyagokkal szennyeződött személyek sugármentesítése (dekontaminálása és dekontaminációja), Dr. Turai István, OSSKI, Budapest, 2006
- [17] Solymosi József, Baumler Ede, Nagy Lajos György, Gujgiczler Árpád, Gresits Iván, Zagyvai Péter, Dorogi László, Vodicska Miklós, Vajda Nóra, Takács Márta Eljárás és berendezés ismeretlen összetételű és/vagy többkomponensű főként hasadási termékekkel kontaminált terepszakaszok sugárszintjének légi felderítésére, HU 201161 B Szolgálati találmány , 1987

FORRÁSTAG MEGHATÁROZÁSA A KIBICSÁTÁST MEGELŐZŐEN REAKTORBALESETEK ESETÉN

PRE-RELEASE DETERMINATION OF RADIOLOGICAL SOURCE TERM FOR REACTOR ACCIDENTS

Horváth Kristóf¹

¹*OAH főigazgató-helyettes, 1036 Budapest, Fényes Adolf u. 4.*

Absztrakt

Az atomerőművi reaktorbalesetek bekövetkezési gyakorisága rendkívül alacsony, azonban a várható következmények súlyossága miatt, különösen az 1986-ban bekövetkezett csernobili reaktorbaleset után nagy jelentőséggel bírnak a baleset-elhárítási felkészüléssel és a katasztrófa-elhárítással foglalkozó szakemberek számára. A következmények csökkentése érdekében óvintézkedések meghatározására és bevezetésére van szükség. A foganatosított lakossági óvintézkedésekkel szemben támasztott legfontosabb szakmai elvárások, hogy optimalizáltak legyenek, azaz formájuk, terjedelmük, időzítésük és időtartamuk a lehető legnagyobb dózis-megtakarítást tegye lehetővé, valamint indokoltak legyenek, azaz több haszonnal járjanak, mint amennyi kárt okoznak.

A környezeti következmények értékelése szempontjából az atomerőművi balesetek legfontosabb műszaki jellemzője az úgynevezett forrástag, ami tartalmazza a kibocsátott radioaktív izotópok mennyiségét, minőségi összetételét, a kibocsátás időpontját, időtartamát és magasságát.

A Paksi Atomerőmű 30 kilométeres környezetében, a megelőző és a sürgős óvintézkedések zónájában bevezetendő óvintézkedések korai, a kibocsátást megelőző bevezetése jár nyilvánvalóan a legnagyobb dózis-megtakarítással. A következmények kibocsátás előtti értékelését és az óvintézkedési javaslatok meghatározását a sugárvédelmi szakemberek a forrástag és a meteorológiai előrejelzések alapján készített környezeti szimulációval végzik.

A forrástag kibocsátás előtti, minél pontosabb, átfogó, de ugyanakkor gyors meghatározása a forrástag szempontjából jelentőseggel bíró folyamatok átfogó elemzését, a kibocsátás megakadályozására és csökkenésére hivatott mérnöki gátak és biztonsági rendszerek állapotának értékelését igényli.

Solymosi József témavezető segítségével készített dolgozatom elkészítése során a Paksi Atomerőmű különböző, a környezeti következmények szempontjából jelentősebb, teljesítmény üzemen bekövetkező üzemzavarait és baleseteit elemeztem. Az eredmények alapján olyan átfogó módszertant dolgoztam ki, amelynek használatával az erőművi mérési paraméterek alapján az aktuális és a jövőbeni erőművi állapot értékelhető, a forrástag gyorsan, még a kibocsátás megtörténte előtt megbecsülhető.

Abstract

The occurrence frequency of reactor accidents is very low, nevertheless due to their severe consequences, and especially after the reactor accident of Chernobyl in 1986, they require special attention from the experts dealing with emergency response and management. Protective actions are to be developed and implemented in order to relief the harmful effects of such accidents. The most important professional expectations for public protective actions are their optimization and justification. A protective action is optimized if its form, scale, time and duration makes the highest averted dose possible; while it is justified if it causes more good, than harm.

From the viewpoint of environmental consequences the most important technical parameter of reactor accidents is the so-called radiological source term, which defines the composition of

the release, activities of the released nuclides, the time when the release starts, the duration and height of the actual or potential release.

Obviously the implementation of protective actions within the pre-cautionary and the urgent protective action emergency planning zones of the Paks Nuclear Power Plant could result in highest averted dose, if they are implemented early, prior to the actual release. The pre-release assessment of environmental consequences and the determination of necessary protective actions are performed applying environmental simulator software by the radiation protection experts of decision-support organizations. The input parameters of the calculations are the source term and the forecasted meteorological conditions.

The accurate, comprehensive and at the same time quick determination of the source term prior to the occurrence of a release requires the comprehensive assessment of the mechanisms that are significant for release, the actual and future conditions of engineering barriers and safety systems designed for preventing and mitigating the consequences, and reducing the quantity of the released radioactive isotopes.

With the assistance of my supervisor József Solymosi, in my PhD study I have analyzed various accidents and severe accidents of the Paks Nuclear Power Plant which are relevant from the viewpoint of environmental consequences and occurring at full power state of the reactor. Based on the results I have developed such a comprehensive methodology, applying which on the measured plant parameters the actual and future condition of the reactor may be assessed, and the source term may be estimated before the release actually occurs.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Horváth K, Herviou K: A SESAME-VVER nukleáris baleseti értékelő szoftver alkalmazása az INEX-2 HUN gyakorlat során MAGYAR ENERGETIKA 1999/4: pp. 45-48. (1999)
- [2] Horváth K, Petőfi G: Nukleáris veszélyhelyzet-kezelésben használt elemzési eszközök az OAH-ban In: MNT Konferencia. Konferencia helye, ideje: Balatonkenese, Magyarország, 2000p. 73. 1 p. Egyéb konferenciaközlemény/Konferenciaközlemény/Tudományos
- [3] Horváth K, Petőfi G: Determination of break size based on pressurizer water level in VVER-440 type reactors In: ICONE-9 - Ninth International Conference On Nuclear Engineering. Konferencia helye, ideje: Nice, Franciaország, 2001.04.08-2001.04.12.p. 747. 1 p. (ICONE-9 - Ninth International Conference On Nuclear Engineering)
- [4] K Horváth, J Rónaky, J Solymosi: Determination of the root cause of the serious incident at Paks NPP on 10 April 2003 Academic and Applied Research in Military Science 4:(3) pp. 481-496. (2005) Link:
<http://www.zmne.hu/aarms/docs/Volume4/Issue3/pdf/11horv.pdf> (letöltve: 2015.09.10.)
- [5] Horváth K: Forrástag meghatározása a kibocsájtást megelőzően reaktorbalesetek esetén, Doktori (PhD) értekezés, ZMNE 2006, link: <https://ludita.uni-nke.hu/repozitorium/bitstream/handle/11410/9757/Teljes%20sz%C3%B6veg%21?sequence=1&isAllowed=y> (letöltve: 2015.09.10.)

SOLYMOSI JÓZSEF A SOMOS ALAPÍTVÁNY, A SOMOS KFT. ÉS A KATONAI MŰSZAKI PHD KÉPZÉS ALAPÍTÓJA

JÓZSEF SOLYMOSI THE FOUNDER OF SOMOS LTD, SOMOS FOUNDATION AND THE PHD EDUCATION OF MILITARY ENGINEERING

Vincze Árpád¹, Pintér István², Borszuk Veronika²

¹*Országos Atomenergia Hivatal, 1036 Budapest, Fényes Adolf utca 4.*

²*Somos Alapítvány, 1118 Budapest, Sasadi út 70.*

Absztrakt

Solymosi József 1998-ban alapította meg a Somos Alapítvány - a védelmi és biztonsági oktatásért és kutatásért közhasznú szervezetet, amelynek célja, a hazai, elsősorban a katonai műszaki és nukleáris biztonsági tudományok területén alkotó tehetségek gondozása és támogatása. Az Alapítvány által létrehozott Hevesy György Ifjúsági Nívódíj (2003), Hevesy György-díj a nukleáris biztonságért (2006-), Bolyai János Hadmérnöki Díj (2008-), Sugárvédelmi Nívódíj (2008-) és Katasztrófavédelmi díj (2012-) odaítélésével számos szakember részesült támogatásban. Az Alapítvány sugárvédelmi tanfolyamain eddig évente mintegy 150 fő, összesen kb. 1800 fő szerzett sugárvédelmi ismeretek képezését, illetve végezte el a továbbképzést. A tudomány támogatásának további módját a Somos Kft. és az ELTE Eötvös Kiadó által közösen kiadott Sugárvédelem (2010), Prométheusz magyar unokái (2013) és az Atomreaktorok biztonsága (2013) szakkönyvek alkotják. 2001-ben alapítója és vezetője a ZMNE (Később NKE) Katonai Műszaki Doktori Iskolájának, amelyen témavezetése alatt összesen 15-en szereztek PhD fokozatot.

Abstract

The Somos Foundation (for education and research in the defence and security sector) was started in 1998 by József Solymosi to manage and support Hungarian talents in military engineering and nuclear safety sciences. Several Awards were established by the Foundation to provide researchers and teachers with support: the György Hevesy Junior Award in 2003, György Hevesy Award in nuclear safety in 2006, the János Bolyai Military-engineering Award and the Radiation-protection Award in 2008 and the Catastrophe Prevention Award in 2012. In addition, annually about 150 students, altogether so far 1800 - have been graduated in radiation-protection courses organised by the Foundation. The Somos Ltd. also provided financial support for the ELTE Eötvös Publishing Company to publish scientific text books, such as the Radiation Protection (2010), Hungarian Grandchildren of Prometheus (2013) and the Safety of Nuclear Reactors (2013).

Professor Solymosi is also the founder and the first Head of the PhD School of Military Engineering of ZMNE (later NKE) in 2001. Under his supervision 15 students have obtained PhD degree in Military Engineering so far.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Solymosi J.: Vegyi és Környezetbiztonsági Tanszék kutatásai a haderő fejlesztés érdekében Tudomány Napja 2002 Konferencia, ZMNE, Budapest,, Bemutatkoznak a Zrínyi Miklós Nemzetvédelmi Egyetem Vezetés- és szervezéstudományi Kar tanszékei, a tanszékek tudományos kutatásai, november 20., (2002)
- [2] Solymosi J., Gőcze I.: Összefoglaló adatok a hadtudomány művelőinek a legújabb eredményeiről MTA IX. o. Hadtudományi Bizottságának és Köztisztviselői tagjainak I. Konferenciája, Budapest, pp. 41-83., (2005)

- [3] Solymosi J, Gőcze I: A hadtudomány tudományos potenciálja - eredményeink, tennivalóink Nemzetvédelmi Egyetem Közlemények 9:(2) pp. 5-48. (2005)
- [4] Solymosi J, Gőcze I: Összefoglaló adatok a hadtudomány művelőinek a legújabb eredményeiről MTA IX. o. Hadtudományi Bizottságának és Köztisztviselői tagjainak I. Konferenciája, Budapest, pp. 41-83., (2005)
- [5] Solymosi J: A katasztrófavédelmi oktatás és kutatás a ZMNE-n 3. Veszélyhelyzet Menedzsment Technológia Konferencia, Balatonfüred, október 24-25., (2005)
- [6] Grósz Z, Vincze Á, Solymosi J: Katasztrófavédelmi szakemberképzés a Zrínyi Miklós Nemzetvédelmi Egyetemen VÉDELEM - KATASZTRÓFA- TŰZ- ÉS POLGÁRI VÉDELMI SZEMLE 2005:(5) pp. 19-20. (2005)
- [7] Solymosi J: A katonai műszaki tudományok legújabb kutatási eredményei Hadtudomány: A Magyar Hadtudományi Társaság Folyóirata XIX. évfolyam:(3-4) pp. 3-14. (2009) http://mhht.eu/hadtudomany/2009/3_4/2009_3_4_3_44.pdf (letöltve: 2014. 02. 25.)
- [8] András A, Ballay L, Bujtás T, Csete I, Deme S, Fehér I, Horváth K, Kanyár B, Koblinger L, Köteles Gy, Nádas I, Ormai P, Vincze Á, Zagyvai P, Zombori P: Sugárvédelem, Budapest: ELTE Eötvös Kiadó, 2010.
- [9] Solymosi J, Grósz Z, Csurgai J, Erdős J: Sugárvédelmi oktatás és kutatás a Nemzeti Közszolgálati Egyetem és katonai jogelőd intézményeinél In: XXXVII. Sugárvédelmi Továbbképző Tanfolyam: Hajdúszoboszló, Magyarország, 2012.04.24-2012.04.26. Budapest: ELFT Sugárvédelmi Szakcsoport, p. 8.
- [10] Solymosi J, Borsuk V, Pintér I, Vincze Á: A Somos Alapítvány a védelmi és biztonsági oktatásért és kutatásért közhasznú tevékenység a sugárvédelem érdekében. Előadás, ELFT XXXVII. Sugárvédelmi Továbbképző Tanfolyam, Hajdúszoboszló, 2012. április 24-26. http://www.sugarvedelem.hu/sugarvedelem/docs/kulonsz/2012sv/Pinter_Istvan_a%20vedelmi%20%C3%A9s%20biztonsagi.pdf (letöltve: 2014. 02. 25.)
- [11] Maróthy L (szerk.): Prométheusz magyar unokái. Aszódi A, Bajsz J, Bilecz F, Budy G, Cserhát A, Elter J, Kiss I, Lovass Gy, Ördögh J, Szatmáry Z, Trampus P, Lácza Szabó T (2013)
- [12] Atomreaktorok biztonsága I., II. Szerkesztők: Elter J, Gadó J, Holló E, Lux I, Budapest, Somos Környezetvédelmi Kft., ELTE Eötvös Kiadó, (2013) ISBN 978-312-180-1, ISBN 978-312-182-5
- [13] Az Alapítvány bejegyzése és tevékenysége, <http://www.sugarvedelem.hu/referenciak.htm> (letöltve: 2014. 02. 25.)
- [14] http://www.zmne.hu/ETDT/XXIXOTDK/DOCS/Bolyai_Dij_alapito.pdf (letöltve: 2014. 02. 14.)
- [15] Az alapítvánnyal és díjaival kapcsolatos 2011-es hírek oldala, <http://www.sugarvedelem.hu/index2011.htm> (letöltve: 2014. 02. 25.)
- [16] Atomerőmű, XXXVI. évfolyam 5. szám, 2013. május, 5. oldal, <http://www.atomeromu.hu/download/10387/2013.%20m%C3%A1jus.pdf> (letöltve: 2014. 02. 25.)
- [17] Kátai-Urbán L, Solymosi M: Katasztrófavédelmi díj létrehozása és tapasztalatai, Védelem Online: Tűz- és Katasztrófavédelmi szakkönyvtár Paper tan483. 5 p. (2014) <http://www.vedelem.hu/letoltes/tanulmany/tan483.pdf> (letöltve: 2015.09.09.)
- [18] Solymosi M: Tehetséggondozás a Katonai Műszaki Tudományokban, Bolyai Szemle 2: pp. 98-104. (2014) 09:(1) pp. 3-14. Link: http://uni-nke.hu/uploads/media_items/bolyai-szemle-2014_-ev-2_-szam.original.pdf (letöltve: 2015.09.09.)
- [19] Solymosi J, Solymosi M: Gondolatok „Az atomreaktorok biztonsága” című könyvről, Hadmérnök IX.:(1) pp. 124-129. (2014) Link: http://www.hadmernok.hu/141_12_solymosij.pdf (letöltve: 2015.09.09.)
- [20] Somos Alapítvány díjazottak: <http://www.sugarvedelem.hu/dijak.htm> (Letöltve: 2015.09.09)
- [21] Somos Alapítvány díjazottak: <http://www.energia.mta.hu/hu/content/dijak-kituntetesek> (letöltve: 2015.09.09.)

MÓDSZERREL

Major István¹, Janovics Róbert¹, Kurucz Júlia², Veres Mihály¹, Molnár Mihály¹

¹HEKAL Laboratórium, Isotoptech Zrt- MTA ATOMKI, 4026 Debrecen, Bem tér 18/c

²Debreceni Egyetem

Napjainkban egyre fontosabb szerepet kap a környezetvédelem. Ennek szellemében az Európai Unió célul tűzte ki a fosszilis tüzelőanyagok felhasználásának csökkentését. Egyik alkalmazott irányelv és módszer az, hogy a fosszilis üzemanyagokhoz megfelelő arányban biogén, azaz megújuló komponenseket kevernek. Az irányelvek betartását az egyes tagállamok hatóságai ellenőrzik. Az alkalmazott biogén vegyületek egy része azonos, vagy nagyon hasonló kémiai formában a fosszilis energiahordozóban eredetileg is megtalálható, vagy attól csak nagyon körülményes módon lenne elválasztható, kimutatható. Ezért a biogén komponens bekeverésének mérhetősége kapcsán felmerül a radiokarbon izotóp alapú mérésének alkalmazása, hiszen a kémiailag akár teljesen azonos képletek esetén is a fosszilis forrásból származó anyagból már rég elbomlott a kozmogén C-14, míg a recens biogén adalékok a légkörrel azonos, jól meghatározott radiokarbon tartalommal bírnak (kb. 226 Bq/kg C).

Az üzemanyagok C-14 tartalmát lehet mérni akár közvetlenül folyadékszcintillációs (LSC), azaz radiometrikus módszerrel is, ám ennek a módszernek nagy hátránya, hogy az ilyen típusú minták általában erősen színesek, így a kémiai kioltás (quench) hatás nagyon jelentős mértékű is lehet, illetve a mérés igen hosszú időt vehet igénybe. Ennek elkerülésére egy egyszerűsített előkészítési és AMS mérési módszert dolgoztunk ki. Ennek során az üzemanyagmintát MnO₂-ra cseppentettük, vákuum alatt leforrasztott üvegcsőben off-line kemencében elégetjük, végül a keletkezett CO₂-ot megtisztítjuk és grafit targetet állítunk elő belőle, majd az AMS berendezéssel a ¹⁴C/¹²C arányt megmérjük. A kidolgozott módszer megbízhatóságát, hatásfokát, reprodukálhatóságát, szórását s végül a teljes feltáráshoz és mérésre vonatkozó tipikus hiba és alsó méréshatár értékét a MOL-tól kapott különböző biogén tartalmú tesztminták segítségével ellenőriztük. Az átadott 14 darab különböző mintán összesen 69 db AMS mérést végeztünk, azaz minden mintát 4-5 alkalommal egymástól függetlenül preparáltunk és mértünk, hogy az ismételhetőség alapján reális hiba/bizonytalanság becslést tudjunk adni. Az előadásban az új módszer teljesítőképességét mutatjuk be.

DEVELOPMENT OF ^{14}C -BASED METHODS FOR DIRECT MEASUREMENT OF BIOGENIC FRACTION OF FUELS

István Major¹, Róbert Janovics¹, Júlia Kurucz², Mihály Veres¹, Mihály Molnár¹

¹HEKAL Laboratory, Isotoptech Ltd.- MTA ATOMKI, 18/c Bem tér, Debrecen 4026

²University of Debrecen

Nowadays environmental protection is getting more and more important role in our life. That is why the European Union has set a goal to reduce the use of fossil fuels in all fields. One of the applied principles and methods is admixing of biogenic, i.e. renewable components to the fossil fuels in a proper ratio. The observance of the EU directives is inspected by the authorities of the certain member states. Some of the applied biogenic compounds, in identical or similar form, are originally presented in the fossil energy sources as well; hence, they can be extracted and demonstrated only in a circuitous way. Thus the significance of ^{14}C -based methods have increased regarding the opportunities for quantification of the mixing ratio of biogenic components since in the case of chemically identical materials the cosmogenic radiocarbon has decayed in fossil ones long time ago, while the biogenic additives has a certain radiocarbon content (approximately 226 Bq/ kg C) identical with that of the atmosphere.

Radiocarbon content of fuels can be directly measured by liquid scintillation, i.e. radiometric method, however due to the yellowish and brownish discolouration of the samples, as a big drawback, the chemical quench effect can be significant as well as the measurements require a lot of time too. To avoid this, a simplified AMS preparation and measurement method was developed in our laboratory. In the course of our new method the fuel sample is dropped on MnO_2 reagent, then, in a muffle oven is combusted off-line in a sealed combustion tube evacuated to high vacuum and eventually the evolved CO_2 is purified using a high vacuum system. After the production of graphite target, the $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of the sample is measured by the MICADAS AMS facility. The reliability, efficiency, reproducibility, accuracy of the developed method was tested on samples with diverse biogenic fraction obtained from MOL Ltd. Altogether 69 AMS measurements were performed on the 14 pieces of different samples. All the samples were independently prepared and measured on 4-5 occasions for providing realistic uncertainty estimation.

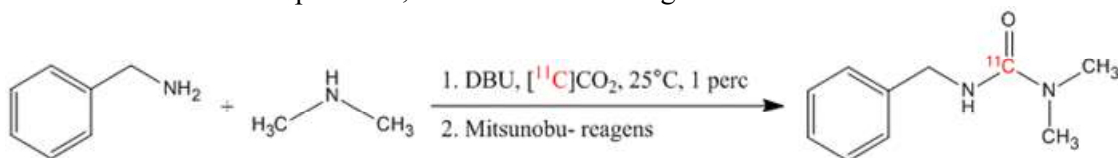
Jószai István, Jakabné Bálint Enikő Hajnalka, Mikecz Pál
Debreceni Egyetem, Nukleáris Medicina Intézet

Pozitronemissziós tomográfia (PET) alkalmazásával nyomon követhetők az élő szervezetben zajló fiziológiás folyamatok, amennyiben megvalósul a biokémiai reakciókban releváns szerepet vállaló molekulák pozitron bomló izotóppal való jelölése. A C-11 ebből a célból kitűnő választásnak bizonyul. Egyrészt a leképezéstechnika számára jó minőségű képet biztosít. Ugyanakkor a biológiailag aktív molekulák kivétel nélkül tartalmaznak szén atomot, így a C-11 izotóp bevitel nem változtat az eredeti képleten, ami különösen fontos a gyógyszerkutatás számára. A radioaktív nyomjelzés szemszögéből nézve pedig ígéretes az a tudáshalmaz, amit a szerves kémiai szintetikus eljárások kínálnak.

Az esetek túlnyomó részében a C-11 jelzés metilezési eljárásokkal történik [^{11}C]metil-jodid vagy [^{11}C]metil-triflát alkalmazásával. Eredményképpen a prekursor molekula heteroatomjához (N,O,S) kötődik egy [^{11}C]metil csoport. A jelzési stratégia alapvetően két hátrányban szenvedhet: sok esetben körülményes eljárásokkal preparálható a jelölni kívánt molekula, valamint *in vivo* a jelzett vegyület stabilitása nagy mértékben lecsökkenhet a demetilezési folyamatokból kifolyólag. Amennyiben a fenti tényezők jelentős nehézségeket okoznak, a metilezéstől eltérő nyomjelzési eljárás választása indokolt. A [^{11}C]CO $_2$ jelölő ágens megoldást nyújthat a problémára a karbamid-, karbamát-, oxazolidinon- vagy karbonsav származékok radiokémiai szintézise esetén.^[1]

Munkánk során olyan szintézis panel megépítését tűztük ki célul, amellyel koncentrálnálható a ciklotronból érkező [^{11}C]CO $_2$ és kis térfogatban használható fel nyomjelzéshez. Az izotóp előállítása $^{14}\text{N}(p,\alpha)^{11}\text{C}$ magreakcióval történik. A C-11 tartalmú széndioxid kialakulását a targetgáz 1% O $_2$ tartalma biztosítja. A szintézis panel a továbbiakban sikeresen válhat alkalmazhatóvá ismert jelzési módszerek segítségével PET markerek előállítására. Ugyanakkor új [^{11}C]CO $_2$ jelölési eljárások tanulmányozása is megvalósítható a modullal.

A szintézis panel alapvető egységei: a molekulaszűrőt tartalmazó acélcső, reaktor, tárolóedények, terméket felfogó edény, hulladéktároló edény Teflon vagy PEEK csővezéssel van összekötve Bürkert típusú két- és háromutas szelepek közbeiktatásával. A szelepek, a fűtés/hűtés, a radioaktivitás detektorok és az áramlásmérők vezérlését ADAMView szoftver segítségével végeztük. A [^{11}C]CO $_2$ koncentrállását és a targetgáz szennyező komponenseitől való megtisztítását az acélcsőben tömörített 4Å átmérőjű molekuláris szűrőn (Alltech) való megkötésével valósítottuk meg szobahőmérsékleten. A [^{11}C]CO $_2$ deszorpcióját He árammal 250°C-on hajtottuk végre az acélcövet körülvevő kemence felfűtése révén. A [^{11}C]CO $_2$ -t a reaktorban acetonitril és 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undek-7-én (DBU) elegyében fogtuk fel 92,9±4,5% hatékonyság mellett. További reagensek a tárolóedényekből juttathatók a reaktorba He nyomással a megfelelő szeleprendszeren és csővezetéken keresztül. A kiépített modul tesztelését az irodalomban ismert eljárás alapján végeztük.^[2] Benzil-amin és dimetil-amin prekursorokból kiindulva [^{11}C]CO $_2$ és Mitsunobu reagens hatására jelzett karbamidszármazékot kaptunk 70,6% nem bomláskorrigált hozammal.



[1] Rotstein B. H. et al. *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 5621.

[2] Dheere A. et al. *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 8193.

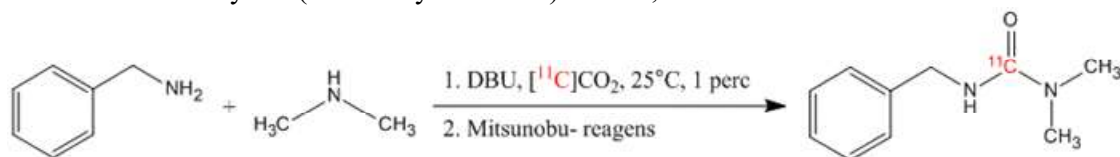
István Józai, Enikő Hajnalka Bálint Jakabné, Pál Mikecz
Department of Nuclear Medicine, University of Debrecen

Positron Emission Tomography (PET) can be used successfully to monitor physiological processes in living organism. For this purpose biologically active compounds have to be labeled with positron-emitting radionuclide. C-11 could be a perfect choice, since it produces high quality PET images. Additionally, C-11 is attractive isotope due to the possibility of producing an identical, i.e. 'carbon-11- copy' of model compounds using conventional synthetic procedures of organic chemistry.

Vast majority of C-11 labeling is performed by methylation using $[^{11}\text{C}]\text{methyl-iodide}$ or $[^{11}\text{C}]\text{methyl-triflate}$. Consequently, $[^{11}\text{C}]\text{methyl}$ group is bonded to one of the heteroatoms (N,O,S) of precursor. The labeling strategy could have two basic drawbacks. First, precursor molecule can be synthesized only with sophisticated preparative methods. On the other hand, stability problems may arise *in vivo* due to desmethylation processes. Labeling with $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$ precursor could provide an alternative method to produce derivatives of carbamic acid, urea, carbamate and oxazolidinones.^[1]

The goal of this work was to design a synthesis module to concentrate $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$ obtained from cyclotron as well as to purify it from gaseous impurities. Production of C-11 isotope is performed by $^{14}\text{N}(\text{p},\alpha)^{11}\text{C}$ reaction. $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$ can be obtained due to action of O_2 (1%) in target gas. The new synthesis module can be used to produce tracers for PET investigation as well as to study new labeling methods with $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$.

Basic components of the synthesis module, i.e. stainless steel tube, reactor, reagent vessel, product vessel, waste are connected with Teflon or PEEK tube as well as solenoid valves (Bürkert). ADAMView software is used to control valves, heating/cooling system, radioactive detectors and flow meters. Concentration and purification of $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$ was performed using stainless steel tube filled with molecular sieve 4Å (Alltech) at ambient temperature. Desorption of $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$ was achieved due to He flow and raising the temperature of molecular sieve to 250°C. A mixture of acetonitrile and 1,8-Diazabicycloundec-7-ene (DBU) in the reactor was applied to harvest $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$ with efficiency of 92,9±4,5%. Additional compounds could be transferred to the reactor from reagent vessels by He pressure. The performance test of the synthesis module was accomplished by production of C-11 labeled urea derivative using benzylamine, dimethylamine, $[^{11}\text{C}]\text{CO}_2$ as well as Mitsunobu reagent.^[2] The radiochemical yield (non decay corrected) was 70,6%.



[1]. Rotstein B. H. et al. *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 5621.

[2]. Dheere A. et al. *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 8193.

**2015. október 20.
kedd**

**a
„*Vértes Attila Ifjúsági Nívódíj*”
elnyerésére benyújtott
közlemények**



PÁLYÁZATI FELHÍVÁS

A „Vértes Attila Alapítvány” nevű szervezet (a továbbiakban: Alapítvány), együttműködésben az MTA Radiokémiai Tudományos Bizottságával, (a továbbiakban: MTA RKTB) és a Magyar Kémikusok Egyesületével (a továbbiakban: MKE), a 35-évnél fiatalabb kutatók kiemelkedő kutatási eredményeinek elismerésére ösztöndíjat alapított

„Vértes Attila Ifjúsági Nívódíj”

elnevezéssel.

1. A Vértes Attila Ifjúsági Nívódíj (a továbbiakban: Nívódíj) azoknak a 35-évnél fiatalabb kutatóknak adományozható, akik a radiokémia tudományok területén végzett kutatási témájuk kidolgozásában az utolsó két évben kimagasló eredményt értek el. Ez lehet a kutatási munkából írt, már megjelent vagy elfogadott, referált cikk, vagy a kutatási munka minimum 4, maximum 6 oldal terjedelmű (angol vagy magyar nyelvű) összefoglalója.

A Nívódíjat a pályázatra megfelelő formátumban benyújtott írásos anyag, valamint az MTA RKTB és az MKE közös szervezésében évente zajló „Őszi Radiokémiai Napok” elnevezésű konferencián tartott előadás alapján a Szakértői Kuratórium ítéli oda.

2. A Nívódíj két kategóriában ítélhető oda:

I. kategória: Vértes Attila Ifjúsági Nívódíj

II. kategória: Vértes Attila Ifjúsági Nívódíj, Különdíj

Az I kategória nyertese nettó 80.000,- Ft, azaz nyolcvanezer forint összegű Vértes Attila Ösztöndíjban részesül. Az II kategória nyertese nettó 50.000,- Ft, azaz ötvenezer forint összegű Vértes Attila Ösztöndíjban részesül. A Különdíj azoknak a sikeres pályázóknak adományozható, akik második, vagy további helyezést értek el.

3. Oklevél illeti meg a díjazott fiatal kutatót és témavezetőjét. Az okleveleket az MKE készítteti el, és azt a MTA RKTB elnöke, az MKE képviselője és az Alapítvány képviselője írja alá.

Az ösztöndíjat a nyertesek részére az Alapítvány biztosítja és utalja át a díjazottaknak a Szakértői Kuratórium jegyzőkönyve, és a díjazottak által kitöltött személyi adatlap alapján.

A díjazott az ösztöndíjat oktatási intézményekben folytatott tanulmányokra, kutatásra, vagy külföldi tanulmányútra köteles fordítani.

4. Az ösztöndíj odaítéléséről az Alapítvány által felkért Szakértői Kuratórium dönt.

A Szakértői Kuratórium elnöke: az Alapítvány alapítója, vagy annak delegáltja.

Tagjai:

- Az MTA RKTB elnöke

A beérkező közleményeket bíráló szakértők:

- Wojnárovits László, a kémiai tudomány doktora
- Lévy Béla, az MTA Doktora,
- Vincze Árpád, PhD (kémia).

A bíráló szakértők helyébe azok bármilyen okból történő visszalépése esetén az Alapítvány kuratóriuma jogosult más személyt felkérni.

Tanácskozási jogú tagok:

- az MTA RKTB titkára (egyben a Szakértői Kuratórium titkára) és
- az MTA RKTB Munkabizottságok elnökei vagy delegáltjaik.

Állandó meghívottak:

- Az Alapítvány kuratóriuma.

5. A Szakértői Kuratórium a Nívódíjra vonatkozó tudnivalókat, továbbá ezt a pályázati felhívást a „Őszi Radiokémia Napok” konferencia felhívással együtt teszi közzé az MKE honlapján.

Az írásos pályázati munkát (elfogadott referált cikk esetén angol és magyar nyelvű absztrakttal együtt) a konferencia honlapján lévő on-line jelentkezési rendszeren keresztül kell benyújtani. Az érvényes pályázathoz le kell adni továbbá a pályázati adatlapot és az aláírt társszerzői nyilatkozatokat. Ezek a formanyomtatványok szintén letölthetők a konferencia honlapjáról. A pályázati adatlapot és az aláírt társszerzői nyilatkozatokat elektronikusan, továbbá postai úton egy eredeti példányban kell eljuttatni a konferencia szakmai szervezőjének (Szentmiklósi László, szentmiklosi.laszlo@energia.mta.hu, MTA Energiatudományi Kutatóközpont 1525 Budapest 114., Pf.: 49.) A pályázat benyújtási határideje 2015. szeptember 15. (Az elektronikus anyagok beérkezése és a nyomtatott anyagok postabélyegzője.)

6. A Nívódíj ünnepélyes átadására az MKE által szervezett Őszi Radiokémiai Napokon, ünnepélyes díjátadás keretében kerül sor. A Nívódíjat az MTA RKTB elnöke vagy delegáltja, a Szakértői Kuratórium elnöke vagy delegáltja és a Vértess Attila Alapítvány képviselője adja át a Nívódíjban részesített személyeknek.

Budapest, 2015. július 21.

.....
Dr. Androsits Beáta
az MKE igazgatója

.....
Dr. Homonnay Zoltán
az MTA RKTB elnöke,
a Vértess Attila Alapítvány
Kuratóriumának elnöke

A TRIKLÓR-ETILÉN BAKTERIÁLIS LEBONTÁSÁNAK VIZSGÁLATA C-14 NYOMJELZÉSES MÓDSZERREL

Varga Tamás*, Janovics Róbert, Molnár Mihály

Magyar Tudományos Akadémia Atommagkutató Intézet, Hertelendi Ede Környezetanalitikai Laboratórium, Debrecen, Bem tér 18/c

Absztrakt

Az ENVIKUT projekt keretében vizsgáltuk a *Pseudomonas putida* F1, gram negatív, aerob baktériumot, amely képes lehet felvenni és metabolizálni a komoly környezetszennyezési problémákat okozó triklór-etilént (TCE). Vizsgálataink során kidolgoztunk egy módszert, amellyel a baktériumok és táptalajuk ^{14}C tartalmát és stabilizotóp arányát mérhetjük EnvironMICADAS gyorsító tömegspektrométerrel és stabilizotóp arány mérő tömegspektrométerrel. A stabilizotóp-arány mérések segítségével kimutatható volt az izotóp-arány negatív irányba való eltolódása, ami a mikrovilágra jellemző. Továbbá az általunk kidolgozott módszer segítségével bebizonyítottuk, hogy a baktérium képes felvenni és metabolizálni ezt a rendkívül perzisztens vegyületet. Mivel a sejttömegben is kimutatható volt a megnövekedett aktivitás, továbbá folyamatos aktivitásnövekedés volt megfigyelhető a vizsgálat 5 órás időtartama alatt. Ezáltal egy új lehetséges bioremediációs módszerről beszélhetünk.

Kulcsszavak: radiokarbon, stabilizotóp, baktérium, triklór-etilén

Abstract

Within the framework of the ENVIKUT project we studied the *Pseudomonas putida* F1, gram negative, aerob bacteria that may be able to take on and metabolize a trichloroethylene (TCE) what can cause heavy environmental pollution. We developed a reliable method to measure ^{14}C by EnvironMICADAS accelerator mass spectrometer and stable isotope ratio by stable isotope ratio mass spectrometer in the bacteria and its medium. By the stabilisotope-ratio measures we could manifest the fractionation what is well known in the micro world. Furthermore, by our method we could convince that the bacteria can take on and metabolize the quite persistent TCE, because we could measure the increased activity in the mass off cells and continuous increase of activity was measured in the 5 hour period. Thereby, we can mention a new bioremediation method.

Keywords: radiocarbon, stable isotope, bacteria, trichloroethylene

1. BEVEZETÉS

Az egykoron oldószerként és zsírtalanításra, tisztításra használt triklór-etilén jelentős kockázatot jelent napjainkban. Rákkeltő vegyület révén rendkívüli veszélyt jelent az élővilág minden résztvevőjére. Hatása fajonként eltérő lehet, ám állatkísérletek és radioaktív nyomjelzés segítségével kimutatták, hogy a TCE és metabolitjai képesek a DNS-hez kötődni így részt vehetnek a tumorigenezisben [1] [2] [3]. A vegyület in situ eltávolításánál a környezetből különböző paramétereket kell figyelembe vennünk, mivel a vegyszeres kezelés lehet olcsóbb, de gyakran katalizátorokat és utókezelést, semlegesítést igényelhet. Szemben ezzel, bioremediációs, biotechnológiai módszerek során baktériumok segítségével ártalmatlaníthatjuk az anyagokat, káros melléktermékek megjelenése nélkül. Amennyiben az általunk vizsgált *Pseudomonas putida* F1 baktérium képes bontani, és akár felhasználni az eltávolítani kívánt vegyületet, akkor ezen eljárásokkal olcsón és igen nagy hatékonysággal háríthatunk el nagy területű szennyezéseket. Ám a biológiai rendszerek anyagáramlása, baktériumok metabolizmusa rendkívül összetett. Ezért kiemelt hangsúlyt kell fektetnünk a transzport folyamatok felderítésére. Mivel a Magyar Tudományos

Akadémia Atommagkutató Intézetében működő, Hertelendi Ede Környezetanaltikai Laboratórium rendelkezik nagy teljesítményű ^{13}C izotóparány és ^{14}C mérésre alkalmas tömegspektrométerrel, így a vegyület membrán transzport vizsgálatára a radiokarbon nyomjelzést választottuk. A radioaktív nyomjelzés rendkívül jól alkalmazható különböző anyagcsere folyamatok vizsgálatára, ahol a sugárzó és nem sugárzó izotópok kémiaiilag teljesen azonosan viselkednek és vesznek részt a különböző folyamatokban, viszont az így hozzáadott ritkább, radioaktívan bomló elem mérésével nyomon követhetők a transzport folyamatok [4] [5] [6]. Magyarországon a radiokarbont a 80-as évektől alkalmazzák az archeológiában és a nukleáris környezeti monitorozás területén egyaránt [7]. Az EnvironMICADAS dedikált rutinszerű ^{14}C mérésekre fejlesztett gyorsító tömegspektrométer segítségével igen pontosan mérhetjük a radiokarbon szint változását a baktériumban és táptalajában, ám alkalmazásának hátránya a magas műszerigény és az összetett minta előkészítési eljárás [8] [9]. Viszont olyan káros vegyületeknél mint a TCE, fontos a nagy pontosságú, precíz eszközök alkalmazása. A bioremediációs eljárások során előszeretettel alkalmazott *Pseudomonas putida* F1 baktérium a toluol dioxigenáz enzim és enzimrendszerének köszönhetően kometabolizmus révén képes lehet oxidálni, biológiai úton lebontani a vegyületet [10] [11].

2. ANYAG ÉS MÓDSZER

2.1. A triklór-etilén vizes oldatának roncsolása

Elsőként a TCE vizes oldatának roncsolását hajtottuk végre. A vizsgálatban 5 ml krómkénsav és 10 ml kénsav-ezüstsulfát mellé 10 ml, 0,65 g/l TCE oldatot injektáltunk fecskendővel vákuumtérbe. Ezt követően 120 °C-on 48 óráig roncsoltuk az oldatot. Majd a keletkezett CO_2 gázt tisztítottuk, mennyiségét mértük és $\delta^{13}\text{C}$ stabilizotóp-arányát Thermo Finnigan Delta plus XP típusú stabilizotóp-arány mérő tömegspektrométer segítségével határoztuk meg. Ezek alapján vizsgáltuk a roncsolás hatásfokát és minőségét.

2.2. Radioaktív nyomjelzés

A vizsgálatok során a kezeletlen kontroll baktérium csoport mellett dolgoztunk triklór-etilénnel kezelt mintacsoporttal, majd később, erre a célra beszerzett radioaktívan nyomjelzett TCE-t alkalmaztunk a transzport folyamatok nyomonkövetésére.

2.3. Mintaelőkészítés $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$ és ^{14}C mérésre

Az előkészítés során 15 ml-es centrifugacsőbe 4,5 ml mintát mértem, amelyet 6000 rpm-en, 4°C-on 30 percig centrifugáltam, a baktériumok elválasztásának céljából. A felülúszót eltávolítottam további mérésekre megőrizve. A leülepedett baktériumokat kétszer, szénmentes desztillált vízzel öblítettem, és az előzőekben meghatározott módon centrifugáltam. A desztillált vizet a baktériumokról a felülúszóhoz mértem át, így megőrizve azon anyagokat, amelyek esetleg a baktériumok felületén megtapadtak és a desztillált vízzel eltávolíthatók.

Ezt követően kémcsőbe helyeztem a felülúszót és a kinyert, átöblített baktériummennyiséget, majd liofilizáltam azt. Ezt követően mind a baktériumok tömegét és az oldat szárazanyagtartalmát mértem. Az így nyert mintákból, felülúszókból 0,7 mg-ot mértem automata mintaadaló stabilizotóp-arány mérésre és a baktérium és felülúszó mintákból (ahol a kinyert mennyiség lehetővé tette), 2-mg-ot pedig AMS mérésre készítettem elő. Ahol az AMS mérésre szánt mintákat MnO_2 oxidáló reagens segítségével égettük el. A bemért mintamennyiség kétszeres mennyiségét mértük be MnO_2 -ból, majd 550 °C-on 12 órán át égettük vákuumban forrasztással lezárt zárt üvegcsőben. A bemért mintából ily módon keletkezett szén-dioxidot a reakciócső feltörése után a szennyező anyagoktól, víztől elválasztva speciális rendszeren, vízkifagyasztó csapdán keresztül vezetve megtisztítottam. A keletkezett CO_2 abszolút mennyiséget egy ismert térfogatú térben, adott hőmérsékleten nagy pontosságú nyomásméréssel határoztam meg, az ideális gáztörvény alapján. Ezt a feltárási folyamatot követően került a minta grafitizálásra, majd AMS ^{14}C mérésre. A minták mellett a háttérkorrekció érdekében, azokkal

egyidejűleg és azonos módszerrel szerves, de ^{14}C mentes (fosszilis) nemzetközi referencia anyagot preparáltam és analizáltam. Majd meghatároztuk a tápoldat és baktérium minták $\delta^{15}\text{N}$ és $\delta^{13}\text{C}$ stabilizotóp arányát és fajlagos C-14 aktivitását.

3. EREDMÉNYEK

3.1 Roncsolás eredményei

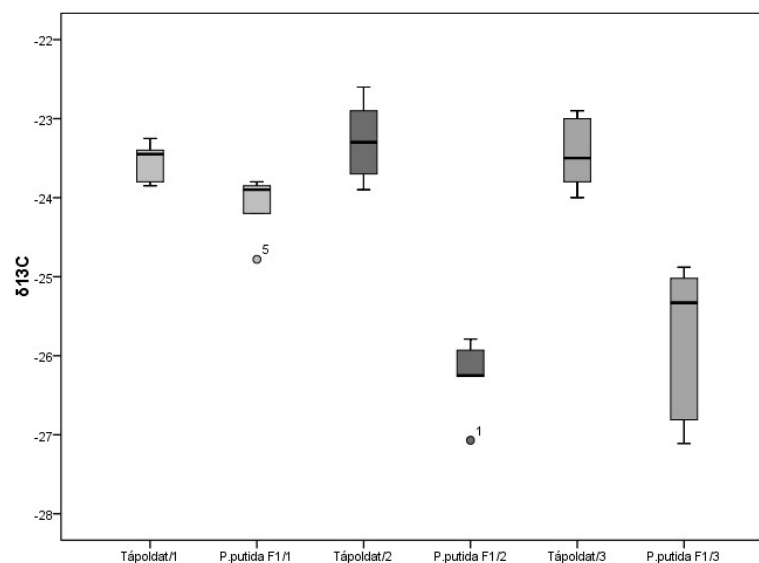
A roncsolási vizsgálatok eredményei alapján elmondható, hogy a TCE még igen erős oxidáló sav jelenlétében sem bontható le teljes mértékben. A kihozatal és a stabilizotóp-arány között kismértékű korreláció volt megfigyelhető, a hatásfok igen erős oxidálószer és hosszantartó roncsolás következtében is csak 50 % körüli értékre tehető. Ezt a hatásfokot javíthatjuk más vegyszerek és katalizátorok adagolásával. Ám ezen adatok jól demonstrálják, hogy a vegyület rendkívül perzisztens, a környezetben igen nehezen bomlik le.

3.2. C-14 Tesztmérések eredményei

A kidolgozott módszer segítségével végrehajtott AMS ^{14}C tesztmérési eredmények alapján megállapíthatjuk, hogy a fejlesztések során kidolgozott ^{14}C minta-előkészítési és mérési módszer igen jól reprodukálhatóan adta a nemzetközi referencia anyagra (IAEA-C7) várt ^{14}C fajlagos aktivitás (100 pMC = 0,226 Bq $^{14}\text{C}/1\text{ gC}$) értékeket. Tehát a kidolgozott szerves anyag előkészítési módszer, s az alkalmazott méréstechnika kiválóan teljesíti a kutatási célul kitűzött analitikai pontossági paramétereket.

3.3. $\delta^{15}\text{N}$ és $\delta^{13}\text{C}$ eredmények

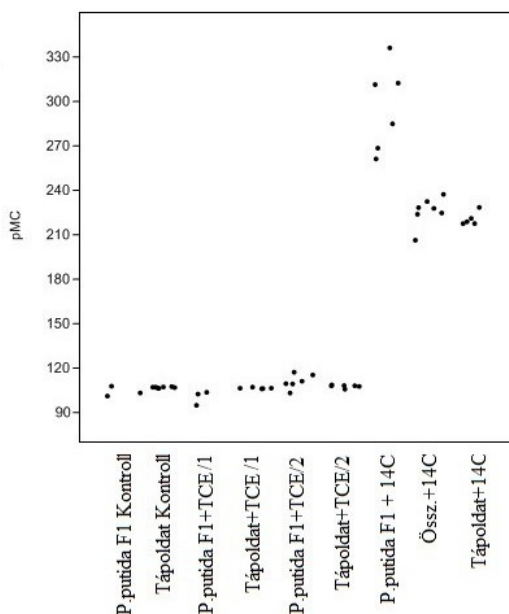
A szakirodalmi adatokkal egyezően, a mikrovilágban ismert negatív irányú izotópfractionálódás figyelhető meg. A tápoldat és baktérium minták $\delta^{13}\text{C}$ stabilizotóp-arányának alakulását a 1. ábra szemlélteti. Ahol jól látható, hogy az elsőszámú, TCE-vel kezelt mintasorozatban kisebb mértékű frakcionálódás figyelhető meg, ennek oka lehet az osztódás alacsonyabb mértéke, így a baktériumtömegben még az eredeti, nem a tápoldatból felépített és frakcionálódott szén izotóparánya jelentősen befolyásolja a végeredményt. Továbbá a harmadik, szintén TCE-vel kezelt mintasorozatban, jóval nagyobb szórás figyelhető meg, a kontroll minták értékeihez képest. Akár a TCE gátló hatása is magyarázat lehet a frakcionálódás alacsony mértékére és szórás növekedésére. A TCE valamilyen gátló és zavaró hatást fejt ki a baktérium életfolyamataira, ami a stabilizotóp-arány alakulásánál jól megfigyelhető. A negatív irányba való eltolódást a $\delta^{15}\text{N}$ esetében is sikeresen kimutattuk, ahol TCE kezelt mintákat nem vizsgáltunk. Ám ezen adatok nem szolgáltatnak számunkra információt a baktérium TCE bontó képességéről, ezért fontos alkalmazni a radioaktív nyomjelzés technikáját, hogy pontos képet kaphassunk a *P.putida F1* TCE degradáló képességéről.



1. ábra: Stabilizotóp-arány alakulása

3.4. Radiokarbon mérések eredményei

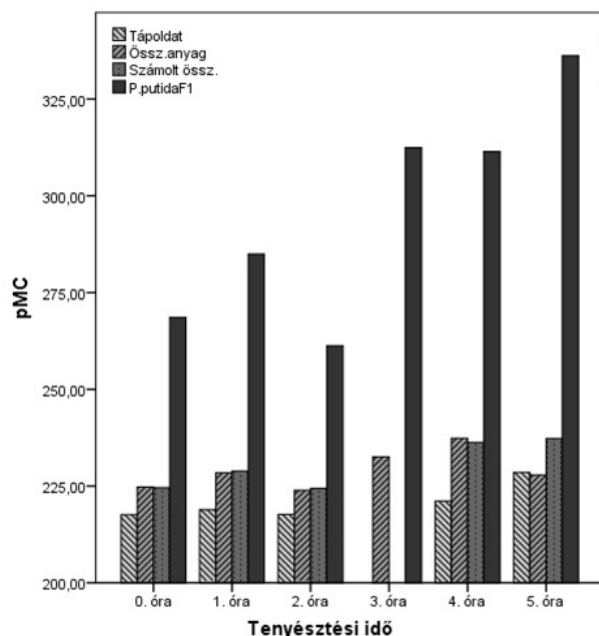
Ahogy a 2. ábrán jól látható, a kontroll mintáknál több mint 100 pMC-vel nagyobb érték mérhető minden egyes radioaktívan nyomjelzett mintában. Kiemelendő a „P.putida+14C” jelzésű minta, ahol a legmagasabb fajlagos ^{14}C koncentráció figyelhető meg.



2. ábra: Radiokarbon mérések eredményei

Tehát a baktérium valamilyen mértékben képes felvenni és feldolgozni a triklór-etilént, mivel az itt is jól látható módon kimutatható mind a baktérium száraz sejtömegében, és a tápoldatban egyaránt. Itt is jól látható, hogy az „Össz.+14C” jelzésű, tápoldat szárazanyagát és baktériumokat egyaránt tartalmazó kiszárított minta valamivel magasabb fajlagos ^{14}C koncentrációt mutat, mint a „Tápoldat+14C” jelzésű minta, amely csak a tápoldat szárazanyagát jelöli. Fontos kiemelni, hogy a radioaktívan nyomjelzett baktérium mintáknak nem a variációjuk a nagy, nem azért figyelhető meg szóródás a pontok között, hanem folyamatos aktivitásnövekedés figyelhető meg a

különböző időpontokban vett minták között. A vizsgálat során mértem az összes anyagmennyiség (tápoldat és baktérium, különválasztás nélkül), a tápoldat és a centrifugálással elválasztott baktériumtömeg fajlagos aktivitását. Továbbá az egy időponthoz tartozó tápoldat és baktérium minták súlyozott átlagából egy számított értéket határoztunk meg, amely az össz. anyagmennyiséggel egyező eredményt kell, hogy adjon. Mivel a két érték átlagából adódik az összes anyagmennyiség fajlagos aktivitása, itt viszont figyelembe kell venni a tömegarányokat, így a számításnál a bemért pontos anyagmennyiséggel határoztuk meg az értéket. Ahogy a 3. ábrán is látható, a tápoldat aktivitása szinte konstansnak mondható, nem változik jelentős mértékben a vizsgálat időtartama alatt, valamilyen formában megemeli a tápoldat aktivitását a radioaktívan nyomjelzett triklór-etilén, mivel az előzőekben tárgyalt 100 pMC körüli értéket egy 200 pMC-t is meghaladó értékre emeli, valamilyen nem illékony formában lehet jelen az anyag, kötődve a tápoldat anyagaihoz, ahonnan a szárítás következtében nem illan el. Viszont jól látható, hogy a baktériumtömegben szinte folyamatosan növekvő fajlagos ^{14}C koncentráció figyelhető meg. A baktériumtömeg növekedésével párhuzamosan, valamilyen módon nem csak bejut a baktériumokba a TCE hanem valamilyen formában képesek is lehetnek azt beépíteni szervezetükbe, mivel folyamatos ^{14}C koncentráció figyelhető meg. Ám jól látható, hogy a kezdeti, 0.órás baktériummennyiségben is jelentős növekedés figyelhető meg az említett 100 pMC körüli értékhez. Ez alapján megállapítható, hogy a vegyület képes átjutni a baktérium sejtfalán, és valamilyen módon kötődik is ott, mivel a szárítás során nem illan el onnan. Ez az irodalmi áttekintésben említett kutatásokat támasztja alá, miszerint a TCE és metabolitjai képesek a DNS-hez és egyes fehérjékhez kötődni [2] [3].



3. ábra: Radioaktívan nyomjelzett minták eredményei

ÖSSZEFOGLALÁS

Az ENVIKUT projekt keretén belül, a Debreceni Egyetem különböző tanszékeivel sikeresen együttműködve vizsgáltunk egy baktériumot, amely a későbbiek folyamán alkalmas lehet bioremediációs eljárások során degradálni a környezetben megjelenő triklór-etilént.

Összegzésként elmondható, hogy sikeres módszerfejlesztés mellett képesek voltunk követni a baktérium stabilizotóp-arányának változását, amellet hogy a nagy pontosságú EnvironMICADAS gyorsító tömegspektrométer segítségével be tudtuk bizonyítani, hogy képes

a rendkívül veszélyes triklór-etilén degradálására. A módszer további kísérletek alapjául szolgálhat és egy lehetséges biotechnológiai eljárást, kármentesítési lehetőséget vetít elő.

A munka a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0043 számú ENVIKUT projekt keretében, az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

IRODALOM

- [1] R. Fahrig, S. Madle, H. Baumann (1995): Genetic toxicology of trichloroethylene (TCE), *Mutation Research* 340, 1-36p
- [2] A. Kautianien, J.S. Vogel, K.W. Turtelaub (1997): Dose-dependent binding of trichloroethylene to hepatic DNA and protein at low doses in mice, *Chemico-Biological Interactions*, Vol. 106. , Issue 2., 109-121p
- [3] S. Barnerjee, B.L. Van Duuren (1978): Covalent Binding of Carcinogen Trichloroethylene to Hepatic Microsomal Proteins and to Exogenous DNA in vitro, *Cancer Research*, Vol. 38., 776-780p
- [4] Hevesy G., Paneth F. (1938): *A Manual of Radioactivity*. Oxford University Press 306 p
- [5] Hevesy G. (1948): *Radioactive Indicators*. Interscience Publishers, Inc., New York 556 p.
- [6] Kamen M. D. (1951): *Radioactive tracers in biology*. New York: Academic Press INC. 429 p.
- [7] Csongor É, Hertelendi E. 1986. Low-level counting facility for ¹⁴C dating. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 17(5-6):493-7
- [8] SYNAL, H.A., STOCKER, M. & SUTER, M. (2007): MICADAS: a new compact radiocarbon AMS system. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 259 7-13.
- [9] Molnár M, Rinyu L., Janovics R., Major I., Veres M., 2012. Az új debreceni C-14 AMS Laboratórium bemutatása (Introduction of the new AMS C-14 Laboratory in Debrecen). *Archeometriai Műhely* IX/3, 147-160.
- [10] S. Heald, R.O. Jenkins (1994): Trichloroethylene removal and oxidation toxicity mediated by toluene dioxygenase of *Pseudomonas putida*, *Applied Environmental Microbiology*, Vol. 60., No. 12., 4634-4637p
- [11] C. Peterson (1999): *Aerobic Degradation of Trichloroethylene*, Birgham Young University

ENHANCING THE BIOLOGICAL DEGRADABILITY OF SULFAMETHOXAZOLE BY IONIZING RADIATION TREATMENT IN AQUEOUS SOLUTION

Gyuri Sági^{*1}, Krisztina Kovács¹, Anikó Bezsenyi², Tamás Csay¹, Erzsébet Takács¹, László Wojnárovits¹

¹*Institute for Energy Security and Environmental Safety, Centre for Energy Research, Hungarian Academy of Sciences, 1121, Konkoly-Thege Miklós út 29-33. Budapest, Hungary*

²*South-Pest Wastewater Treatment Plant, H-1238, Meddőhányó street 1. Budapest, Hungary*

Absztrakt

Munkánk során az ionizáló sugárzás hatására bekövetkező változásokat követtük nyomon 0.1 mmol dm⁻³ szulfametoxazol (SMX) oldatokban, biológiai bonthatóság és toxicitás tekintetében. A biológiai bonthatóságot az eleveniszappal oltott minták ötnapos biológiai oxigénigényének meghatározásával jellemeztük és az eredmények már 0,4 kGy dózisonál növekedést mutattak. A dózis növelésével tovább emelkedtek az értékek, jelezve a kiindulási molekula biológiailag kezelhető vegyületekké alakulását. A dózis és a koncentráció növelésének függvényében az eleveniszap oxigénfogyasztásának gátlása volt megfigyelhető. A gátlás növekedése és a kezelés során keletkező H₂O₂ szoros összefüggést mutatott, aminek alapján a megnövekedett toxikus hatások háttérben feltehetően a H₂O₂ áll.

Abstract

The objective of this work was to follow up the effects of ionizing radiation treatment on 0.1 mmol dm⁻³ aqueous solutions of sulfamethoxazole concerning biological degradability and toxic properties. The biodegradability was specified by five day biological oxygen demand, using municipal activated sludge, and the results showed an improvement with applying only 0.4 kGy dose. Prolonged irradiation led to further increase, indicating a conversion to biologically treatable substances. Increment in respiration inhibition of municipal activated sludge was observed in function of dose and concentration. The increase of inhibition and formation of H₂O₂ showed a strong correlation.

I. INTRODUCTION

Removal of organic pollutants from wastewater is mostly done by activated sludge treatment. As the metabolic processes of the microorganisms are adapted to biotic compounds, many artificial organic molecules show great resistance to biological decomposition and may also be harmful to living organisms. To avoid deterioration of wastewater effluent quality, further purification steps would be necessary to eliminate these compounds. Ionizing radiation treatment, an advanced oxidation processes (AOP), proved to be effective in removal of these substances, including sulfamethoxazole (SMX), a widely used sulfonamide antibiotic. SMX is constantly present in the environment, up to µg dm⁻³ concentrations, due to continuous emission from wastewater treatment plants.

It has been shown that SMX is highly resistant to biological degradation [1]. Therefore, numerous AOP were tested to degrade SMX [2, 3, 4], but only few studies were attempting to simultaneously follow up the changes of biodegradability and the inhibitory effects of products formed [5, 6, 7]. These studies showed similar trends in biochemical oxygen demand (BOD) and toxicity changes, as the prolonged treatment resulted in further biodegradability increment and decrease of inhibitory effects. During application of AOP, SMX shows similar degradation schemes and similar products form. In the first phase formation of hydroxylated products takes place, followed by ring cleavage to aliphatic molecules and further fragmentation that finally ends up with inorganic species [8, 9]. Identification of products formed before the ring cleavage is properly detailed in the literature [10, 11], but little is known about their biodegradability. However, the literature is quite deficient in identification of organic degradation products formed after ring cleavage, but generally, hydroxyl radical reactions with organic compounds may lead to formation of aldehydes,

alcohols, ketones and carboxylic acids [12] in this phase. Formation of oxamic-, maleic-, acetic-, formic-, pyruvic- and oxalic acids were described in the literature [9, 11, 13]. In case of these substances, high BOD₅ (five-day biochemical oxygen demand) values were obtained [14, 15].

The aim of this study was to follow up changes in biological degradability (BOD₅) during SMX treatment by ionizing radiation and to investigate the inhibitory effects of degradation products on the same biological community (municipal activated sludge). In order to assess comparable results of products at different stages of degradation, COD (chemical oxygen demand) equivalent load rates were used for activated sludge respiration inhibition tests. In this way, the “dilution” caused by mineralization did not affect the inhibition results, as it may by the usual, volume based sample introduction.

II. EXPERIMENTAL

The chemicals were purchased from VWR, while the activated sludge was supplied by the Budapest Sewage Works from the South-Pest Wastewater Treatment Plant’s aeration basin. Irradiations were carried out by a ⁶⁰Co (1.85 PBq) SSL-01 panoramic type facility, with 9 kGy h⁻¹ dose rate. The 0.1 mmol dm⁻³ un-buffered samples were bubbled with air during the treatment, at room temperature.

The COD measurements were done on a Behrotest TRS 200 COD measuring system, while the SMX and H₂O₂ concentrations were determined by liquid chromatography tandem-mass spectrometry (LC-MS/MS) measurements and using H₂O₂ test kit, respectively, as it was described previously [8, 16]. The total organic carbon (TOC) content was determined as described in Sági et al [8]. Biological oxygen demand measurements were done according to OECD 301D, while the activated sludge respiration inhibition experiments were conducted and evaluated on the basis of the ISO 8192:1986.

III. RESULTS

A. SMX decomposition and H₂O₂ formation

Degradation of SMX was linearly dependent on dose and the initial concentration decreased to its half value at 0.4 kGy absorbed dose (Figure 1 Inset). SMX was not detected in the solutions treated with doses higher than 1.5 kGy. Irradiation of SMX resulted in formation of H₂O₂ in significant amounts; 0.13 mmol dm⁻³ H₂O₂ was formed due to only 0.4 kGy (Figure 1). The concentration-dose curve approached the maximum at 1 kGy (0.22 mmol dm⁻³) and did not show notable increment by prolonged irradiation; at 5 and 10 kGy doses 0.25 mmol dm⁻³ H₂O₂ concentrations were measured.

B. Biological degradability measurements

The five day biological oxygen demand measurements resulted in 0.2 mg dm^{-3} for untreated samples (Figure 1). Prolonged treatment had positive impact on the biodegradability; it increased to 0.8 mg dm^{-3} . At 0.6 and 1 kGy doses further increment was measured, numerically 1.3 and 1.4 mg dm^{-3} , respectively. The difference between these data is practically negligible, but the 2.5 kGy dose caused a significant change by increasing the BOD_5 to 3.3 mg dm^{-3} . The BOD_5 -dose curve peaked at 2.5 kGy. Further irradiation led to an excessive drop, the BOD_5 fell below the initial level. The decrease of COD from the initial 33 mg dm^{-3} to 28 mg dm^{-3} at 1 kGy (Figure 1) led to an increase in BOD_5/COD from 0.01 to 0.05. The maximum value was measured at 2.5 kGy, 0.16. The BOD_5/COD ratio dropped to values lower than the initial with further irradiation.

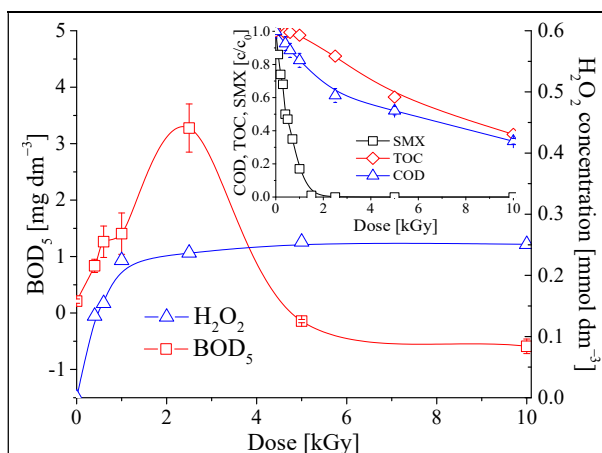


Figure 1. Changes in BOD_5 and formation of H_2O_2 during radiation treatment of aerated 0.1 mmol dm^{-3} SMX solutions. Inset: Changes of TOC, COD and SMX concentration (c/c_0) in function of dose.

C. Respiration inhibition tests

The dissolved oxygen uptake rate (OUR) of the initial SMX solution at load rates investigated, 10, 15, 20 and 25 mg dm^{-3} COD equivalents, was $\sim 3 \text{ mg dm}^{-3} \text{ h}^{-1}$ (Figure 2/A). Significant differences between different load rates were not observed as in case of samples irradiated with higher doses (for example 2.5 kGy, Figure 2/B). The solution irradiated with the the lowest dose (0.4 kGy) did not cause considerable differences in oxygen consumption of the activated sludge with 10, 15 and 20 mg dm^{-3} COD equivalent load rates. The inhibition was $< 8\%$ in all cases and the OUR values were between 3.1 and $2.9 \text{ mg dm}^{-3} \text{ h}^{-1}$. However, with a 25 mg dm^{-3} load rate the inhibition increased to 20% ($\text{OUR} = 2.5 \text{ mg dm}^{-3} \text{ h}^{-1}$). Further irradiation resulted in clearly noticeable differences between the samples with different load rates (Figure 3). At 0.6 kGy, the inhibition was 11, 17, 28 and 35% for 10, 15, 20 and 25 mg dm^{-3} COD equivalents, respectively. Higher values were measured for the same loads when the dose was increased to 1 kGy: 33, 50, 62 and 68%. At 1 kGy, 10 mg dm^{-3} COD caused same inhibition as the 25 mg dm^{-3} COD at the previous dose (0.6 kGy). At 2.5 kGy the OUR values decreased to $0.4 \text{ mg dm}^{-3} \text{ h}^{-1}$, this value corresponds to 91% inhibition at 20 mg dm^{-3} COD (Figure 2/B). At this dose, already 5 mg dm^{-3} COD led to inhibition of 40%. Complete inhibition occurred with a load of 10 mg dm^{-3} COD at 5 and 10 kGy doses ($\text{OUR} = 0.1$ and $0.2 \text{ mg dm}^{-3} \text{ h}^{-1}$, respectively). The dose dependence of inhibition is shown in Figure 3 Inset for the 10 mg dm^{-3} load samples.

The EC_{50} values (half maximal effective concentration) of the treated solutions were estimated from the oxygen uptake inhibition results expressed in COD equivalent values (Figure 4). The EC_{50} of the solution irradiated with 0.4 kGy was 58 mg dm^{-3} COD equivalent. Substantial increment of toxic properties was calculated with higher doses. At 0.6 and 1 kGy the EC_{50} was lower by factors of 2 and 4, respectively. The EC_{50} values for doses above 2.5 kGy were very low, they were between 3 and 6 mg dm^{-3} COD equivalent, also indicating high toxicity for these solutions.

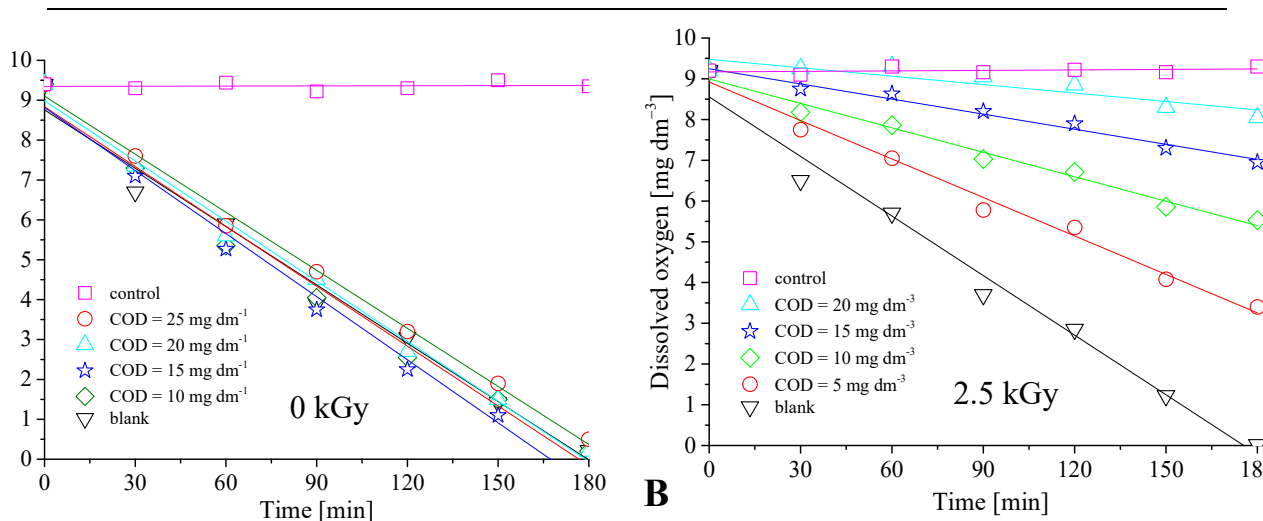


Figure 2. Dissolved oxygen consumption of activated sludge over 180 minutes in presence of different COD equivalent un-irradiated SMX solutions (A) and aerated 0.1 mmol dm⁻³ SMX solutions irradiated with 2.5 kGy (B).

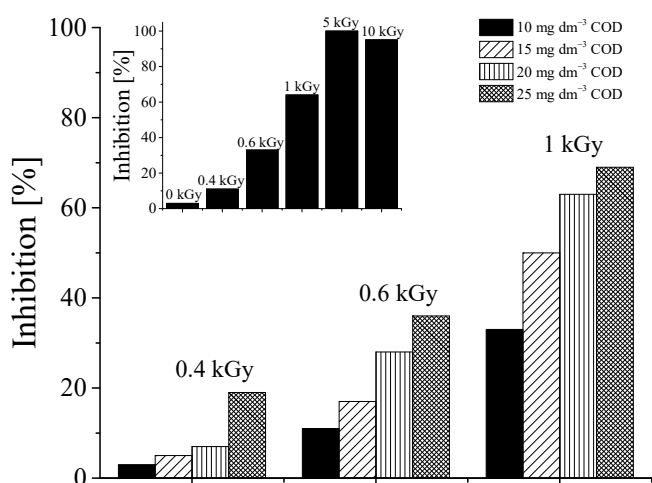


Figure 3. Inhibition of oxygen consumption for different sample loads of samples treated with 0.4, 0.6 and 1 kGy (concentration dependence). Inset: Inhibition of oxygen consumption of 10 mg dm⁻³ COD equivalent sample loads (dose dependence).

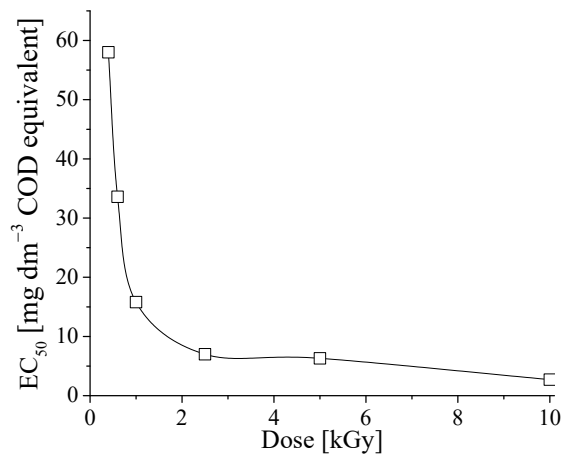


Figure 4. Changes of toxicity during treatment of aerated 0.1 mmol dm⁻³ SMX solutions, expressed in COD equivalent EC₅₀.

IV. DISCUSSION

Measurements done on untreated SMX solutions resulted in average values of 0.2 and 33.6 mg dm⁻³ for BOD₅ and COD, respectively (Figure 1). The considerable difference between BOD₅ and COD indicates that a substantial part of the organic matter is badly degradable biologically that is in correspondence with the literature (see Introduction). Therefore, SMX is expected to barely degrade during biological wastewater treatment, especially when there are easily biodegradable carbon and/or nitrogen sources present, what typically occurs [17]. During respiration inhibition measurements, the slope of the fitted straight line for the blank is practically the same as for untreated SMX solutions. As Figure 2/A shows, there are no significant differences among the unirradiated samples with different load rates. The oxygen

uptake rates are around $\sim 3 \text{ mg dm}^{-3} \text{ h}^{-1}$ for all loads investigated. Consequently, the metabolic activity of the activated sludge is not affected by these loads of SMX.

Treatment with low doses led to slight oxygen uptake inhibition, showing generation of toxic substances. Regardless of the appearance of toxic compounds, the BOD_5 continuously increases that assumes formation of biodegradable products, as well. The COD decreases at the same time, so the BOD_5/COD ratio also increases. These results indicate a conversion of SMX to biodegradable products. Nevertheless, toxic effects reflect not only dose dependence, but they are strongly concentration dependent, even for very small alterations (Figure 3). As it was previously mentioned, there is no concentration dependence for the initial solution at COD equivalent loads selected, but with increased doses the oxygen consumption gradually decreases with higher loads (Figure 2). This may indicate formation of progressively toxic products with the dose or accumulation of toxic compounds.

As the SMX degradation exceeds 90% at 2.5 kGy, the organic carbon content decreases and the yield of ring degradation products becomes high as described in our previous study [16]. According to the literature, the utilizable organic matter for biochemical processes at this dose is probably present in form of low molecular mass organic compounds (see Introduction). In correspondence, the maximum of the BOD_5 -dose curve is at 2.5 kGy (3.3 mg dm^{-3}) that refers to biological degradation of 16% of the theoretically/chemically oxidizable matter. Under very similar BOD_5 measurement conditions and initial SMX concentrations, Baran et al. [7] achieved a maximum BOD_5 value of 9 mg dm^{-3} . The lower data in our study may be attributed to the nitrification inhibitor added to the sample mixtures. In this case, the oxidation of inorganic material and reduced forms of nitrogen is hindered; therefore oxygen demand attributed to organic molecules is measured only. During the degradation of SMX by UV/ TiO_2 , NH_4^+ forms in significant amount [18] that may cause additional oxygen consumption not attributed to the organic matter in the study of Baran et al. [7]. However, a significant growth in recent study also occurs despite the fact that the EC_{50} is six times lower compared to the one measured at 0.4 kGy (Figure 4). This also suggests contemporaneous presence of toxic and readily biodegradable substances, as in case of low doses. However, generation of H_2O_2 in high concentrations was observed during ionizing radiation treatment of SMX (Figure 1.). The measured concentration of H_2O_2 approaches the maximum already at 1 kGy ($0.22 \text{ mmol dm}^{-3}$). Nevertheless, further improvement of biological degradability still takes place by increasing the dose to 2.5 kGy, as indicated by BOD_5 measurements (Figure 1). This phenomenon can be attributed to the recovery of the activated sludge after a H_2O_2 shock. Although H_2O_2 is bactericidal, potentially there might be a surviving microorganism fraction that may recover the viability of the activated sludge and regain the initial oxygen uptake rate [19]. Pilot scale experiments done on activated sludge of a pulp mill showed that already $0.05 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}_2$ is very harmful and leads to reduction of sludge activity [20]. Significant decrease of oxygen uptake rate was observed in the study mentioned, but the system was able to recover the loss completely after stopping the oxidant administration. Nevertheless, this phenomenon might happen in case of BOD_5 measurements in dose range of 0.4–2.5 kGy. In this way increased toxicity is compensated to a certain extent.

With prolonged irradiation (5 kGy and 10 kGy), gradual disappearance of utilizable carbon sources ($\text{TOC} < 4.6 \text{ mg dm}^{-3}$) occurs (Figure 1). Despite the notable amount of the organic content still present in the solutions ($\sim 40\%$ of the initial), the BOD_5 sharply decreases (Figure 1). As the EC_{50} does not show notable reduction compared to 2.5 kGy (Figure 4.), the lack of organic material may lead to extinction of living organisms at higher doses. The disappearance of bioavailable compounds (mineralization) reaches a level that is inadequate for the recovery after the heavy H_2O_2 disturbance and no surviving fraction is left when higher doses are applied. However, at 5 kGy and 10 kGy doses, negative BOD_5 values were calculated. This is probably related to the absence of oxygen consuming species and the oxygen formed from H_2O_2

decomposition. In this way H_2O_2 may accumulate and even exceed the concentrations measured in the blank mixtures. SMX solutions irradiated with 5 kGy, or higher, show complete inhibition from 10 mg dm^{-3} COD equivalent concentrations. However, generation of H_2O_2 in high concentrations was also observed in a previous study and its removal led to significant reduction in acute toxicity, implying strong relationship between H_2O_2 and increased toxic effects [16].

V. SUMMARY

The biodegradability of SMX in 0.1 mmol dm^{-3} aqueous solutions was increased by ionizing radiation treatment with only 0.4 kGy dose. With prolonged irradiation the BOD_5 increased, indicating a conversion to biologically treatable substances. At 2.5 kGy dose, 16% of the chemically oxidizable organic matter was degradable by biological processes. The TOC showed a decrease of only 15% at this point, thus high degree of mineralization is not necessary to make SMX available for microorganisms even in low concentrations, as in the BOD_5 tests. The respiration inhibition showed a dose and concentration dependence while the EC_{50} values decrease one order of magnitude from 0.4 kGy to 2.5 kGy. The study suggests that already low doses may lead to favorable changes from the point of view of biological degradability, so the prolonged treatment may become unnecessary and even undesirable.

REFERENCES

- [1] Gartiser et al., 2007. *Chemosphere* 66, 1839–1848.
- [2] González et al., 2009. *Photochem. Photobiol. Sci.* 8, 1032–1039.
- [3] Lester et al., 2010. *Environ. Technol.* 31, 175–183.
- [4] Beltrán et al., 2008. *Water Res.* 42, 3799–3808.
- [5] Dantas et al., 2008. *J. Hazard. Mater.* 150, 790–794.
- [6] González et al., 2007. *J. Hazard. Mater.* 146, 459–464.
- [7] Baran et al., 2006. *Chemosphere* 65, 1295–1299.
- [8] Sági et al., 2015. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 106, 52–60.
- [9] Goncalves et al., 2012. *J. Hazard. Mater.* 239–240, 167–174.
- [10] del Mar Gómez-Ramos et al., 2011. *J. Hazard. Mater.* 192, 18–25.
- [11] Trovó et al., 2009. *Water Res.* 43, 3922–3931.
- [12] Byers et al., 2002. 2nd Edition. CH2M HILL Inc., Corvallis, Oregon.
- [13] Liu et al., 2014. *Radiat. Phys. Chem.* 96, 81–87.
- [14] Gaffney and Heukelekian, 1958. *Sewage Ind. Wastes* 30, 673–679.
- [15] Roberts, J. C., 1996. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [16] Sági et al., 2014. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 301, 475–482.
- [17] Drillia et al., 2005. *J. Hazard. Mater.* 122, 256–265.
- [18] Hu et al., 2007. *Water Res.* 41, 2612–2626.
- [19] Larisch and Duff, 1997. *Water Sci. Technol.* 35, 163–171.
- [20] Dalvi. L. C., 2002. (URL last accessed on 04.08.2015.)
http://www.tede.ufv.br/tesesimplificado/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=920

KARBOXIMETIL-CELLULÓZ/AKRILSAV ALAPÚ SZUPERABSZORBENSEK ELŐÁLLÍTÁSA NAGYENERGIÁJÚ SUGÁRZÁSSAL

Fekete Tamás^{*1,2}, Takács Erzsébet^{1,3}, Wojnárovits László¹, Borsa Judit^{2,3}

¹MTA Energiatudományi Kutatóközpont, H-1525 Budapest

²Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, H-1521 Budapest

³Óbuda Egyetem, H-1034 Budapest

Absztrakt

Szuperabszorbens géleket állítottunk elő karboximetil-cellulóz (CMC) és akrilsav (AAc) vizes oldatából gamma-sugárzással különböző CMC:AAc arányok mellett. Akrilsav jelenlétében a minták gélesedési aránya nőtt a tiszta CMC oldatokhoz képest, kisebb egyensúlyi vízfelvétel mellett. A gélesedési folyamat emellett jóval enyhébb körülmények között is végbement, ahol a nagy gélarány mellett kiváló duzzadási fokot is el tudtunk érni. Az akrilsav mennyiségének növelése 90:10 CMC:AAc arányig nagyon hatásosnak bizonyult a gélesedés szempontjából, míg 50%-os AAc arány felett már a tulajdonságok romlását tapasztaltuk.

Abstract

Superabsorbent gels were prepared from aqueous solution of carboxymethylcellulose (CMC) and acrylic acid (AAc) at different CMC:AAc ratios. In presence of AAc the gelation improved compared to pure CMC solutions, which led to a higher gel fraction at the expense of lower water uptake. The gelation required much milder synthesis conditions in presence of AAc, where both high gel fraction and excellent water uptake were achieved. The replacement of CMC with acrylic acid was very effective up to a CMC:AAc ratio of 90:10. Very high AAc concentration of 50% or higher had a negative impact on the gelation.

I. Bevezetés

A karboximetil-cellulóz az egyik legjelentősebb cellulózszármazék, amely széles ipari felhasználással is rendelkezik. Számos előnyös tulajdonsága van, így például a toxicitás hiánya, vízdoldhatóság és biokompatibilitás. Egy különleges potenciális alkalmazási terület a szuperabszorbens tulajdonságokkal rendelkező gélek előállítása [1]. A cellulózszármazék alapú géleket jellemzően vizes oldatukból állítják elő. Többféle térhálósítási módszer alkalmazható, melyek közül az egyik legjelentősebb a nagyenergiájú sugárzással iniciált szabadgyökös térhálósítás [2]. A gélképződés térhálósító adalékok nélkül is lejátszódik, de a géltulajdonságok tovább javíthatók térhálósítók adagolásával [3]. A tulajdonságok módosíthatók emellett egyéb monomerek, mint például akrilsav vagy akrilamid adagolásával [4-5]. Bár ezekben a rendszerekben a gélarány növekedését tapasztalták, kizárólag nagy akrilsav- és kis karboximetil-cellulóz koncentrációkkal foglalkoztak a korábbi kutatások, ahol a duzzadási jellemzők gyengék voltak.

Kutatásunk során a karboximetil-cellulóz oldatok gélesedését próbáltuk elősegíteni a cellulózszármazék egy relatíve kis részének akrilsavra cserélésével. Részletesen foglalkoztunk az akrilsav:karboximetil-cellulóz arányának gélesedésre gyakorolt hatásával, illetve az egyéb szintézisparaméterek hatására bekövetkező változásokkal a monomer jelenlétében. Elsősorban arra törekedtünk, hogy a lehető legkevesebb akrilsav alkalmazásával a géltulajdonságokat jelentősen javítsuk a tiszta CMC gélekhez képest.

II. Kísérleti rész

A. Felhasznált anyagok

A kísérletek során analitikai tisztaságú karboximetil-cellulózt ($M_w = 700\,000$ Da, $D_s = 0,9$) és akrilsavat (180-200 ppm hidrokinnon-monometil-étert (MEHQ) tartalmaz) alkalmaztunk. A vegyszerek forgalmazója a Sigma-Aldrich.

B. Előállítás

Az oldatkészítés során először az akrilsavat, majd a karboximetil-cellulózt adagoltuk desztillált vízhez, a két komponens összkoncentrációját 5 és 40 m/m% között változtatva. A CMC és az AAc arányát 100:0 (tisztá CMC oldat) és 20:80 között változtattuk. Az erősen viszkozus, pasztaszerű oldatot ezt követően 24 órán keresztül szobahőmérsékleten pihentettük a homogenitás javítása érdekében. Majd az oldatból gömb alakú mintákat formáztunk és ^{60}Co gamma-forrással térhálósítottuk őket (9 kGy/h dózisteljesítmény, 0-100 kGy dózis). A géleket a vizsgálatok előtt nem szárítottuk ki, hogy elkerüljük az akrilsav utólagos térhálósodását a hőkezelés hatására.

C. Gélesedési arány meghatározása

A gélesedési arány (GF) megmutatja, hogy az oldat mekkora hányada térhálósodott megfelelően, vagyis nem oldódik fel oldószerbe helyezve. Meghatározásához az ismert tömegű mintákat desztillált vízbe helyeztünk a szól frakció eltávolítására, 1000:1 folyadékarány mellett, a vizet rendszeres időközönként cserélve. 48 órát követően a mintát fémszűrővel kiemeltük, majd 60 °C-on tömegállandóságig szárítottuk. A gélesedési arányt a duzzasztás előtt (m_0 , a nedves gél tömegéből határoztuk meg az oldatkoncentráció ismeretében) és után (m_1) mért száraz mintatömegekből számítottuk ki:

$$GF (\%) = \frac{m_1}{m_0} * 100$$

D. Duzzadási fok meghatározása

A duzzadási fok (Q) a gél vízfelvevő képességét jellemzi, ugyanis megadja az egységnyi tömegű gél által megkötött víz mennyiségét. Méréséhez a géleket 1000:1 folyadékarány mellett desztillált vízbe helyeztük 24 órára. Ezt követően a nedves gélek tömegét lemértük, majd 60 °C-on tömegállandóságig szárítottuk. A duzzadási fok a nedves (m_n) és a száraz (m_{sz}) gél tömegének ismeretében a következő összefüggéssel számítható:

$$Q \left(\frac{g_{\text{víz}}}{g_{\text{gél}}} \right) = \frac{m_n - m_{sz}}{m_{sz}}$$

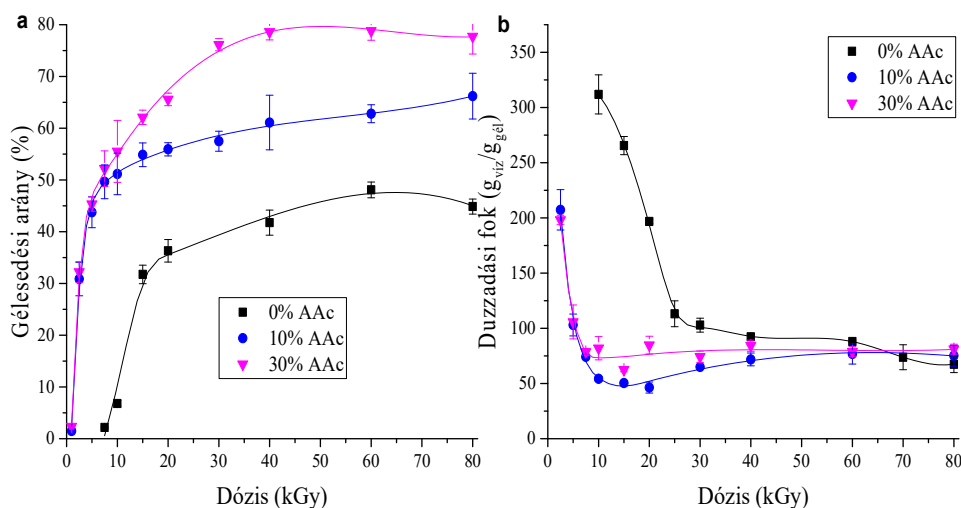
III. Eredmények

A. Elnyelt dózis

A dózis hatását három különböző összetételű géllel vizsgáltuk (1. ábra). A megfelelő gélesedés csak egy kritikus dózis felett játszódott le. Az akrilsavat nem tartalmazó oldat 7,5 kGy felett gélesedett, de 15 kGy-ig a gélarány kicsi volt. A gélesedési arány 60 kGy-ig növekedett, majd ezt követően enyhe csökkenést mutatott a degradációs folyamatok előtérbe kerülése miatt. 10% akrilsav tartalom esetén a gélesedés jóval kisebb dózist igényelt, már 2,5 kGy-nél is 30%-os gélarányt mértünk. Fontos emellett kiemelni, hogy a felhasznált akrilsav MEHQ adalékot is tartalmazott, amely a térhálósodási folyamatban inhibitorként (oxigén jelenlétében) és retarderként viselkedik [6], ezért adalékmentes vegyület alkalmazásával még jelentősebb javulás várható. A dózisznövelés 15 kGy felett már kisebb tulajdonságjavulással járt. Az akrilsav arányának 30%-ra növelésével a gélesedési arány jelentősen nőtt 10 kGy felett, 40 kGy-nél már elérte a 80%-ot. A 40 kGy felett észlelt tulajdonságromlás szintén a degradációs folyamatokhoz köthető.

Az akrilsav adagolásával járó jobb gélesedés több tényezőhöz is köthető. Egyrészt az akrilsav monomerek mozgékonyasága jóval nagyobb a polimerláncokénál, másrészt a kisebb molekulatömegű vegyület arányának növekedésével az oldat viszkozitása is csökkent, amely a láncmozgékonyaságot is javította. Szintén jelentős tényező még az oldat pH-jának megváltozása. A tiszta CMC oldat pH-ja semleges (kb. 7,4), ezért a karboximetil csoportok közti elektrosztatikus taszítás is nehezíti a térháló kialakulását. Az akrilsav adagolásával azonban a kémhatás erősen savassá vált, így ez a kölcsönhatás a háttérbe szorult.

A duzzadási fok csökkent a dózissal a térhálósűrűség növekedése miatt, de nagyobb dózisoknál már csak kis mértékben változott (1.b ábra). 10% akrilsavnál a vízfelvétel jelentősen csökkent, de kis dózisoknál jó vízfelvételt és gélesedési arányt tudtunk elérni. 30%-os akrilsav koncentráció esetén 10 kGy alatt a 10% akrilsavtartalmú gélekhez hasonló vízfelvételt mértünk, de a dózis növelésével a duzzadási fok jelentősebb mértékben csökkent.

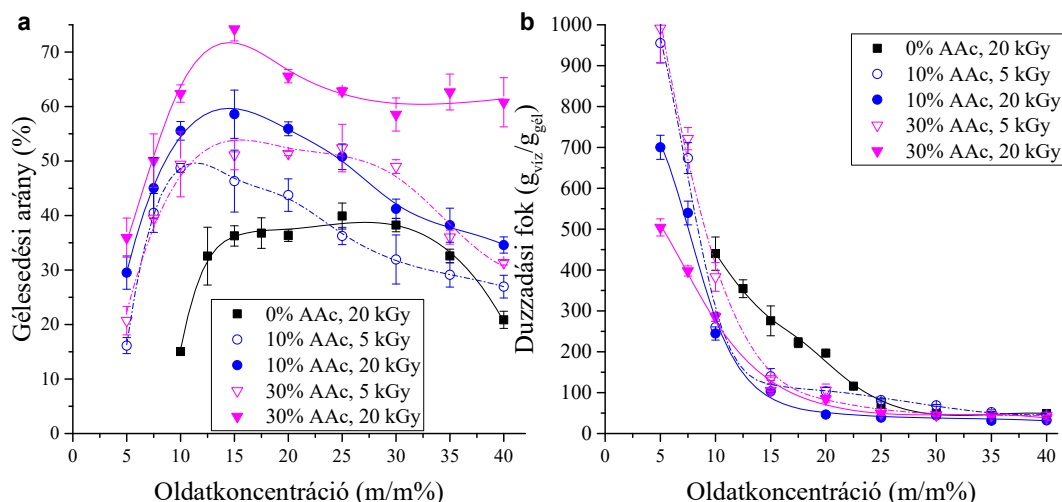


1. ábra: A dózis hatása a gélesedési arányra (a) és a duzzadási fokra (b) különböző összetételű CMC/AAc géleknél (20 m/m% oldat)

B. Oldatkonzentráció

Az oldatkonzentráció hatását szintén három eltérő összetételű oldattal vizsgáltuk két eltérő dózis alkalmazásával (2. ábra). Az akrilsavmentes oldatok 20 kGy dózissal 10 és 40 m/m% között gélesedtek, a legjobb gélesedési arányt 15 és 30 m/m% között mértük. Hígabb oldatokban a polimerek közti nagy lánc-távolság, míg töményebbekben a nagyobb viszkozitás eredményezte kisebb láncmobilitás hátráltatta a térhálósodási folyamatot. 10% akrilsavtartalom mellett a gélesedés már 5 m/m%-nál is lejátszódott, emellett lényegesen nagyobb gélesedési arányt tudtunk elérni, bár 15 m/m% felett az érték kissé csökkent. Az akrilsav arányának 30%-ra növelése tovább javította gélarányt nagyobb oldatkonzentrációknál, de 10 m/m% oldatkonzentráció alatt csak kis mértékben befolyásolta a gélképződést. 5 kGy dózissal az akrilsavat nem tartalmazó, tiszta CMC oldatok nem gélesedtek megfelelően. Ezzel szemben CMC/AAc oldatoknál kifejezetten nagyobb gélarányt mértünk széles oldatkonzentráció-tartományban. A nagyobb dózishoz hasonlóan kis oldatkonzentrációknál a 10 és 30% akrilsavat tartalmazó minták nagyon hasonló gélaránnyal rendelkeztek.

A gélek vízfelvétele monoton csökkenést mutatott oldatkonzentráció növekedésével, amely a nagyobb térhálósűrűséghez köthető (2.b ábra). Bár a tiszta CMC gélekhez viszonyítva a CMC/AAC gélek kisebb vízfelvételt mutattak azonos előállítási körülmények között, hígabb oldatok alkalmazásával kiváló duzzadási fok volt elérhető, amelyhez jó gélesedési arány is társult. A dózis 5 kGy-re csökkentése is a vízfelvétel jelentős javulását eredményezte a gélarány kismértékű csökkenése mellett. Ezáltal az előállítási körülmények jó megválasztásával mindkét gél tulajdonság egyszerre javítható a tiszta CMC gélekhez viszonyítva. Fontos azt is kiemelni, hogy a 10 és 30% akrilsavat tartalmazó oldatok között a vízfelvétel is csak minimálisan különbözött. Ezáltal a tulajdonságok javítása szempontjából a kis arányú akrilsav (10%) alkalmazása kedvezőbb.

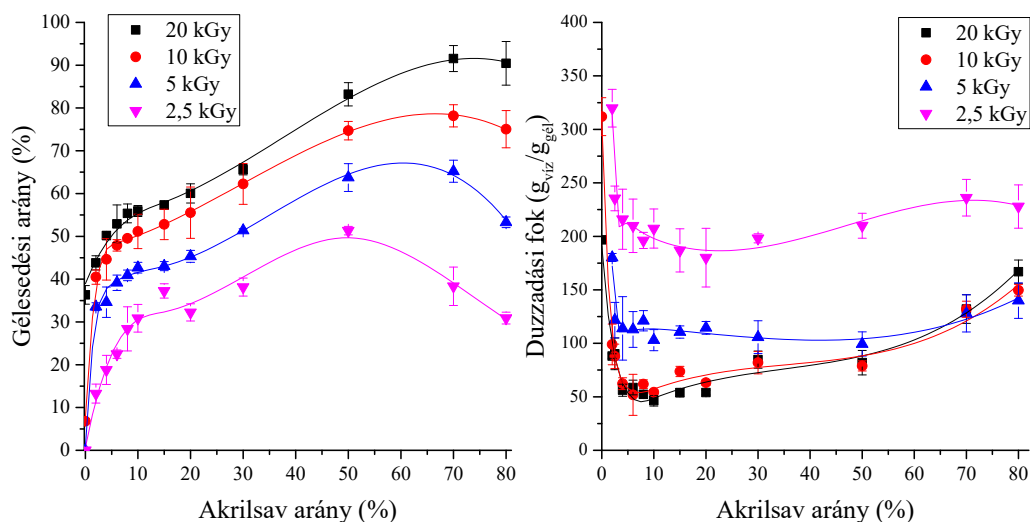


2. ábra: Az oldatkonzentráció hatása a gélesedési arányra (a) és a duzzadási fokra (b) különböző összetételű CMC/AAC géleknél (5 és 20 kGy dózis)

C. Akrilsav arány

A karboximetil-cellulóz és az akrilsav aránya hasonlóan befolyásolta a gél tulajdonságokat különböző dózisoknál (3. ábra). Az akrilsav arányának növelése növelte a gélesedési hajlamot. A javulás elsősorban 10% AAc koncentrációig volt kiemelkedő. Bár a gélesedési arány alapvetően nőtt az akrilsav mennyiségével, nagy akrilsav koncentráció esetén a gélarány romlását tapasztaltuk. A dózis csökkenésével a maximálisan elérhető gélesedési arány kisebb akrilsav mennyiségek felé tolódott. Ennek oka, hogy az akrilsav monomer arányának növelésével az átlagos molekulatömeg jelentősen csökken, amely nagy akrilsav koncentráció és kis dózis esetén kisebb gélarányt eredményez. Fontos azonban kiemelni, hogy a dózis növelésével ez a negatív hatás megszüntethető.

Az akrilsavval javuló gélesedési hajlam a vízfelvételt is befolyásolta (3.b ábra). Az akrilsav arányának növelésével 10%-ig az elérhető duzzadási fok csökkent. Magasabb AAc koncentrációknál a vízfelvétel nem romlott tovább, sőt, nagy akrilsav koncentrációknál a vízfelvétel javult. Ez szintén a gyengébb gélesedési hajlammal magyarázható.



3. ábra: Az akrilsav arányának hatása a gélesedési arányra (a) és a duzzadási fokra (b) CMC/AAc géleknél különböző dózisoknál (20 m/m% oldat)

IV. Összefoglalás

Karboximetil-cellulóz/akrilsav oldatok gélesedése lényegesen enyhébb reakciókörülményeket igényelt a tiszta CMC oldatokhoz képest. A gélesedés kisebb dózist igényelt, emellett az elérhető maximális gélarány is javult. CMC/AAc oldatok mellett 10 m/m% oldatkonzentráció alatt is kiváló gélesedési hajlamot mutattak. Kis dózis és kis oldatkonzentráció alkalmazásával a gélesedési arány és a duzzadási fok egyidejű javulását is el tudtuk érni a tiszta CMC gélekhez képest. Az akrilsav koncentráció növelése 10%-ig jelentősen javította a gélképződést, de nagy AAc arány már negatív hatással volt a folyamatra. Összefoglalva elmondható, hogy a CMC relatíve kis hányadának akrilsavra cserélésével nemcsak a gél tulajdonságok javíthatók jelentősen, hanem jóval enyhébb reakciókörülmények is elegendőek a gélesedéshez.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Chang, C., Zhang, L., *Carbohydr Polym* 84:40-53. (2011)
- [2] Fei, B., Wach, R.A., Mitomo, H., Yoshii, F., Kume, T. *J Appl Polym Sci* 78:278-283 (2000)
- [3] Fekete, T., Borsas, J., Takács, E., Wojnárovits, L., *Radiat Phys Chem* doi:10.1016/j.radphyschem.2015.02.023 (2015)
- [4] Bajpai, D.R., Mishra, A., *J Appl Polym Sci* 93:2054-2065. (2004)
- [5] Ibrahim, S.M., Salmawi, K.M.E., Zahran, A.H., *J Appl Polym Sci* 104:2003-2008. (2007)
- [6] Cutié, S.S., Henton, D.E., Powell, C., Reim, R.E., Smith, P.B., Staples, T.L., *J Appl Polym Sci* 64:577-589. (1997)

ANTROPIKUS HATÁSOK KÜLÖNBÖZŐ FÖLDRAJZI EGYSÉGEKBEN ELHELYEZKEDŐ TAVAK ÜLEDÉKESEDÉSI FOLYAMATAIRA

Simon Hedvig^{*1}, Begy Róbert-Csaba¹

¹Babes-Bolyai Tudományegyetem, Környezettudomány és Környezetmérnöki Kar, Fantanele út
30, Kolozsvár 200294, Románia

Absztrakt

Jelen tanulmány célkitűzése négy különböző geomorfológiai régióból származó tó (Szt. Anna-tó, Gyilkos-tó, Varsolc-tó és Matija-tó) szedimentációs rátájának az összehasonlítása annak érdekében, hogy meghatározzuk az utóbbi 30 évben bekövetkezett természetes és antropikus hatásokat az egyes tavak vízgyűjtő területein. Ehhez összesen tizenegy üledékoszlop került feldolgozásra, melyek kora az ²¹⁰Pb datálási módszerrel, valamint az értékek alapján az üledékesedés mértéke, került meghatározásra. Az üledékesedési ráták az utóbbi évtizedben mind négy esetben a többszörösökre nőttek: a Szt. Anna-tó esetében az eredeti értékek 2,55-szeresére, a Gyilkos-tó esetében 2,43-szorosára, a Varsolc-tó esetében 1,22-szeresére és a Matija-tó esetében 3,59-szeresére.

Abstract

Our work focuses on determining the sedimentation rates for the last 30 years for four Romanian lakes (St. Ana Lake, Gyilkos Lake, Varsolc Lake and Matija Lake) originating from four different geomorphologic areas, in order to determine the effects of natural and anthropic events occurring in the last 30 years in the catchment areas of each of the above mentioned lakes. A total of eleven sediment cores have been processed for age and sedimentation rates determination using the ²¹⁰Pb dating method. The values of the sedimentation rates have grown multiply in the last decade: 2,55 times in case of the St. Ana Lake, 2,43 times in case of Gyilkos Lake, 1,22 times in case of Varsolc Lake and 3,59 in case of Matija Lake.

I. BEVEZETÉS

A ²¹⁰Pb egy természetes radionuklid, mely része a ²³⁸U bomlási sornak. Felezési ideje 22,23 év és alkalmas különböző anyagok datálására (talajok, üledékek, jég, korallak, mohát, tőzegeklápok stb.), ezért széles körben alkalmazzák a fiatal (100-150 éves) kormeghatározásokra [1,2,3], de óceáni és tengeri tanulmányokban [4], légköri kihullások, depozíciók és elszennyeződések elemzésére [5,6,7], olyan üledékesedési folyamatok nyomonkövetésére, mint a szállítás, erózió és keveredés [8,9] is kiválóan használható.

Az üledékekben két forrása van jelen: az in situ ²¹⁰Pb („supported ²¹⁰Pb”), amely folyamatosan keletkezik az üledékekben a ²²⁶Ra anyaelemből (a ²¹⁰Pb és anyaeleme feltételezhetően szekuláris egyensúlyban található), és a légkörből kiüledett ²¹⁰Pb, ami a talajbeli ²²²Rn emanációjából kerül az atmoszférába. Ez egy sor rövid felezési idővel rendelkező leányelem bomlása után az említett ólom izotóppá alakul, kiüledve – többek közt – a tavakra vagy ezek vízgyűjtő területeire. A légköri ²¹⁰Pb-t rendszerint úgy számíthatjuk ki, hogy a teljes ²¹⁰Pb mennyiségből levonjuk az in-situ keletkezett [10].

Számos antropogén tevékenységnek van hatása az egyes tavak üledékesedésének változására. Példaként kiemelném mezőgazdasági tevékenységeket, az iparosodást, a rohamos urbanizációt, a hegyvidéki fakitermelések nagy mértékét az utóbbi évtizedben. Ezek mind olyan tevékenységek, amik közreműködnek a globális felmelegedéshez. A hajózás és csónakázás is potenciálisan növelheti a fizikai és kémiai szennyeződések mértékét az ellenőrizetlen túrizmussal egyaránt – ez leginkább a Szt. Anna tóra, valamint a Gyilkos-tóra jellemző [11]. A Duna-deltára nagy kihatással voltak hidrotechnikai munkálatokat – főleg az 1972-1978 között épített Vaskapuk, melyek nagymennyiségű üledéket vontak el a deltától – és természetes hidrológiai útvonalának megváltoztatására épített csatornák, gátak és polderok. Az orvhalászat és –vadászat is hozzájárulhat a tavak egyensúlyi állapotának felborulásához [12,13].

II. KÍSÉRLETI RÉSZ

A. A mintavételezési területek bemutatása

A tanulmányban vizsgált tavak az erdélyi Csomád-hegységben elhelyezkedő Szt. Anna-tó, a Csahló- és a Nagy Hagymás-hegységek között található Gyilkos-tó, a Zilah megyei Varsolc vízgyűjtő, valamint a duna-deltai Matija-tó. A különböző földrajzi térségekben található tavak más-más vízgazdálkodással rendelkeznek, így a rájuk mért hatások is változó mértékben befolyásolják őket.

A Szt. Anna-tó az egyedüli vulkanikus eredetű tó Kelet-Európában. A Keleti-Kárpátok Csomád-hegységében helyezkedik el, az Olt bal partján és üledékhozamát csak a vízgyűjtőjének talajából, ennek lejtőmenti lefolyásaiból és az elhaló növényzetből nyeri.

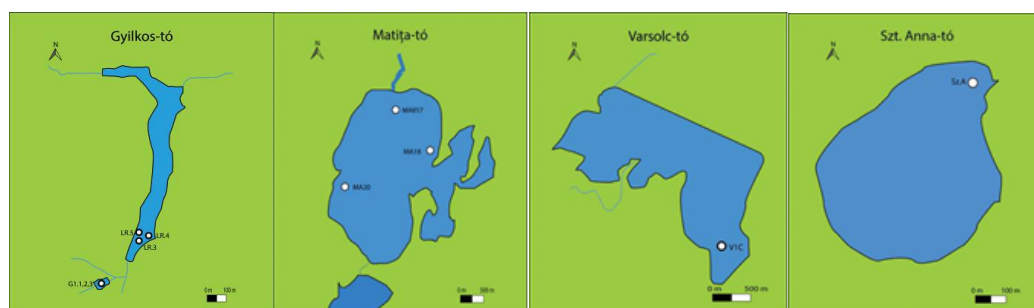
A Gyilkos-tó a Keleti-Kárpátokban keletkezett 1837-ben, amikor egy földcsuszamlás által a Gyilkos-hegység egyik része elzárta a Békás folyó és a Suhard patak völgyét. A természetes torlasztavak élettartama kicsi a nagy eróziók és eliszaposodások miatt, amit erőteljesen befolyásolnak az antropikus hatások, így a nagy üledékmennyiség felfogására egy-egy gátat építettek az Juh-patakra és a Vereskő-patakra.

Az Erdélyi-középhegység és a Keleti-Kárpátok között található Varsolc-tó Szilágy megye legnagyobb tava. A tónak kettős szerepe van: ívóvizet biztosít több mint tíz falunak és a megyeszékhelynek, Zilahnak, és szabályozza a vízhozamot a Kraszna alsó szakaszán.

A Matija-tó a Duna Sulina és Chilia ágai között helyezkedik el, a Duna-delta folyami részén. Több csatornából kapja az üledéket, a legnagyobb üledékesedés viszont a tavaszi periódusban történik, mikor rendszerint a Dunának a lemagasabb a vízállása.

B. Mintavétel

A kiválasztott mintavételezési területekről összesen tizenegy üledékoszlok került mintavételezésre: hat a Gyilkostóból – három magából a Gyilkos-tóból (LR3: N 46°47'02.40", E 25°47'05.76", LR4: N 46°47'02.88", E 25°47'06.90", LR5: N 46°47'02.88", E 25°47'05.94") és három ennek gáttavából (G1.1: N 46°46'55.02", E 25°46'56.94", G1.2: N 46°46'56.16", E 25°46'56.94", G1.3: N 46°46'54.36", E 25°46'55.68") –, három a Matija-tóból (MA18: N 45°17'54.93", E 29°23'0.94", MA20: N 45°17'22.61", E 29°21'28.73", MA117: N 45°18'26.30", E 29°22'22.40"), egy a Varsolc-tóból (N 47°10'15.93", E 22°55'33.84) és egy a Szt. Anna-tóból (N 46°07'41.58", E 25°53'21.48"). A mintavételezés minden esetben „gravity corer” mintavételezővel történt.



1. ábra: A mintavételi pontok elhelyezkedése a mintavételezési területeken

C. Mintaelőkészítés és a ^{210}Pb mérése

Minden üledékoszlopot 1-3 cm-es szelvényekre osztottuk. Szárítás után (75°C, 24 h) homogenizálásra került sor, majd γ és α spektrometriás méréseknek lettek alávetve. Az in situ keletkezett ^{210}Pb -t anyaelemének segítségével, a ^{226}Ra -vel, került meghatározásra. A mérések

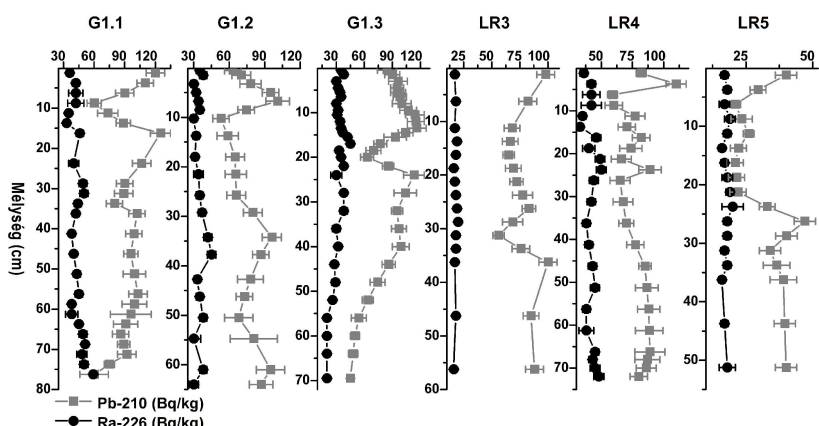
nagy felbontású gamma spekrométer segítségével (ORTEC GMX HPGe detektorok) lettek elvégezve a 295 keV, 351 keV és 609 keV-es gamma energiavonalak alapján, relatív módszerrel.

A teljes ^{210}Pb koncentráció meghatározására a ^{210}Po leányelem felhasználásával történt. Mindegyik mintához ^{209}Po nyomjelző lett adva, majd savas feltárás alá lettek vetve. Az interferensek kiküszöbölésére aszkorbinsav lett használva, majd spontán depozíció készült belőlük magas nikeltartalmú acéllemezekre [14]. A mérések ORTEC SOLOIST 900mm² PIPS detektorokkal lettek végezve.

III. EREDMÉNYEK

A. ^{210}Pb koncentrációk és korok

A korok és az üledékesedési ráták meghatározására a CRS modelt alkalmaztuk, amely abban az esetben használható, ha azt feltételezzük, hogy a üledékbe jutó ^{210}Pb mennyisége állandó egy évre nézve, függetlenül attól, hogy milyen változások mentek végbe az üledék lerakódásának mennyiségében [15].



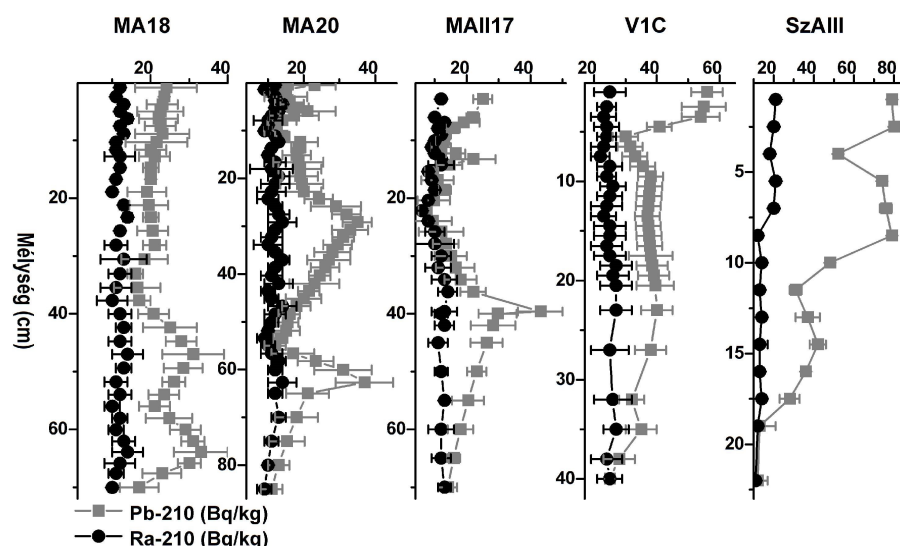
2. ábra: ^{226}Ra és ^{210}Pb koncentrációk a Gyilkos-tó üledékoszlopaira

3.

A Gyilkos-tó gáttavában észlelhető egy növekvő tendencia a ^{210}Pb mennyiségét tekintve 10-15 cm-ig, majd egy hirtelen csökkenés, ami a 2000-es évek elejére tehető; a Gyilkos-tó esetében ez a periódus 25 cm-ig terjed. Amint az a továbbiakban is látható lesz, ebben a periódusban egy nagyobb üledékmennyiség érkezett a gáttó medrébe.

A Matița-tó esetében az első 20-25 cm üledékben a ^{210}Pb koncentráció 20 Bq/kg körüli, majd kétszeresére növekszik és a bomlás törvénye szerint csökken az üledékoszlop végéig. A Varsolc-tó medrében található teljes ^{210}Pb koncentráció profilja mélység szerint a legkevesebb perturbációt mutatja, csak 4-7 cm között észlelhető egy helyi minimum.

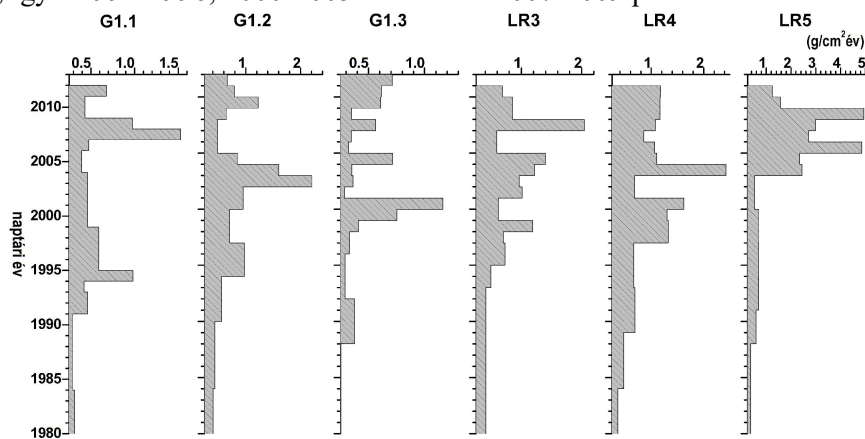
A kapott eredményekből látható, hogy Gyilkos-tó esetében csak egy üledékoszlopnál (G1.1) sikerült elérnünk azt a mélységet, ahol a ^{226}Ra és ^{210}Pb már egyensúlyban található. Ez arra utal, hogy az üledék lerakódásának mértéke ennél a tónál nagy. A Matița-tónál rendszerint 70-80 cm-nél beáll ez az egyensúly, a Varsolc-tónál ez 40 cm után történik meg. A Szt. Anna-tóban rakódik le a legkevesebb üledék, hiszen a módszer korlátját már 19 cm-nél érintjük.



3. ábra: ^{226}Ra és ^{210}Pb koncentrációk a Matıta-tó, a Varsolc-tó és a Szt. Anna-tó üledékoszlopaira

B. Üledékesedési ráták

A Gyilkos-tó esetében észrevehető, hogy az üledékesedési ráták a kilencvenes évek elején elkezdnek növekedni olyannyira, hogy a gáttó esetében az üledékesedési sebesség átlagban 1,88-szorosra nőnek, maga a tó esetében pedig az eredeti érték 2,81-szeresére. A tó keleti részén észlelhető egy növekvő tendencia a kétezres évek elejéig ($0,38 \text{ g/cm}^2\text{év}$ -től $1,76 \text{ g/cm}^2\text{év}$ -ig), majd több kis és nagy üledékesedési periódus váltja egymást. Kimagasló értékeket figyelhetünk meg 2000-2009 között, mikor az addigiakkal összehasonlítva a 4,05-szörösére nőttek. A tó nyugati részén egy $0,59 \text{ g/cm}^2\text{év}$ átlag dominál 2003-ig, amit egy 2,88-szoros nagyobb üledékesedési periódus követ. A gáttó esetében az kilencvenes évekig egy relatív konstans $0,33 \text{ g/cm}^2\text{év}$ üledékesedéssel rendelkező periódus észlelhető, majd több helyi maximumra lehetünk figyelmesek, így a 1994-1996, 2000-2005 valamint a 2007-2009 periódusokra.



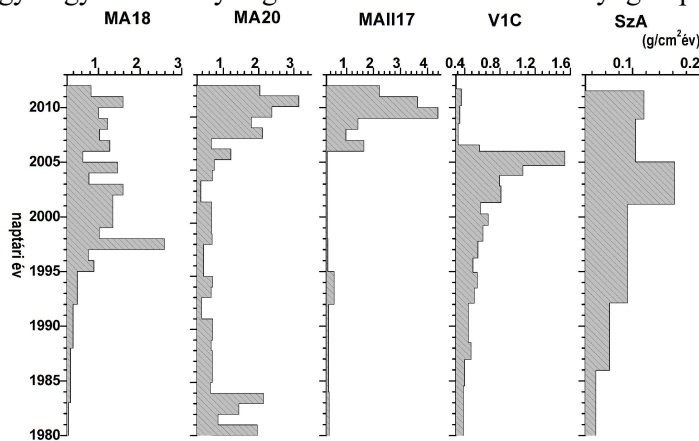
4. ábra: Üledékesedési ráták a Gyilkos-tó üledékoszlopaira

A Szt. Anna-tó esetében is hasonló tendenciák észlelhetők az üledékesedési rátákban: a kezdetleges 1980-évi $0,06 \text{ g/cm}^2\text{év}$ -ből 2002-től ennek közel duplájára nőtt ($1,1 \text{ g/cm}^2\text{év}$); a maximális $0,16 \text{ g/cm}^2\text{év}$ értékek a 2002-2005 periódusra tehetők.

Úgy a Gyilkos-tó, mint a Szt. Anna-tó esetében észlelhető a 2000-2006 közti fakitermelések hatása, amikor 4295 ha erdőt vágta ki Hargita megyében [16], amiből a Gyilkos-tó vízgyűjtőjében megközelítőleg 33,34 ha található. Ennek következménye, hogy gyökerek talajfelfogó képessége hiányában a szemcsék meteorológiai hatások által bekerülnek a tó medrébe, növelve annak üledékmennyiségét.

Üledékét a Matița-tó több csatornából nyeri és egy több tóból álló rendszerhez tartozik. A MAII17 üledékoszlop a tó északi részén helyezkedik el, a tavat tápláló fő csatorna beömlési pontjánál, így erre a pontra sokkal inkább jellemző a lerakódás, mint a szállítás. Ez a magyarázata annak, hogy 2006-ig egy relatív konstans $0,35 \text{ g/cm}^2\text{év}$ üledékesedési ráta volt jellemző erre a régióra, ezután pedig az üledékesedésben átlagos 6,61-szeres növekedés észlelhető, a maximum ($4,39 \text{ g/cm}^2\text{év}$) 2010-re tehető. A tó nyugati partján elhelyezkedő MA20-as mintavételezési pont kimagasló üledékesedési rátákat (átlag $1,59 \text{ g/cm}^2\text{év}$) mutat az 1980-1984-es periódusban, amit egy relatív konstans üledékesedési periódus ($0,59 \text{ g/cm}^2\text{év}$) követ 2005-ig. Az ezt követő növekvő üledékesedést mutató periódus maximuma ($3,14 \text{ g/cm}^2\text{év}$) 2012-ben jelentkezik. A keleti MA18-as mintavételezési pont üledékesedését két nagy periódusra oszthatjuk, és pedig 1980-1996, amikor az átlagüledékesedés $0,52 \text{ g/cm}^2\text{év}$, és 1998-2012, amikor az érték $1,16 \text{ g/cm}^2\text{év}$. Ezt a két periódust az 1997-ben található maximum ($2,58 \text{ g/cm}^2\text{év}$) választja ketté.

Említésre méltó, hogy 2006-ban egy $15000 \text{ m}^3/\text{s}$ -nál nagyobb maximális hozammal rendelkező árvizet mértek a Dunán, majd 2009-től évente jelentkezték $10000 \text{ m}^3/\text{s}$ -nél nagyobb maximális hozammal rendelkezők. Ezekkel a hidrológiai jelenségekkel magyarázhatóak a nagy üledékesedési ráták a tó nyugati és északi részén. Az tónak a keleti részén nem kimutathatók a Vaskapuk megépítésének hatásai, hiszen itt az üledékesedési ráták 4,61-szer nagyobbak a tó többi részéhez képest. Feltételezhető, hogy a tó dinamikája a nyolcvanas évek elején a maihoz képest eltérő volt, így nagyobb mennyiségű üledék rakódhatott le a nyugati part mentén.



5. ábra: Üledékesedési ráták a Matița-tó, a Varsolc-tó és a Szt. Anna-tó üledékoszlopaire

A Varsolc-tó esetében növekvő tendencia észlelhető 2006, melynek átlaga $0,53 \text{ g/cm}^2\text{év}$. 2006-2007-ben jelentkezik a legnagyobb üledékesedési ráta ($1,53 \text{ g/cm}^2\text{év}$), ami után egy konstans $0,39 \text{ g/cm}^2\text{év}$ periódussal szembesülünk.

A Varsolc-vízgyűjtőt 1975-ben építették azzal a céllal, hogy a Kraszna alsó szakaszán levő addig nagy kockázatnak kitett településeket megvédje az olyan katasztrofális árvizektől mint az, ami 1970-ben sújtott le a Szamos-Tisza vízgyűjtő medencéjére. A tó meglehetősen jól teljesítette ezt a funkcióját, hiszen még a 2006-os áradás, ami egész Románia területén észlelhető volt, csak megnövekedett üledékesedés által volt észlelhető Szilágy megyében.

IV. ÖSSZEFOGLALÁS

A négy elemzett tó esete egyedi, így különálló tárgyalásra szorul mindegyikük. Különböző földrajzi elhelyezkedésük mellett, számos más eltérő tulajdonsággal rendelkeznek és a környezeti és antropikus faktorok hatásának mértéke is egyedi. Látható, hogy a Gyilkos-tó esetében az üledékesedés mértéke már a kilencvenes évek közepétől mutat növekvő tendenciát, a Matița-tó esetében ez csak a kétezres évek özepeére tehető. Ezzel ellentétben a Varsolc-tó és Szt. Anna-tó már a nyolcvanas évek kezdetétől folyamatosan nagyobb üledéklerakódási tendenciát

mutat. Eltérőek az üledékesedések okai is: A Gyilkos-tó szedimentációját befolyásolják a fakitermelések és a megnövekedett regionális csapadékmennyiség is, míg a Matija-tavat és a Varsolc-tavat inkább az utábbi befolyásolja.

Elmondható viszont, hogy ami közös bennük az a ^{210}Pb kormeghatározási módszer a CRS modellel kiválóan alkalmazható mindegyikükre. Továbbá látható az, hogy az utóbbi évtizedben az üledékesedések mértéke az azelőtti értékek többszörösére nőtt. Ennek több oka lehet: túlzott fakitermelések, klímaváltozás, csapadékmennyiségek megnövekedése, amik következménye az áradások egyre gyakrabban jelenléte a tavak vízgyűjtőjében. Az üledékesedések és a meteorológiai faktorok (klímaváltozás) közti pontos kapcsolat kidolgozása ennek a kutatásnak a folytatását és egyben jövőbeli tervét jelképezi.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Appleby P.G., Shotyk W., Fankhauser A., 1997. Lead-210 age dating of three peat cores in the Jura Mountains, Switzerland. *Water Air Soil Pollution* 100, pp. 223-231.
- [2] Olid C., Garcia-Orellana J., Masque P., Martiez Cortizas A., Sanchez-Cabeza J.A., Bindler R., 2013. Improving the ^{210}Pb -chronology of Pb deposition in peat bog cores from Chao de Lamoso (NW Spain). *Science of the Total Environment* 433, pp. 597-607.
- [3] Baskaran M., Nix J., Kuyper C., Karunakara N., 2014. Problems with the dating of sediment cores using excess ^{210}Pb in a freshwater system impacted by large scale watershed changes. *Journal of Environmental Radioactivity* 138, pp. 355-363.
- [4] Sanders C.J., Smoak J.M., Cable P.H., Patchineelam S.R., Sanders L.M., 2011. Lead-210 and Beryllium-7 fallout rates on the southeastern coast of Brazil. *Journal of Environmental Radioactivity*, 102(12), 1122-1125.
- [5] Bikit I., Slivka J., Čonkić L.J., Krmar M., Vesković M., Žikić-Todorović N., Varga E., Čurčić S., Mrdja D., 2004. Radioactivity of the soil in Vojvodina (northern province of Serbia and Montenegro). *Journal of Environmental Radioactivity*, 78(1), pp. 11-19.
- [6] Baskaran M., 2011. Po-210 and Pb-210 as atmospheric tracers and global atmospheric Pb-210 fallout: a review. *Journal of Environmental Radioactivity* 102, pp: 500-513.
- [7] Krmar M., Wattanavatee K., Radnović D., Slivka J., Bhongsuwan T., Frontasyeva M.V., Pavlov S.S., 2013. Airborne radionuclides in mosses collected at different latitudes. *Journal of Environmental Radioactivity*, 117, pp. 45-48.
- [8] Jeter H.W., 2000. Determining the Ages of Recent Sediments Using Measurements of Trace Radioactivity. *Terra et Aqua*, 78, pp. 21-28.
- [9] Sanders C.J., Santos I.R., Silva-Filho E.V., Patchineelam S.R., 2006. Mercury flux to estuarine sediments, derived from Pb-210 and Cs-137 geochronologies (Guaratuba Bay, Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, 52(9): pp. 1085-1089.
- [10] Putyrskaya V., Klemm E., Röhlén S., Astner M., Sahli H., 2015. Dating of sediments from four Swiss prealpine lakes with ^{210}Pb determined by gamma-spectrometry: progress and problems. *Journal of Environmental Radioactivity*, 145, pp. 78-94.
- [11] Gomoiu M.T., 1996. Facts and remarks on the Danube Delta. *Geo-Eco-Marina*, 1, pp. 70-82.
- [12] Sakan S., Đorđević D., Dević G., Relić D., Anđelković I., Đuričić J., 2011. A study of trace element contamination in river sediments in Serbia using microwave-assisted aqua regia digestion and multivariate statistical analysis. *Microchemical Journal*, 99, pp. 492-502.
- [13] Vuković D., Vuković Z., Stanković S., 2014. The impact of the Danube Iron Gate Dam on heavy metal storage and sediment flux within the reservoir. *Catena*, 113, pp. 18-23.
- [14] Begy R.C., Dumitru O., Simon H., Steopoaie I., 2015. An improved procedure for the determination of ^{210}Po by alpha spectrometry in sediments samples from Danube Delta. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 303(3), pp 2553-2557.
- [15] Lubis A.A., 2006. Constant rate of supply (CRS) model for determining the sediment accumulation rates in the coastal area using ^{210}Pb . *Journal of Coastal Development*, 10(1), pp. 9-18.
- [16] Gancz V., Lorent A., Apostol B., Petrila M., 2014. Metodologie de detectare și analiză a suprafețelor de pădure afectate de dispariția vegetației forestiere, cu ajutorul seriilor multitemporale de imagini Landsat - experiment pe o zonă test. *Revista Padurilor*, 5-6, pp56-63.

^{77}As IZOTÓP ELVÁLASZTÁSA $^{77}\text{GeO}_2$ TARGETBŐL KÖRNYEZETVÉDELMI ÉS ORVOS BIOLÓGIAI ALKALMAZÁSOKHOZ

Oláh Zita¹, Szűcs Zoltán², Dóczi Rita.¹,

¹BME-NTI, 1111, Budapest, Műegyetem rakpart 3.

²Atommagkutató Intézet Magyar Tudományos Akadémia, 4026, Debrecen, Bem tér 18/c.

Absztrakt/Kivonat

Új módszert fejlesztettünk ^{77}As izotóp reaktorban besugárzott ^{77}Ge targetból történő elválasztására [1]. A módszer az AsCl_3 és a GeCl_4 parciális nyomásainak különbségén alapszik. Evakuált edényből a GeCl_4 szobahőmérsékleten együtt desztillálódik a sósav és víz azeotrópos elegyével. A desztilláció egy speciális, kétujjas üvegedény két ujja közt zajlik, mikor a kiindulási mintából a GeCl_4 átdestillálódik az edény folyékony nitrogénnel hűtött másik ujjába. Ha a két ujjat a ^{77}Ge izotóp három felezési ideje után megfordítjuk, egy speciális $^{77}\text{Ge}/^{77}\text{As}$ anya-leányelem rendszert kapunk, amivel az elválasztás újra megismételhető. Az arzén frakció tisztasága az első elválasztás után 99.95 % volt.

Abstract

A new method was developed for the separation of radioactive ^{77}As from reactor irradiated natural GeO_2 samples for environmental sanitation and biochemical purposes [1]. The method is based on the differences between the partial pressure of AsCl_3 and GeCl_4 . The GeCl_4 was co-evaporated from the reaction mixture with an azeotropic mixture of HCl and water, and immediately condensed into a separate finger part of the special glass apparatus which was cooled by liquid nitrogen.

By inverting the room temperature and the deep frozen parts of the glass equipment after three half-lives of the ^{77}Ge the separation process can be repetitive, getting a special type of $^{77}\text{Ge}/^{77}\text{As}$ parent-daughter system. The radionuclidic purity of the remaining As fraction was found to be 99.95%.

I. BEVEZETÉS

Az arzén- ^{77}As izotóp egyik hasznos tulajdonsága, hogy reaktorban hordozómentesen előállítható természetes germánium-dioxidból a $^{76}\text{Ge}(n,\gamma)^{77}\text{Ge}$ magreakcióval, ahol a keletkezett ^{77}Ge tovább bomlik ^{77}As izotóppá 11.3 h felezési idővel. Az arzén- ^{77}As nuklidot gyakran használják radiokémiai elválasztástechnikák optimalizálására, mert a kémiai viselkedése ugyanaz, mint a stabil és a többi radioaktív arzén izotópé, beleértve a PET izotópokat is. Terápiás radiológuszerként is alkalmazható pl. szinovektómiában (az ízületi hártya műtéti eltávolítása kémiai úton vagy sugárzó anyaggal) vagy radio-immunoterápiában. Az új elválasztási módszerrel nyert tiszta arzén- ^{77}As frakciót nemcsak a fent említett területeken, hanem a környezetvédelemben is fel lehet használni, pl. víztisztító berendezések hatékonyságának ellenőrzésére, vagy orvosi biológiai alkalmazásokra, mint például lassú biokémiai és/vagy metabolikus folyamatok nyomon követésére. Ez utóbbira az arzén PET izotópjai is alkalmasak a viszonylag hosszú felezési idejük miatt (pl. ^{72}As : $T_{1/2}=26.0$ h; ^{74}As : $T_{1/2}=17.8$ d; ^{77}As : $T_{1/2}=38.8$ h).

A desztilláció az egyik legrégebbi elválasztási módszer a radiokémiában. As/Ge rendszer esetén több lépésben végzik el az elválasztást. Az arzént először a kevésbé illékony As(V) állapotba oxidálják, elválasztják a germániumot desztillációval, majd visszaredukálják az arzént As(III) állapotba, és ebben a formában választják el a visszamaradt germániumtól frakcionált desztillációval. Újabb módszer a Tolmachev és Lundqvist által alkalmazott száraz desztilláció [2] pozitron-bomló arzén elválasztására a germánium-dioxidtól, ami lényegében termokromatográfiás eljárás. Munkám során nagy mennyiségű germánium célanyagot desztilláltam GeCl_4 formában sósav és víz azeotrópos elegyével alacsony nyomáson, szobahőmérsékleten, jóval a légköri azonnal kondenzáltattam cseppfolyós nitrogén segítségével.

II. KÍSÉRLETI MUNKA

A. Az arzén-77 izotóp előállítása

$^{nat}\text{GeO}_2$ mintát sugaraztunk be a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Oktatóreaktorában két óra időtartamra, 100 kW teljesítményen, $2.32 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2\text{s}$ ($\pm 3.5\%$) termikus neutron fluxussal. Az összes besugárzásnál 100 mg GeO_2 -ot használtuk. A besugárzott mintát egy napig hűtöttem, hogy maximális arzén-77 aktivitás keletkezzen, majd felvettem a minta gamma spektrumát HPGe detektorral. Minden egyes radioaktív izotóp aktivitását a gamma spektrum segítségével számoltam ki.

B. Anyagok és eszközök

A besugárzott minta és az elválasztott frakciók mérését nagy tisztaságú germánium detektorral (Canberra Industries, Meriden, USA) végeztem, ami egy DSA-1000 digitális spektrum analizátorral van összekötve. A spektrum kiértékeléséhez a Genie-2000 (Version 3.2) szoftvert használtam. A detektoron elvégeztem a hatásfok- és energia kalibrációt hitelesített pontforrásokkal. A holt idő minden mérésnél 1% alatt volt. Az elválasztás nyomon követésére a következő gamma csúcsokat használtam: 238.99 keV (^{77}As) és 211.03 keV (^{77}Ge). A ^{77}Ge legintenzívebb csúcsát (264.44 keV) azért nem használtam a számolásokhoz, mert átfed a ^{75}Se csúcsával (264.6 keV) ami egy Jahn által is leírt mellék magreakció által keltett szennyező a mintában [4]. A gamma-energiákat és gyakoriságokat a *Table of Radioactive Isotopes*-ből vettem.

Az elválasztás alatt Alcatel 2008A vákuum pumpát használtam ($<1 \times 10^{-4}$ mbar).

C. Radiokémiai elválasztás

Az elválasztáshoz egy speciális, kétujjas üvegedényt használtam, ami az első ábrán látható. A besugárzott GeO_2 , amit az egyik ujj részbe helyeztem (1. ujj rész az 1. ábrán) 2 ml 2 M KOH-ban volt feloldva. Ezután lefagyasztottam folyékony nitrogén segítségével, és HCl-at adtam a mintához, arra ügyelve, hogy az azeotróp desztilláció esetében a sósav koncentrációnak 6 mol/dm^3 kell lennie. A savas réteget is lefagyasztottam, majd következő lépésként a vákuumpumpa segítségével öt percen át vákuum alá helyeztem a rendszert. Ezek után hermetikusan lezártam az üvegedényt, és hagytam szobahőmérsékletűre melegedni a rendszert, így a savas és a lúgos frakció egyesítve lett, és kialakult a desztillációhoz szükséges sósav koncentráció. Ezalatt az üvegedény másik részét (2. ujj rész az ábrán) folyékony nitrogénnel hűtöttem. A rendszer 1,5 óráig volt vákuum alatt, amíg az elválasztás lezajlott. Az elválasztás meggyorsítható, ha az 1. ujj részt 30°C vízfürdőbe tesszük.

Végül a kondenzált frakciót szobahőmérsékletűre melegítettem, és az üvegedény szelepét kinyitva, légköri nyomásra hoztam a rendszert, és mindkét frakcióból/ujj részből 200-200 μl -t kipipettáztam, amit később pontforrásként a gamma detektoron megmértem.

Szobahőmérsékleten és légköri nyomáson nincs vissza desztillálás a komponensek elhanyagolhatóan kicsi parciális nyomásának köszönhetően. Ha a teljes arzén frakciót kipipettázzuk, és három ^{77}Ge felezési időt várunk ($3 \cdot 11.3 \text{ h}$), hogy újra megfelelő mennyiségű arzén keletkezzen, akkor az elválasztás megismételhető újabb adag ^{77}As kinyerve.

A frakciók nem voltak teljesen átlátszóak, a makroszkópikus mennyiségű KCl miatt. Só mentes arzén frakció a második elválasztási kör után kapható.



1. ábra: Az elválasztásnál alkalmazott speciális üvegedény

III. EREDMÉNYEK

A. Az elválasztás minősége

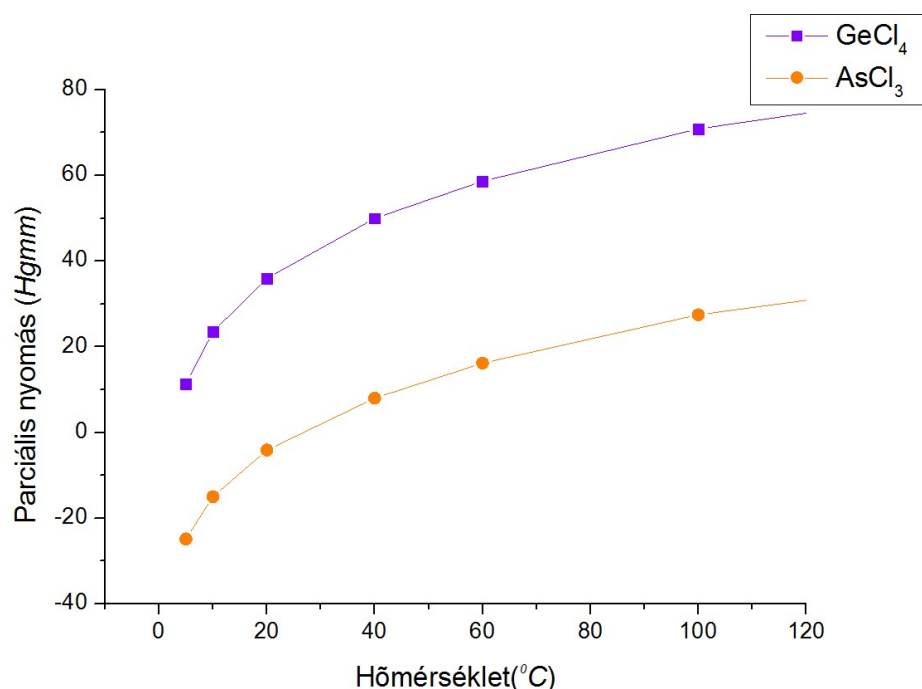
A gamma spektrumok segítségével kiszámoltam, hogy a ^{77}As frakció radionuklidos tisztasága 99.95% és a ^{77}Ge frakció tisztasága pedig 78.53%. A germánium frakció alacsonyabb értéke részben a viszonylag hosszú elválasztási időnek köszönhető, és közben az izotóp bomlik, másrészt pedig annak, hogy az arzén-triklorid részben átdesztillál a sósav-víz azeotrópos eleggyel a parciális nyomásoknak megfelelően [5], amelyek a második ábrán vannak feltüntetve. A germánium frakció tisztaságát növelhetjük, ha elválasztás előtt az As(III)-at As(V) állapotba oxidáljuk.

Jahnhoz hasonlóan mi is találtunk ^{72}Ga szennyezést a mintában, de csak az elválasztás előtt mért mintában, ugyanis a felezési ideje 14.1 h, és a kezdeti aktivitása (10 Bq) jelentősen lecsökkent az elválasztást megelőző hűtési idő és az elválasztás időtartama alatt.

Az általánosan elterjedt desztillálási eljárás As/Ge rendszerre a következő: A besugárzott Ge vagy GeO_2 feloldása után az illékony GeCl_4 -ot desztillálják a sósavas oldat forralásával ($F_{6\text{MHCl}}=81,5-110^\circ\text{C}$, $F_{\text{AsCl}_3}=130,2^\circ\text{C}$, $F_{\text{GeCl}_4}=86,5^\circ\text{C}$)

További elválasztási módszer is szükséges, hogy csökkenjen a Ge szennyezés az arzén frakcióban. Egy nemrég publikált írásban [6] a germánium nagy részét GeO_2 formájában kicsapatták az oldatból, a fent említett desztillációs módszer alkalmazása előtt, és egy további tisztítási lépést is beiktattak, egy anioncserés kromatográfiás eljárást, hogy gyógyszerkönyvi tisztaságú arzén frakciót kapjanak.

Az irodalomban található módszerekkel ellentétben a desztillációt alacsony hőmérsékleten végeztem el, így jelentős különbség van a parciális nyomások között, ahogy a 2. ábrán is látható. Ezért érhető el nagyobb tisztaság már egy elválasztási kör után is.



2. ábra: Parciális nyomások AsCl₃ és GeCl₄ esetén

B. Ciklikus ⁷⁷As elválasztás

Miután kipettáztam az arzén frakciót az üvegedény egyik ujjrészéből, mialatt a germániumot a másik ujjrészben hagytam, egy új telítési ciklus jött létre a ⁷⁷Ge izotóp bomlásának köszönhetően. Ha megfordítjuk a szobahőmérsékletű, és a lefagyasztott ujj részeket, a Ge/As elválasztás megismételhető három ⁷⁷Ge felezési időnek megfelelő várakozási idő után ugyanabban az üvegeszközben.

Mivel az anyaelem a kiindulási víz/sósav azeotrópos eleggyel kidesztillálódik, az első elválasztási folyamat után a második elválasztási kör kiindulási körülményei azonosak lesznek az elsőével. Az ilyen típusú ismétlődő elválasztást nem lehet megvalósítani olyan esetben, amikor csapda is van az elválasztó rendszerben, például a Tolmachev és Lundqvist által alkalmazott száraz desztillációnál.

C. A módszer előnyei és hátrányai

A fent részletezett elválasztási módszer egyszerű és könnyen alkalmazható az általános vegyszereknek és az egyszerű elválasztási lépéseknek köszönhetően. Másrészt folyamatosan szükség van folyékony nitrogénre az elválasztás alatt a másik ujjrész hűtésénél.

Az arzén frakcióban lévő ⁷⁷As izotóp egyaránt hármas és ötös oxidációs állapotban is előfordul [7]. Környezetvédelmi vizsgálatoknál az elválasztott arzén frakció azonnal használható radioaktív nyomjelzésre [8], de a legtöbb biokémiai használat előtt oxidálni vagy redukálni kell az elválasztott frakciót, mert ott csak az egyik oxidációs állapot megfelelő.

Az elválasztási módszer előnye, hogy a különböző időpillanatokban keletkezett ⁷⁷As izotópot lehet összegyűjteni, így nagyobb (kumulatív) visszanyerést lehet elérni az elválasztás során. A második elválasztásnál 30%-át, és harmadik körben kevesebb, mint a 10%-át lehet az első körben elválasztott frakció mennyiségének kinyerni. Az új módszer előnye, hogy az elválasztás zárt rendszerben történik és nincs szükség melegítésre az eljárás során. Az sem indokolt, hogy kinyissuk a rendszert az elválasztás alatt. A szobahőmérsékleten illékony GeCl₄-ot az üvegeszköz második ujjrészébe választjuk el, ami folyamatos hűtés alatt van, így az arzén frakció biztonságosan eltávolítható az üvegeszközből.

IV. ÖSSZEFOGLALÁS

Egyszerű elválasztási módszer fejlesztettünk ^{77}As elválasztására GeO_2 targetból, a módszer elve a GeCl_4 és AsCl_3 parciális nyomáskülönbségén alapuló elválasztás alacsony hőmérsékleten. A GeCl_4 együtt-desztillált a sósavas azeotrópos eleggyel, és rögtön kondenzált az üvegedény másik részébe, ami folyékony nitrogénnel volt hűtve. Az elválasztás előtt az egész rendszert evakuáltuk 10^{-4} bar nyomásra.

Hordozómentes arzén mind reaktorban mind ciklotronban előállítható germániumból vagy germánium-dioxidból. Ugyanakkor a ciklotronnal előállított arzén izotópok, a ^{70}As , ^{71}As , ^{72}As , ^{73}As , ^{74}As és ^{76}As germániumból közvetlenül protonbesugárzással állíthatók elő, ezért ezekben az esetekben nem alkalmazható az ismétlődő elválasztás. Ellenben a ^{77}As izotóp reaktoros előállításánál, amikor az arzén-77 izotóp a germánium-77 béta bomlásából keletkezik, akkor az arzén-77 hagyományosan „lefejtető” a germánium mellől. Az elválasztás többször is megismételhető, mert az azeotróp desztilláció csupán az arzén-frakció eltávolítását, és az üvegedény ujj-részeinek a pozíciócseréjét követeli meg. Értelmszerűen az arzén mennyisége minden egyes elválasztási kör után a következő körben mintegy tizede az előzőének.

V. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Oláh, Z., Szűcs, Z., Varga, Z., Dóczi, R.: Development of $^{77}\text{Ge}/^{77}\text{As}$ parent-daughter system for periodic removal of ^{77}As for environmental sanitation and biochemical purposes, *Radiochim. Acta*, Accepted: RACT-15-2387-R3.
- [2] Tolmachev, V., Lundqvist, H.: Separation of arsenic from germanium oxide targets by dry distillation. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 247, 61 (2001).
- [3] Oláh, Z., Szűcs, Z., Vogg, A.T., Varga, Z., Dóczi, R.: A new method for separation of radioarsenic from germanium oxide target for medical applications, 6th Alpe-Adria Medical Physics Meeting, Budapest, Hungary, 29-31 May, 2014. – Book of Abstracts p. 67
- [4] Jahn, M: Nicht geträgerte Radioarsenisotope: Ihre Herstellung, Abtrennung und Markierung von Proteinen. Ph.D. thesis in German, Johannes Gutenberg University Mainz, Germany, 2009
- [5] Stull, D.: Inorganic Compounds. *J. Ind. Eng. Chem.* 4, 550 (1947).
- [6] Ellison, P. A., Barnhart, T. E., Engle, J.W., Nickles, R.J., Dejesus, O.T.: Production and isolation of ^{72}As from proton irradiation of enriched $^{72}\text{GeO}_2$ for the development of targeted PET/MRI agents, (2015) <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:d120-qucosa-166178>
- [7] Oláh, Z., Szűcs, Z., Vogg, A.T., Varga, Z., Dóczi, R.: Developments of nca. ^{77}As radioisotope production. In: Book of Abstracts p. 56., 21. Jahrestagung der Arbeitsgemeinschaft Radiochemie/Radiopharmazie, Pamhagen, Austria, 21-14 September, 2013.
- [8] Szűcs, Z., Kovács, B., Oláh, Z., Dóczi, R., Maiti, M., Lahiri, S.: Automated unit for separation of arsenic by iron doped calcium alginate. In: One Century of the Discovery of Arsenicosis in Latin America (1914-2014) As 2014, Proceedings of the 5th International Congress on Arsenic in the Environment, May 11-16, 2014, Buenos Aires, Argentina, (Litter, M. I., Nicolli, H.B., Meichtry, M., Quici, N., Bundschuh, J., Bhattacharya, P., Naidu, R., ed.), CRC Press, Boca Raton, Florida, 2014.

LANTANOIDA-BENTONITOK IONCSERÉS ELŐÁLLÍTÁSA KALCIUM-BENTONITBÓL

Kovács Eszter Mária ^{*1}, M. Nagy Noémi¹, Kónya József¹, Kuzmann Ernő², Homonnay Zoltán², L. Herojit Singh³, Vijayendra Garg³

¹Debreceni Egyetem Természettudományi és Technológiai Kar, Kolloid- és Környezetkémiai Tanszék Izotóplaboratórium, 4032 Debrecen Egyetem tér 1. ²ELTE Kémiai Intézet, Budapest, ³Brazíliai Egyetem, Brazília DF

Absztrakt

A lantanoida-bentonitok szerkezetét elsősorban környezetvédelmi szempontból vizsgáltuk. Ebben a dolgozatban a migrációs-, a pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) - és a ⁵⁷Fe Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatok néhány eredményét mutatjuk be. A ³⁶Cl-izotóp és a ¹³⁷Cs-izotóp migrációját folyadékszcintillációs spektrometriával illetve gamma-spektrometriával tanulmányoztuk a lantanoida-bentonitokban. Azt kaptuk eredményül, hogy a ¹³⁷Cs-izotóp mozgása akadályozva van, ezért ezek a bentonitok megfelelők lehetnek pl.: mérnöki gát alapanyagaként. Egy előző dolgozatban [1] felmerülő kérdést - vagyis hogy miért kötődik meg több ritkaföldfém a bentonitban, mint amennyi a rétegek közötti tér semlegesítené a rács töltését - a Mössbauer-spektroszkópia és a pásztázó elektronmikroszkóp eredményeivel magyarázzuk. Mössbauer-spektrumok kiértékeléséből arra következtettünk, hogy a lantanoida-bentonitok képződésénél a montmorillonitban oktaéderes helyzetbe beépülő vasatomok egy része a rétegek közötti térbe kerülhet be, helyet adva ezzel a háromértékű ritkaföldfémeknek. A SEM mérések alapján megállapíthatjuk, hogy a lantanoidák homogénen helyezkednek el ezekben az agyagközetekben.

Abstract

The structure of lanthanide-bentonites was primarily analyzed for environmental protection purpose. In this work selected results of migration, scanning electron microscopy (SEM), and ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy studies are shown. The migration of ³⁶Cl and ¹³⁷Cs isotopes in rare earth bentonite were followed by liquid scintillation spectrometry, and gamma spectrometry, respectively. The results show that the migration of ¹³⁷Cs isotope was inhibited, consequently lanthanide-bentonites can be applied as a matrix at the storage or disposal of nuclear waste. It has been tried to answer the question risen in my previous work [1]; 'why higher amount of rare earth ions bound in bentonite than could accommodate in the interlayer space' in which Mössbauer spectroscopy and scanning electron microscopy were used to find out. The evaluation of Mössbauer spectra gave us the idea that, during the formation of lanthanide-bentonites, a part of the octahedral iron atoms can move into the interlayer space, leaving place for the accommodation of rare earth ions. The SEM results show that the trivalent lanthanides are homogeneously distributed in these bentonites.

I. Bevezetés

Széleskörű ipari felhasználása miatt a bentonit analitikai vizsgálata nagyfokú érdeklődésre tarthat számot. Gyakorlati alkalmazhatósága nagyban függ a bentonit eredetétől, ami tulajdonképpen megszabja a szerkezetét, továbbá a felületi tulajdonságaitól, ezen keresztül a reaktivitásától is. Ezek a tulajdonságok megváltozhatnak a különböző módosítások következtében.

A bentonit az agyagközetek között jelenős szerepet kap, sőt a környezetszennyezés káros következményeinek a feltérképezésében is nagy szerepe van. Mivel érdeklő ki jellegzetes szerepét?! Fő agyagásványa, nevezetesen a montmorillonit, olyan rétegrácsos szerkezetű ásvány, amely a rétegtöltéseknek köszönhetően kationokat képes megkötni a 'nanolaboratóriumában': a rétegek közötti terében, ezen keresztül módosítva a tulajdonságait.

A XXI. század egyik vezető problémája a radioaktív hulladékok kezelése és tárolása. A radioaktív hulladékok földalatti tárolókba kerülnek. Ezen tárolók földtani-, illetve mérnöki gátjaikban a bentonit záróréteggé van jelen a környezet és a hulladék között.

A munkánk mozgatórugója az volt, hogy az előbb említett radioaktív hulladékok tárolásának megoldása, ill. a megoldásához vezető út lehetőségeihez járjunk hozzá lantanoida-bentonitokra vonatkozó új ismeretek szerzésével.

Eddigi munkám során ritkaföldfémekkel módosítottam a bentonitokat. Ismert, hogy a ritkaföldfémek geológiai indikátorok, a transzurán-talaj kapcsolat modell anyagai, és a hasadványok között is számos lantanoidaion található. Ezek a ritkaföldfémek beépíthetők a bentonit szerkezetébe, miáltal módosíthatják a bentonit tulajdonságait. A lantanoidákkal módosított bentonitokat szorpciós [2] és migrációs kísérletekhez használtuk fel, amelyekhez különböző izotópokat alkalmaztam. Migrációs vizsgálatokkal azt modelleztük, hogy milyen sebességgel halad át a bentonit szerkezetén a ^{36}Cl - izotóp és a ^{137}Cs - izotóp. Tehát a lantanoida-agyag és az izotóp-agyag kapcsolatát is figyelemmel tudtuk kísérni. Az előző munkában [1] felmerült az a kérdés is, hogy miért kötődik meg több ritkaföldfém a bentonitban, mint amennyi a rétegek közötti térben a kationcsere kapacitás alapján lehetne. Erre Mössbauer-spektroszkópiai és SEM vizsgálatok révén kerestük a választ.

II. Kísérleti eljárás

Az előző évek munkálatai során előállított lantanoida-bentonitokat a sikeres kationcsere bebizonyítása után felhasználtuk további szorpciós [2] és migrációs kísérletekre.

Pásztázó elektronmikroszkópos mérés is készült, hogy vizuálisan is bemutatásra kerüljön a háromértékű ionoknak az elhelyezkedése a bentonit szerkezetében. A mérés folyamán a mintákat körülbelül 80-100 nm vastag arany (Au) réteggel fedtük be, ami katódporlasztással ment végbe. Ez azért volt szükséges, mert a pásztázó elektronmikroszkóppal csak vezető minták vizsgálhatóak. A mintaelőkészítést követően a Hitachi S4300 CFE típusú téremissziós mikroszkóppal 15,0 kV gyorsítófeszültséggel lettek mérve a minták. A mintatérben körülbelül 10^{-5} - 10^{-6} Pa nyomás uralkodott, amíg az elektronágyúnál kevesebb, mint 10^{-7} Pa. A BRUKER gyártmányú, Quantax XFlash 4 típusú SSD (Silicon Drift Detector) röntgendetektor - amely egy energiadiszperzív röntgendetektor - volt használva a detektálásra.

A migrációs vizsgálatokat az erre a célra kifejlesztett cellában hajtottam végre. A cella középső részébe került be a lantanoida-bentonit pasztilla, mindkét oldalára 0,45 μm pórusméretű cellulóz-nitrát membránszűrőt tettünk, hogy a pasztilla ne kerüljön át a folyadékba. A migrációs kísérletek előtt a pasztillát vízzel duzzasztottuk (kb. 1 hónapig).

Ezután a donor cellában az oldatot kicseréltük a radioaktív izotópot – ^{36}Cl , ^{137}Cs – tartalmazó oldatra. Meghatározott időpontokban a donor és az akceptor cellából is 0,5 ml mintát vettünk ki, ezt háromszor desztillált vízzel pótoltuk. A minták radioaktivitását béta-sugárzásuk alapján folyadékszintillációs spektrométer (Wallac 1409) segítségével mértem. A minták radioaktivitásából kapott migrációs együtthatókat a 2. táblázatban részletezzük. A cézium izotóp követése talliummal aktivált NaI szcintillációs kristállyal felszerelt sokcsatornás gamma-spektrométerrel történt.

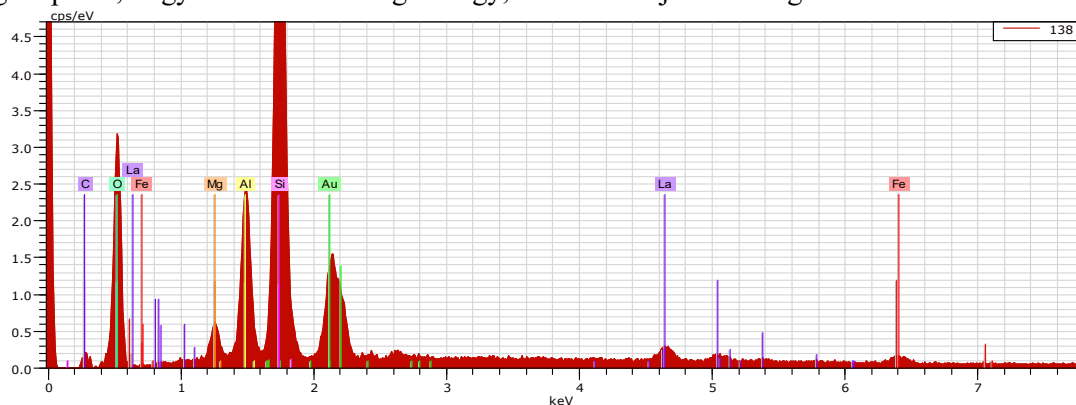
A bentonit minták ^{57}Fe Mössbauer spektroszkópiai vizsgálatát a Brazíliai Egyetem Fizikai Intézetében végezték. Ezek vizsgálatok bentonit pormintákon történtek, amelyekből a $\sim 50 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ felületi sűrűséggel készültek a kör alakú polietilén tartókba zárt abszorbensek. A Mössbauer-mérések állandó gyorsulású mozgatót alkalmazó, WISSEL típusú Mössbauer-spektrométerekkel történtek transzmissziós geometriában. A Mössbauer-spektrumokat szobahőmérsékleten és cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén (78 K) mérték. Az alacsony hőmérsékleti mérésekhez JANIS típusú hélium kriosztátot alkalmaztak. A sugárforrás 1. 85 GBq aktivitású $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ volt. A sebességkalibráció α -vas mérése segítségével történt. Az izomér eltolódások az α -vaséhoz képest lettek megadva. A mérések időtartama egyenként minimum 2-3 nap volt, kevesebb vasat tartalmazó minták esetében akár 4 nap is. A spektrumok felbontása

Lorentz-típusú görbéknek a legkisebb négyzetek módszerével a spektrumokhoz való illesztésével történt a Moss Winn program [3] segítségével.

III. Eredmények és diszkusszió

Elektronmikroszkópos eredményekkel is sikerült igazolni, hogy a bentonitba beépült a háromértékű ritkaföldfémion.

Az 1. ábrán bemutatott EDX spektrumban látható, hogy megjelenik a lantán vonala és ugyanakkor nincs a kalciumnak megfelelő csúcs. Ennek alapján megállapíthatjuk, hogy a kiindulási Ca-bentonitban jelenlévő kalciumot teljesen lecseréli a lantán. A többi ritkaföldfém-bentonit esetében is hasonló spektrumokat kaptunk. Mindegyik spektrum alátámasztja azt a megállapítást, hogy a kationcsere végbemegy, hiszen nem jelenik meg a kalcium csúcs.



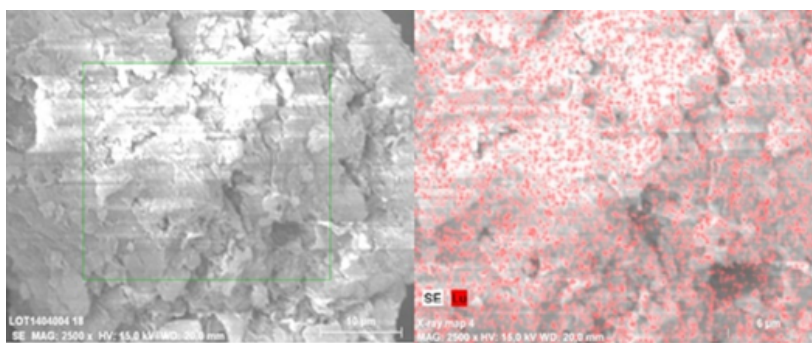
1. ábra: A lantán-bentonit EDX spektruma

A kiértékelések alapján atom%-ban kaptuk meg az eredményeket, melyeket mol/g-ba számoltunk át, így összehasonlítható az eredmény a REA-s mérésekkel [4]. Miszerint nagyságrendileg ($\sim 10^{-4}$ mol/g) megegyeznek az eredmények, mind a kétféle műszeres mérés esetén. A SEM és REA eredményeket 1. táblázatban tüntettünk fel.

	c[mol/g]	
RFF ³⁺ -bentonit	REA	SEM
La-bentonit	$2,90 \times 10^{-4}$	$3,06 \times 10^{-4}$
Ce-bentonit	$2,85 \times 10^{-4}$	$3,10 \times 10^{-4}$
Eu-bentonit	$3,39 \times 10^{-4}$	$5,06 \times 10^{-4}$
Gd-bentonit	$3,10 \times 10^{-4}$	$2,74 \times 10^{-4}$
Lu-bentonit	$2,26 \times 10^{-4}$	$2,17 \times 10^{-4}$

1.táblázat: SEM és REA mérések koncentráció eredményei mol/g egységben kifejezve

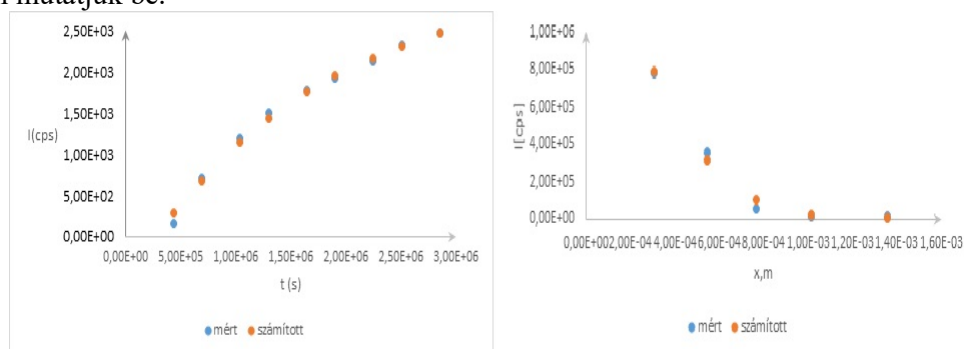
A 2. ábrán a baloldalon látható a Lu³⁺-bentonitok felületi képe, amelyet 2500- szoros nagyításban készítettünk. Jól megfigyelhető az agyagkőzetekre jellemző felület. A 2. ábra jobb oldalán látható a lutécium-bentonit elem eloszlási térképe, amiből megállapítható, hogy a lutécium homogénen helyezkedik el a bentonit felületén.



2. ábra Lutécium-bentonit felülete 2500- szoros nagyításban (bal oldal), a lutécium-bentonit elem eloszlási térképe 2500- szoros nagyításban (jobb oldal)

A migrációs kísérletek alkalmával az akceptor cella aktivitásának növekedését az idő függvényében, illetve a szeletelt minták aktivitásának változását a hely függvényében Fick II. törvényének a cellákra alkalmazott megoldásával történt az értékelés [4,5].

A szeletelt minták esetén ugyanezt a függvényt használtuk, ilyenkor azonban a t =állandó. Az eredményeket a „Scientist” nevezetű programmal értékeltük. A kísérleti és az illesztett görbéket a 3. ábrán mutatjuk be.



3. ábra: Kloridion migrációja lantán(III)-ionokkal módosított bentonitban: az akceptor cella aktivitásának változása az idő függvényében (baloldal); Céziumion migrációja lantán(III)-ionokkal módosított bentonitban: a szeletelt pasztillák aktivitása a távolság függvényében (jobb oldal)

A 3. ábrán a bal oldalon a kloridion akceptor celláiból vett folyadék minták aktivitását ábrázoltuk az idő függvényében. A 3. ábrán a jobb oldalon a céziumion szeletelt pasztillák aktivitását mutatjuk be a távolság függvényében. Kék pontokkal jeleztük a folyadékszcintillációs spektrométer, illetve a gamma spektrométer által kapott értékeket, a narancssárgával jelzett pontok pedig - a mért adatokat felhasználva - a „Scientist” nevű programmal számított értékeket láthatjuk. A lantán és a praezodímium esetében is két párhuzamos kísérletet állítottunk be és alkalmaztam a migrációs együttható megállapításához. Megfigyelhetjük, hogy a mért, illetve a számított értékek jó egyezést mutatnak, így elmondható, hogy a mintavételes módszer alkalmas a látszólagos migrációs együttható megállapítására. A ^{36}Cl -ra és a ^{137}Cs -ra kapott migrációs együtthatók értékeit az 2. táblázatban foglaljuk össze, ahol a mérési hibákat is feltüntetjük. A mérési hibák ~25%-osak, ami elfogadhatóan jó természetes mintákkal való munkánál.

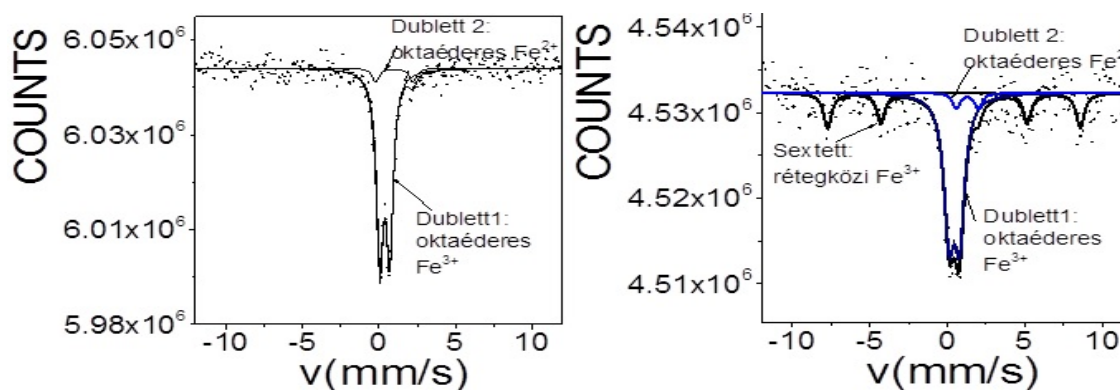
RFF^{3+} -bentonit	Izotópok	$D [\text{m}^2/\text{s}]$	Mérési hiba $[\pm]$
La	^{36}Cl	4,88E-12	9,49E-13
Pr		8,45E-12	9,15E-13
La	^{137}Cs	1,48E-14	6,27E-15
Pr		2,94E-14	3,57E-15

2. táblázat: Kloridionok és a céziumionok migrációs együtthatói RFF^{3+} -bentonitokon

A migrációs kísérletek eredményei alapján elmondható, hogy a ritkaföldfém-bentonitok megfelelnek annak a követelménynek, hogy migrációs tulajdonságai alapján képes akadályozni a cézium mozgását. Tehát a bentonit mérnöki gátként való alkalmazása során esetlegesen keletkező lantanoida-bentonitok (hasadványokkal történő kölcsönhatás miatt) nem befolyásolják a szigetelő tulajdonságot.

Mössbauer spektroszkópiát is alkalmaztunk, a SEM mellett, a bevezetőben említett új tudományos kérdés megválaszolására. Ennek kapcsán arra a kérdésre is választ várhatunk, hogy a rétegek közötti téren kívül is lehetne-e kötőhelye a háromértékű ritkaföldfémeknek?! Másként feltéve a kérdést, lehetséges-e az, hogy a kationcsere során a ritkaföldfém az oktaéderez helyekre is beépül, ahonnan Fe^{III} -ion bekerül a rétegek közötti térbe? Kutatásunkban kihasználjuk azt, hogy a rétegek közötti térben lévő vasionokat az oktaéderez helyeken lévő vasionoktól jól megkülönböztethetjük a Mössbauer-spektroszkópia segítségével [6].

A 4. ábrán az eredeti Ca-bentonit és a La-kationcserélt bentonit 78K-n mért Mössbauer-spektrumait mutatjuk be. Jól látható, hogy amíg az eredeti Ca-bentonit Mössbauer-spektruma két dublettből áll, ami a montmorillonitban oktaéderez helyeken lévő Fe^{III} és Fe^{II} ionok ujjlenyomata [7], addig a La-bentonitban fellép egy mágneses felhasadást mutató szextet komponens, ami a rétegek közötti térben lévő vasatomokhoz rendelhető [8]. Ez utóbbi megfeleltetést támasztja alá, hogy ugyanilyen Mössbauer-paraméterekkel rendelkező szextet komponensek voltak korábban megfigyelhetők [6], amikor FeCl_3 és aceton keverékében való kezeléssel sikerült vasionokat juttatni a rétegek közötti térbe. A szextet komponens rétegek közötti vasatomokhoz való hozzárendelésének további megerősítését jelenti, hogy a legújabb kutatásainkban, különböző pH-nál történő kezeléssel Ca-bentonitok rétegek közötti terébe juttatott vasatomok mennyiségi változását is sikerült kimutatnunk a pH függvényében a szextet komponens relatív intenzitásváltozása révén. Mindezek alapján azt állíthatjuk, hogy a Fe^{III} ionok egy része a ritkaföldfém helyettesített bentonitokban a kationcsere folyamán az eredeti oktaéderez helyzettől gyökeresen különböző helyzetbe kerül. A rétegek közötti térbe kerülhet, ahol a vízmolekulákkal és hidroxidokkal körülvett vasionoknál mágneses kölcsönhatás lép fel alacsony hőmérsékleten, ami a megfelelő Mössbauer-spektrumokban szextettként tükröződik. Ennek következtében felszabadulhat az oktaéderez vas helye a ritkaföldfémek megkötődéséhez, és az onnan kikerült vas(III)-ion bekerülhet a rétegek közötti térbe. Ennek a következtetésnek kétséget kizáró igazolásához még további mérések szükségesek, amelyeket a közeljövőben szeretnénk megvalósítani. A fenti magyarázatot még az is támogatja, hogy a ritkaföldfém túlhelyettesítés analitikai adatokból kapott mértéke (10-15%) megfelel a Mössbauer-spektroszkópia által mért azon vasatomok mennyiségének, amelyek nem az oktaéderez helyzetben vannak, hanem a rétegek közötti térbe kerülhettek.



4. ábra: A Ca-bentonit (jobb oldal) és La-bentonit (baloldal) minták ^{57}Fe Mössbauer-spektrumai 78 K hőmérsékleten mérve

IV. Összefoglalás

Az elmúlt években a lantanoida-agyag és izotóp-agyag kölcsönhatását kísértük figyelemmel. Lantanoida-bentonitok előállítását és a kationcserének a bebizonyítását követték szorpciós és migrációs kísérletek. Ez alkalommal migrációs, pásztázó elektronmikroszkópos és Mössbauer-spektroszkópiás eredményeket mutatunk be.

A sikeres kationcsere alátámasztás alkalmával néhány lantanoida-bentonitnál magasabb cserekapacitásra lettünk figyelmesek. Ennek tisztázására Mössbauer-spektroszkópia és pásztázó elektronmikroszkópos mérést használtunk fel.

Folyadékszintillációs spektrometria alkalmával megfigyelhetjük a ^{36}Cl -izotóp időbeni mozgását, illetve gamma-spektrometria alkalmával a ^{137}Cs -izotóp távolságbeli mozgását a ritkaföldfém-bentonitban, ahol a mért, illetve a számított értékek nagyjából egyezést mutatnak. Ezek alapján megállapítható, hogy a mintavételes, illetve a szeleteléses módszer is alkalmas a látszólagos migrációs együttható megállapítására.

A migrációs kísérletek eredményei alapján elmondható, hogy a ritkaföldfém-bentonitok megfelelnek annak a követelménynek, hogy migrációs tulajdonságai alapján képes akadályozni a cézium mozgását, ennek megfelelően mérnöki gátként alkalmazható.

Pásztázó elektronmikroszkópos mérésekkel is alátámasztottuk a sikeres kationcserét, és azt is megfigyelhettük, hogy a lantanoidák homogénen helyezkednek el a bentonitban.

A Mössbauer-spektroszkópia eredményei megerősítik azt a gondolatot, miszerint a ritkaföldfémek megkötődhetnek a rétegek közötti téren kívül is. A lantanoida-bentonitok 78K –n mért Mössbauer-spektrumaiban fellépő mágneses felhasadást mutató alspektrumok a rétegek közötti térben lévő vasionokra utalnak. Ennek alapján megállapítható, hogy vas(III)-ion kerülhet a rétegek közötti térbe a kationcsere során. Ennek a ténynek a minden kétséget kizáró kijelentéséhez további vizsgálatok szükségesek.

Összességében azt a konklúziót vonhatjuk le, hogy a ritkaföldfém-bentonitok alkalmasnak minősülnek pl.: mérnöki gáthoz való felhasználásához. A kutatási eredmények alapján azt is elmondhatjuk, hogy a ritkaföldfém-bentonitok alkalmasak lehetnek más területeken történő felhasználásra, amihez ezek az eredmények jó alapot adhatnak.

VI. Irodalomjegyzék

- [1] Kovács Eszter Mária, Nagy M. Noémi: Ritkaföldfém-bentonitok előállítása és szerkezetének vizsgálata, Szakdolgozat, Debrecen, 2013
- [2] Kovács Eszter Mária, Nagy M. Noémi, Kónya József: Cézium(I)-ion szorpciója ritkaföldfém-bentoniton, TDK dolgozat, Debrecen, 2014
- [3] Klencsár, Z., Kuzmann, E., Vértes, A., (1996): User-friendly software for Mössbauer spectrum analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 210,105–118.
- [4] Kovács Eszter Mária, Nagy M. Noémi: Lantanoida-bentonitok előállítása és szerkezetének vizsgálata, Diplomadolgozat, Debrecen, 2015
- [5] Crank J (1979) *The mathematics of diffusion*. Clarendon Press, Oxford
- [6] A. Komlósi, E. Kuzmann, N. M. Nagy, Z. Homonnay, S. Kubuki, J. Kónya, *Clays and Clay Minerals*, 55, 91–97 (2007).
- [7] Stevens, J.G. (editor) (1958–2002) *Mössbauer Effect Reference and Data Index (MERDI)*. Interscience, New York.
- [8] Berry, F.J., Hayes, M.H.B. and Jones, S.L. (1986) Investigations of intercalation in inorganic solids with layered structures: Iron-57 Mössbauer spectroscopy studies of size fractionated and iron-exchanged montmorillonite clays. *Inorganica Chimica Acta*, 122,19–24.

DIFFÚZIÓS VIZSGÁLATOK BETONMINTÁKBAN β/γ SZENDVICSDETEKTOR SEGÍTSÉGÉVEL

Szűcs Péter¹, Petrányi János², Nemes Zoltán¹, M. Nagy Noémi¹, Kónya József¹

¹Debreceni Egyetem Természettudományi és Technológiai Kar, Kolloid- és Környezetkémiai Tanszék, Izotóplaboratórium, 4032 Debrecen Egyetem tér 1.

²Gamma Műszaki Zrt.

Absztrakt

Új típusú β/γ szendvicsdetektor segítségével állandó fajlagos aktivitású preparátumok gamma-, illetve béta-spektrumait, és a cement rétegek béta-abszorpciójának hatását mértem. A béta abszorpciós spektrumok alapján meghatároztam a cementmintákhoz tartozó lineáris abszorpciós koefficiens értékét, tömegabszorpciós koefficiens értéket, és a két együttható értékéből számolt cement sűrűségét. A gamma-, és béta beütésszám hányadosok alapján mélységi információkat nyerhettem a cementkő mintákban lévő radioaktív céziumról. A kalibráló sorok segítségével követtem a Cs^+ ion diffúzióját cementkő mintákban, ezzel egy újabb vizsgálati módszert kidolgozva diffúziós vizsgálatokhoz.

Abstract

Cement samples with constant specific activity and beta-absorption were examined with a new type of gamma and beta scintillation detector. Gamma and beta spectra were measured in cement having different layer thickness. The ratio of gamma and beta radiation was calculated from total intensity of spectra. The intensity of beta radiation changed as a function of layer of the samples. The change of beta intensity was evaluated by a beta self-absorption model and the values were determined as follows: linear mass absorption coefficient, mass absorption coefficient, density of cement. Penetration depth of ^{137}Cs ion was calculated from the ratio of gamma and beta intensity. Diffusion experiments were performed under different conditions by ^{137}Cs ion in cement rock samples.

I. BEVEZETÉS

A radioaktív hulladékok biztonságos tárolása nagyon fontos környezetvédelmi probléma. A keletkező radioaktív hulladék egyik fontos és veszélyes összetevője a ^{137}Cs izotóp. A biztonságos tároláshoz ismernünk kell, hogy hogyan viselkedik a cézium ion a különböző szerkezeti anyagokban. Az egyik fontos szerkezeti anyag a beton.

A munkám során egy új típusú β/γ szendvicsdetektort teszteltem. A detektor egyedi jellege abban áll, hogy egyszerre méri a minta β - és γ -sugárzását, ami lehetővé teszi a β/γ

aktivitás-arány meghatározását. Vizsgáltam a cement minta β -sugárzás abszorpcióját a rétegvastagság függvényében, hogy meghatározzam a cement tömegabszorpciós koefficiens értékét. [1]

Vizsgáltam még egy állandó fajlagos aktivitású ^{137}Cs izotópot tartalmazó cement minta β/γ aktivitás arányának változását a rétegvastagság függvényében, hogy meghatározzam a cement lineáris abszorpciós koefficiensét a ^{137}Cs β -sugárzására.

Minden egyes rétegvastagságnál meghatároztam a gamma/béta intenzitás arányokat, így később követni tudtam a ^{137}Cs diffúzióját kiöntött cementkő-rétegekben.

II. KÍSÉRLETI RÉSZ

A. Felhasznált anyagok

A mintákhoz Ordinary Portland típusú cementet (OPC), illetve istenmezei Ca-bentonitot használtam fel. A kísérletekhez használt radioaktív anyagot Amersham gyártmányú hordozómentes $^{137}\text{CsCl}$ oldat volt.

B. Felhasznált eszközök

A mérésekhez egy NDI 65/50 5S199064 4P típusú szcintillációs detektort (NZ-305 mérőállomással) használtam, amit a Gamma Műszaki Zrt. bocsájtott rendelkezésemre. Mintatároláshoz saját készítésű nyomóformával duplarétegű alumínium tálkákat készítettem. [2]



1. kép
NZ-305
mérőállomás

C. Állandó fajlagos aktivitású preparátumok készítése

A cement lineáris abszorpciós koefficiensének meghatározásához állandó fajlagos aktivitású preparátumokat készítettem. Ehhez $^{137}\text{Cs}^+$ iont tartalmazó oldatot kevertem össze kis mennyiségű Ca-bentonittal, majd hagytam megszáradni. A megszáradt bentonitot nagyobb mennyiségű OP cementtel kevertem össze. Ezt a porkeveréket növekvő tömegenként oszlattam el egyenletesen egy állandó felületű mintamérő tálkában, és mértem le az intenzitásokat.

D. A béta-sugárzás cement rétegben való abszorpciójának vizsgálata

A cement tömegabszorpciós koefficiensének meghatározásához állandó összaktivitású preparátumokat készítettem. Ehhez $^{137}\text{Cs}^+$ iont tartalmazó oldatot oszlattam el egyenletesen egy mintamérő tálka alján, majd hagytam megszáradni. Ezután a tálkában növekvő tömegenként oszlattam el cement port, és mértem az intenzitásokat.

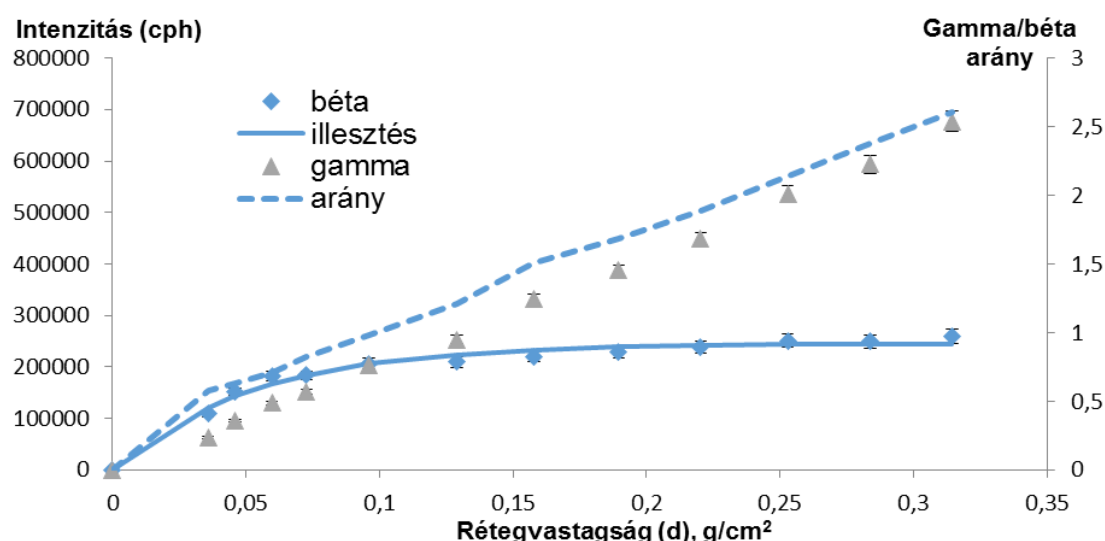
E. Diffúziós vizsgálatok

A diffúziós vizsgálatoknál már kiöntött cementkő mintákat alkalmaztam, melyeknél a cement/víz = 4/1 arányt használtam fel. [3,4] Több diffúziós kísérletet is végeztem. Először a töltőanyag hatását vizsgáltam. Így öntöttem ki egy töltőanyag nélküli, illetve egy Ca-bentonit töltőanyag cementkő réteget (Ca-bentonit/cement = 1/10). Mindkét réteg felületére 5 ml-enként adagoltam $^{137}\text{Cs}^+$ iont tartalmazó oldatot, és hagytam megszáradni. Majd a mért intenzitásarányokból kiszámoltam, hogy milyen mélységig diffundált be a cézium a cementkő mintákba.

Ugyancsak vizsgáltam a cementkő nedvességének a hatását a diffúzióra. Így egy száraz, illetve egy desztillált vízben áztatott minta (nedvességtartalom:~13%) felületére adagoltam különböző időn keresztül, nagyobb mennyiségű $^{137}\text{Cs}^+$ iont tartalmazó oldatot. Előre meghatározott időközönként lemértem az intenzitásarányokat, és kiszámoltam, hogy milyen mélységig diffundált bele a cézium ion.

III. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK

A. Állandó fajlagos aktivitású preparátum



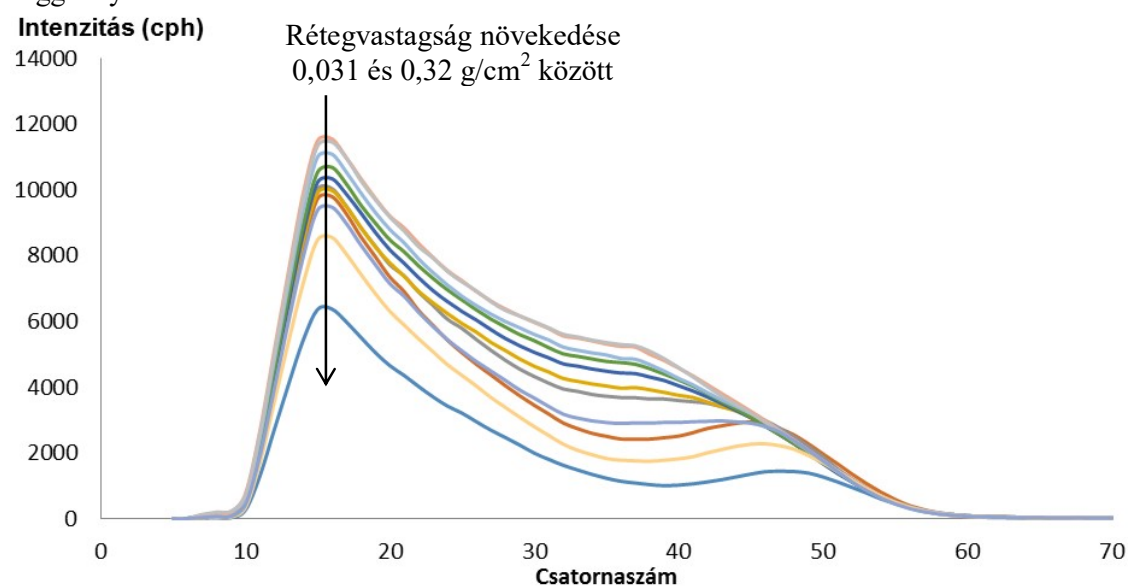
1. ábra. Állandó fajlagos aktivitású cementminták β - és γ -intenzitásainak és arányainak változása a rétegvastagság függvényében.

Állandó fajlagos aktivitás esetén az (1) egyenlet írja le a kilépő sugárzás intenzitásának változását a rétegvastagság függvényében.

$$I = I_{\infty} [1 - e^{(-\mu' d)}] \quad (1)$$

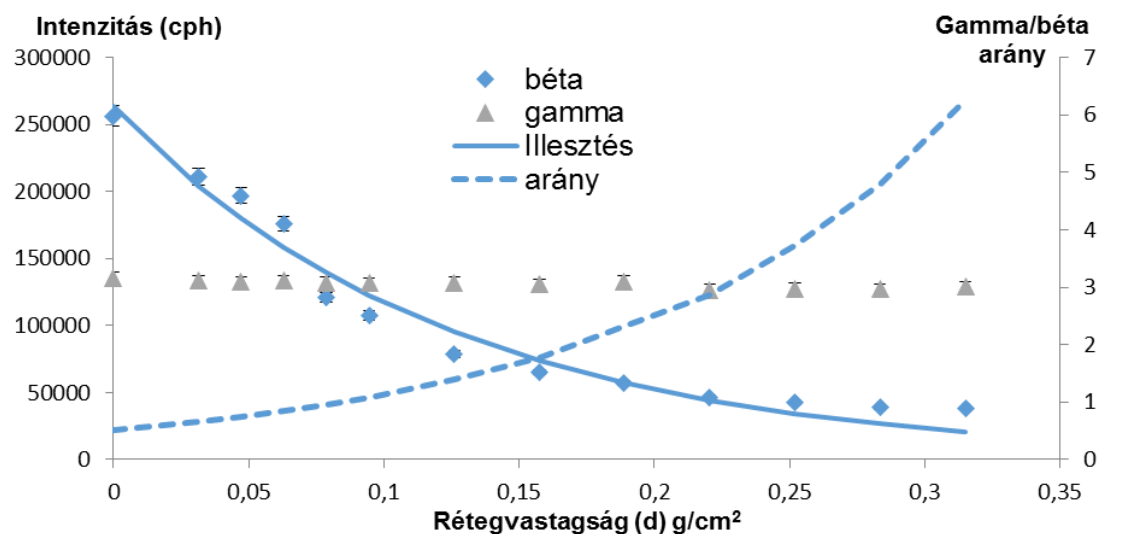
ahol, I_{∞} a telítési rétegvastagság; d a rétegvastagság (g/cm^2); μ' a preparátum lineáris abszorpciós koefficiense (cm^{-1}).

A kapott β -intenzitás értékekre az (1) egyenlet segítségével görbét illesztve meghatároztam a cement lineáris abszorpciós koefficiens értékét, ami $\mu' = 18,95 \pm 0,57 \text{ cm}^{-1}$ értéknek adódott. [4] A gamma/béta intenzitás-arányok közel lineáris összefüggést mutatnak a rétegvastagság függvényében.



2. ábra. β spektrumok alakjának változása a rétegvastagság növelésével.

B. Béta-abszorpciós mérések



3. ábra. Cementminták béta-abszorpciós spektruma, és β - és γ -intenzitás arányainak változása a rétegvastagság függvényében

A béta-sugárzás abszorpciója:

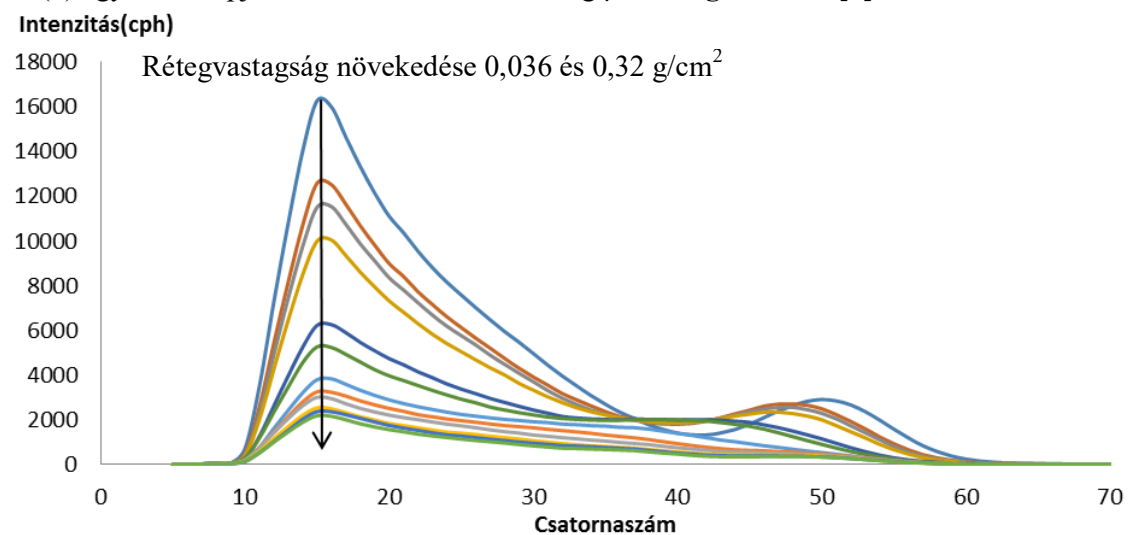
$$I = I_0 e^{-\mu d} \quad (2)$$

ahol, I_0 a hordozómentes izotóp intenzitása; μ a preparátum tömegabszorpciós koefficiense (cm^2/g)

A kapott β -intenzitás értékekre a (2) egyenlet segítségével görbét illesztve meghatároztam a cement tömegabszorpciós koefficiens értékét, ami $\mu = 8,097 \pm 0,24 \text{ cm}^2/\text{g}$ értéknek adódott. [5] A gamma/béta intenzitás arányok növekvő tendenciát mutatnak a rétegvastagság függvényében.

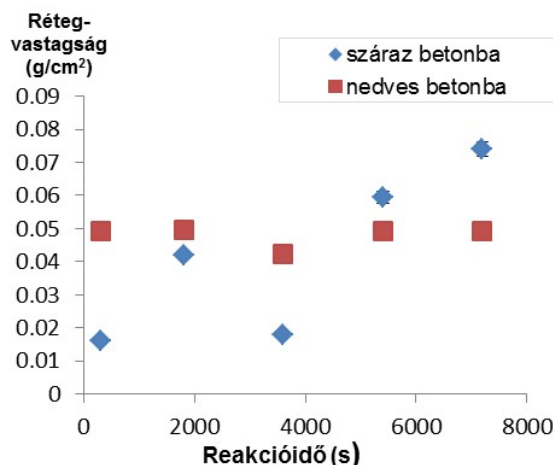
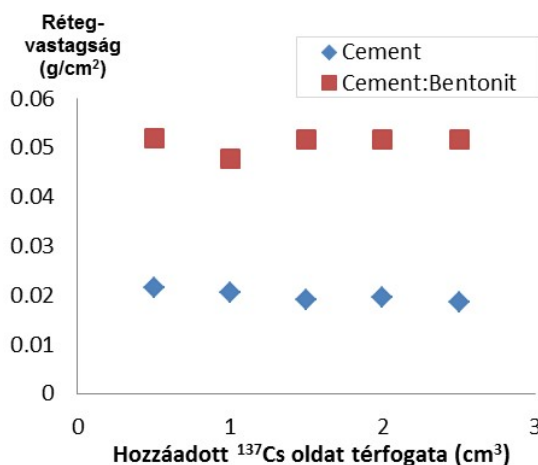
$$\mu' = \mu \rho \quad (3)$$

A (3) egyenlet alapján kiszámolt cement sűrűség $\rho = 2,34 \text{ g/cm}^3$ lett. [6]



4. ábra. β -spektrumok alakjának változása a rétegvastagság növelésével.

A. Diffúziós vizsgálatok



5. ábra. Töltőanyag hatása a diffúzióra 6. ábra. Cementkő nedvességének hatása a diffúzióra

Az 5. ábrán látható, hogy a cementhez adott töltőanyag megnövelte a cézium ion behatolásának mélységét a mintában. A 6. ábrán látható, hogy a nedves cementkő esetén a cézium ion behatolásnak mélysége nem függ a reakcióidőtől, míg a száraz cementkő esetén a reakció előrehaladtával növekszik.

IV. ÖSSZEFOGLALÁS

Új típusú β/γ szendvicsdetektor segítségével állandó fajlagos aktivitású preparátumok és cement rétegek béta-abszorpciójának gamma-, illetve béta-spektrumait mértem. A béta abszorpciós spektrumok alapján meghatároztam a betonmintákhoz tartozó:

- lineáris abszorpciós koefficiens értékét, mely $18,95 \text{ cm}^{-1}$
- tömegabszorpciós koefficiens értéket, mely $8,097 \text{ cm}^2/\text{g}$
- a két együttható értékéből számolt cement sűrűségét, mely $2,34 \text{ g/cm}^3$.

A spektrumok alapján kalibráló görbéket készítettem a gamma és béta beütésszám hányadosok alapján, amelyből mélységi információkat nyerhettem a betonmintákban lévő radioaktív céziumról. A kalibráló sorok segítségével követtem a Cs^+ ion diffúzióját betonmintákban, ezzel egy újabb vizsgálati módszert kidolgozva diffúziós vizsgálatokhoz. A diffúziós vizsgálataink eredménye azt mutatja, hogy a $^{137}\text{Cs}^+$ ion vizes közegben valószínűleg együtt mozog a betonmintákba behatoló vízzel.

V. FORRÁSOK

- [1] Szóbeli közlés (témavezető)
- [2] Műszaki leírás és kezelési utasítás az NDI intelligens szcintillációs detektorhoz, 2015 V1.0, Gamma Műszaki Zrt.
- [3] <http://www.betonopus.hu/notesz/kornyezeti-osztaly.pdf> (20150504)
- [4] <http://www.dinamixer.hu/beton-arak.html> (20150505)
- [5] Dr. Nagy Noémi, Dr. Kónya József, Nemes Zoltán: Magkémia gyakorlatok, Egyetemi kiadó, 2003. Debrecen
- [6] Varga Kálmán: Szorpciós jelenségek tanulmányozása acélfelületeken nyomjelzéses módszerrel, Doktori értekezés, Veszprém, 1990.

APPLICATION OF A HIGH-RESOLUTION GERMANIUM DETECTOR IN THE ANALYSIS OF METALLIC SAMPLES

Boglárka Maróti^{}, László Szentmiklósi, Tamás Belgya*

*Nuclear Analysis and Radiography Department, Centre for Energy Research, Hungarian
Academy of Sciences, Budapest, Konkoly-Thege Miklós street 29-33.*

Abstract

Prompt-gamma activation analysis (PGAA) is a useful technique in the non-destructive bulk elemental analysis of archaeological and material science samples. The deconvolution of the low-energy multiplets is difficult in the spectrum of a multi-element sample therefore the results might be biased. The aim of this study was to overcome some limitations of the method caused by the high neutron-capture cross section of the matrix components that results in peak-shape distortion. For this purpose two setups were tested: at first the unsuppressed low-energy germanium detector (LEGe) was just placed to the opposite side of the sample chamber of the PGAA system in a lead shielding, whereas later it was installed into the BGO scintillator of the NIPS facility, implementing the Compton-suppression. Advantages of the LEGe detector were demonstrated on catalyst samples and on a set of ancient silver coins.

Absztrakt

A prompt-gamma aktivációs analízis (PGAA) jól alkalmazható módszer régészeti és anyagtudományi minták roncsolásmentes vizsgálatára és tömbi elemösszetételük meghatározására. Egy összetett minta spektrumában a kis energiákon megjelenő csúcsinterferenciák feloldása nehéz, és emiatt az eredmények esetenként szisztematikus hibával terheltnek lehetnek. Jelen tanulmány célja csökkenteni a módszer hatékonyságát korlátozó tényezőket, mint például a mátrix komponensek nagy neutronbefogási hatáskeresztmetszete miatt fellépő csúcsalak torzulást. Két különböző mérési beállítás tesztelésére került sor: először a PGAA mintakamra egyik oldalára ólomvédelemmel ellátott, de Compton-elnyomás nélküli kis energiás germánium detektort (LEGe) telepítettünk, később ezt a detektort a NIPS mérőhely BGO szcintillációs detektorokból álló Compton-elnyomásába helyeztük. A LEGe detektor előnyeit katalizátor mintákon és ezüstérméken igazoltuk.

I. INTRODUCTION

During the scientific analysis of samples, including archaeological artefacts and other valuable objects, the non-destructiveness and representativeness of the applied technique are of great importance. The other important aspect is the immediate availability of the samples after the measurement.

X-ray fluorescence (XRF) and particle induced X-ray emission (PIXE) techniques are often good choices to analyze metallic objects. Both methods are completely non-destructive, and there is no activation risk during the measurements. Though, the results of these surface techniques must be handled with care [1], because of the surface inhomogeneties and possible leaching. However, combined with bulk analysis techniques, valuable complementary information can be derived [2]. Another widely used technique is laser-ablation inductively-coupled plasma mass-spectrometry (LA-ICP-MS), a micro-destructive surface method. Due to the low penetration depth and its sensitivity to surface inhomogeneties LA-ICP-MS results might not represent the composition of the entire sample.

PGAA is less sensitive for trace elements and minor components, because metallic matrices themselves have in most cases high neutron capture cross sections, sometimes higher than the handling of the irradiated samples (exempt laboratory work, display in public exhibitions) therefore minimizing the formation of radioactive nuclides is necessary during the experiment, e.g. by limiting the irradiation time or flux [3].

Still, the main advantage of PGAA over XRF and PIXE is the high penetration depth. As several metals have their most intense prompt-gamma lines at low gamma energies (below 1 MeV), an idea

of using a low-energy germanium detector (LEGe) has come up. In the present paper we present the feasibility study of such a detection technique together with the first successful applications.

II. MEASUREMENTS AND METHODOLOGY

Two series of experiments were made at the PGAA and the NIPS stations of the Budapest Research Reactor, where the routinely used detectors are coaxial HPGe's with relative efficiencies of 27% (Canberra GR 2720/S) and 23% (Canberra GR 2318/S), respectively. At first, our Canberra GL1015R low-energy germanium (LEGe) detector was placed opposite to the standard PGAA system [4] in an *ad-hoc* lead shield, close to the sample chamber. For the next set of measurements the HPGe detector of the NIPS facility was replaced by the LEGe detector in its BGO scintillator [5]. The specifications and sample-to-detector distances of the setups are listed in Table 1. By comparing Setup I and II for the same sample one can directly see the effect of the better energy resolution and the more symmetric peaks shapes, whereas setups III and IV can reveal the possible improvements in the detection limits under optimum peak-to-background ratios.

Setup	Detector	Station	Distance from sample position	Compton-suppression
I	27% coaxial HPGe	PGAA	235 mm	yes
II	LEGe	PGAA	122 mm	no
III	23% coaxial HPGe	NIPS	268 mm	yes
IV	LEGe	NIPS	313 mm	yes

Table 1. parameters of the applied setups.

Certified radioactive sources were used for the calibration up to 2.5 MeV. The evaluation of the spectra was performed with the Hypermet-PC software [6], also using its Efficiency module. The Full Width at Half Maximum (FWHM) curve was fitted for each setup with an Igor Pro utility using the function given in Ref. [7]. After the evaluation it was concluded that the FWHM of the LEGe detector is about 30% of the coaxial HPGe detectors below 100 keV and remains about 0.5-keV better up to 1500 keV, thanks to the smaller crystal size and the faster charge collection time [8].

Due to distorted peak shapes of high-count rate peaks and the complex multiplets the PGAA spectrum fitting takes a long time and if large peaks are fitted with poor Chi-square, the uncertainties of the peak areas do not reach the statistically expected value. Even if the number of counts is lower in a peak with the LEGe setup, but it is better resolved and appears on a better-defined baseline, a fit with lower Chi-square is achieved; consequently the trueness of the peak area is improved and the final uncertainty can be lowered.

The most advantageous efficiency was achieved with the LEGe detector in close geometry (Setup II). The cross-over point of the efficiency curves for Setup I and Setup II is at about 300 keV. Because of the larger distance the smallest full-energy peak efficiency was observed in the case of Setup IV. Since Compton-background depends on the number of the high-energy peaks and their energy and intensity, the same radioactive sources (59 keV line of Am-241; 569, 1063 and 1770 keV lines of Bi-207) were used to assess the signal-to-noise ratio (where signal is the specific count rate in the peak and noise is the specific count rate in the background under the peak). Setup IV, equipped with a good neutron and gamma shielding, resulted in the best signal-to-noise ratio up to 1 MeV (Table 2.).

	Setup I		Setup II		Setup III		Setup IV	
	Signal (cps)	Noise (cps)	Signal (cps)	Noise (cps)	Signal (cps)	Noise (cps)	Signal (cps)	Noise (cps)
Peak energy (59 keV)	41.1	0.6	80.7	4.8	27.9	0.7	20.12	0.02
Peak energy (569 keV)	92.9	1.3	143	4	61.0	1.2	7.627	0.006
Peak energy (1063 keV)	47.1	0.7	47.7	0.5	30.0	0.5	2.559	0.002
Peak energy (1770 keV)	3.09	0.04	2.33	0.03	1.887	0.042	0.127	0.002
59 keV (Signal/Noise)	67		17		39		135	
569 keV (Signal/Noise)	74		37		49		134	
1063 keV (Signal/Noise)	69		100		62		170	
1770 keV (Signal/Noise)	81		72		45		72	

ba! Érvénytelen csatolás. **Table 2. signal-to-noise ratio of the different setups.**

After establishing the methodology, parallel measurements were carried out at the PGAA station with the Setup I and Setup II and NIPS station with the on different catalyst samples to test the applicability on real samples. Furthermore, measurements were carried out on 58 pieces of drachmas from the numismatic collection of the Hungarian National Museum with PGAA method (Setup III and Setup IV) and also with a handheld InnovX Delta Premium XRF spectrometer [9]. This latter case study will be discussed here in more details.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Low energy PGAA measurements of catalyst samples

To follow the degradation of a catalyst caused by the catalytic process in terms of the elemental composition, non-destructive methods are needed. This way the dissolution of the sample, partial sampling, any loss or contamination during the sample handling must be completely avoided, in order to make possible to measure the identical samples at different stages of the catalytic process (e.g. “before” and “after” measurement). Similarly, the quality assurance of the prepared catalyst material needs non-destructive analysis. As a first test, while measuring by Setup I, parallel measurements were done by Setup II on SiO₂ supported bimetallic Au-Ag catalysts. As it is clearly visible in Table 2., the signal-to-noise ratio of Setup I is slightly better than Setup II because of the poor shielding of the latter. However, in the case of samples, where the selectivity (energy resolution) is the limiting factor for determining the elemental composition, LEGe can definitely compete with the Setup I.

About 300–500 mg of each catalyst was analyzed sealed in Teflon bags. The energies and intensities of the peaks in the gamma spectrum were determined with the Hypermet-PC program [6], whereas the element identification and the calculation of the concentrations was done with the program ProSpeRo [10], utilizing our prompt-gamma analysis library. The compositional results on supported bimetallic Au-Ag catalysts were published in Ref. [11].

In a second run, mixed metal oxide (MMO) catalyst samples on titanium grid support were analyzed. Same acquisition times were applied to compare the two best signal-to-noise ratio Setup I and Setup IV in the elemental analysis of different titanium MMO catalysts. Evaluation of such PGAA spectra recorded with Setup I took minimum two hours, mostly the spectrum fitting, whereas evaluation of Setup IV spectra was around 15 minutes only, and same, or even more precise results were obtained (Table 3.). These results are expected to be published in 2016.

	Setup I	Setup IV	Setup I	Setup IV	Setup I	Setup IV	Setup I	Setup IV
	Ru MMO		Pt MMO		Ir MMO		Pt Ir MMO	
Ti	99.6 ± 0.04	99.6 ± 0.05	99 ± 0.03	99 ± 0.03	99 ± 0.04	99 ± 0.05	99 ± 0.02	99 ± 0.02
Ru	0.41 ± 0.04	0.4 ± 0.05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Pt	N.D.	N.D.	1.14 ± 0.03	1.15 ± 0.03	N.D.	N.D.	0.47 ± 0.02	0.44 ± 0.01
Ir	N.D.	N.D.	0.084 ± 0.003	0.077 ± 0.005	0.75 ± 0.04	0.67 ± 0.05	0.12 ± 0.01	0.107 ± 0.004
Ta	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.0100 ± 0.0004	0.0097 ± 0.0004	N.D.	N.D.

Table 3.: PGAA results of the titanium mixed metal oxide catalysts.

B. Low energy Compton-suppressed PGAA and XRF measurements of Cisalpine Gaul's coins [12]

During the ancient times, the monetary value of the circulating currencies had a direct connection with the real value of the coin material. The value of the currencies depended on the weight and the fineness (precious metal content, e.g. gold or silver) of the coins. 58 coins from the IV-II century B. C. were analysed by PGAA technique to determine their silver contents, in order to study the economic changes in the antiquity in this time period.

At the beginning of the research, the most flat areas of the coin surface (woman profile's facial part) were measured by the handheld XRF spectrometer. The identical spot was chosen for PGAA measurement (Setup III). Because of the high count rate, the neutron beam size was reduced to a 5 or 10 mm² area (Figure 1.), so it was possible to measure the average composition of a smaller volume using Setup III.

Due to the many peak interferences in the collected spectra, the evaluation procedure was time consuming, and the results were sometimes imprecise. Later, Setup IV was built using to obtain PGAA spectra with better energy resolution. Not all of the coins could be measured twice, but some of them were re-analyzed to have comparative data from the alternative setup. A part of the spectra recorded with Setup III and Setup IV are overlaid in Figure 2. The enhancement of the energy-resolution is well seen. The spectra are normalized to the amplitudes of the 198 keV peaks. LEGe detector of Setup IV had better count rate tolerance (peak shapes are more symmetrical even at higher specific count rate), therefore the beam spot size could be increased and such results were already representative to the whole volume of the coins. Fortunately the compositions obtained by Setup III and Setup IV were compatible, so no lateral variation of the composition was observed. In contrast, there was a remarkable difference between the XRF and PGAA results measured at the same spot, indicating a real difference between the surface and the bulk compositions.



Figure 1.: analysed parts of the “Seghedu” type drachm (Dess. 1049).

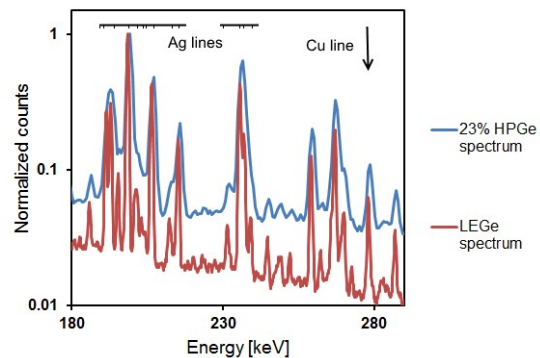


Figure 2.: 180-290 keV region of a “Wolfllion” type drachm (Dess. 1039).

The PGAA and the XRF results of the compositional analysis of Cisalpine Gaul's coins can be seen in Figure 3.

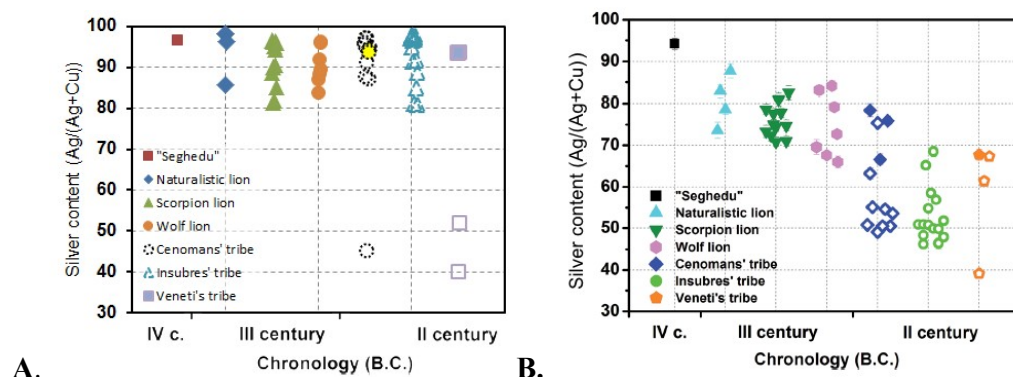


Figure 3.: silver content of the drachmas. Empty markers indicate high amount of tin (based on the XRF technique). Graph A illustrates the XRF results for the surface, whereas graph B illustrates the PGAA results characteristic to the bulk.

The reason for that can be the result of the different surface alterations on the coins of different origins, which were mentioned in the Introduction. Thus only the detected tin contents are taken from the XRF measurements, noting that the measured concentrations are not representative to the whole volume, making them considered in an arbitrary scale. It must be noticed that the PGAA method has a low sensitivity to tin. For this reason the silver content is not given in weight percentage, but expressed in $\text{Ag}/(\text{Ag}+\text{Cu})$ mass fraction, and the presence of tin is derived from the XRF measurements.

As it is clearly visible in Figure 3., tin gradually appears as a third element in the binary silver-copper alloy after the III century B. C (more abundant open symbols to the right). This devaluation process can be in connection with the second Punic war. Using these results, the coins produced in the II century B. C. can be clearly distinguished from those of the previous century. A plausible explanation is that the tin was used to compensate for the reddish color linked to the increased amount of copper. However the continuous trend of the decreasing silver content could be only demonstrated based on the PGAA results. Except three coins with smaller amount of detected silver, XRF technique does not represent the inflation process during these centuries.

IV. CONCLUSIONS

With the application of the LEGe detector, spectrum processing time could be reduced and peak fitting was simplified. Owing to the shorter irradiation time, lower amounts of radioactive isotopes with long half-lives were produced, i.e. shortly after the measurements the analyzed samples decayed below the clearance levels and further studies could be performed on them. The procedure was tested on supported catalysts with active noble metal contents and on Cisalpine Gaul's coins were measured using a Compton-suppressed LEGe detector. In order to determine representative composition, the objects' entire volume was irradiated. The method provided fast and reliable results on a large number of specimens, revealing the devaluation process of the coins throughout centuries.

REFERENCES

- [1] L. Beck, S. Bosonnet, S. Réveillon, D. Eliot, F. Pilon, Silver surface enrichment of silver-copper alloys: a limitation for the analysis of ancient silver coins by surface techniques. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **226** (2004) 153-162
- [2] M. A. Respaldiza, F. Barranco, J. Gómez-Camacho, B. M. Gómez-Tubío, M. M. Ruiz-Delgado, Combining PIXE and XRF with Gamma-ray transmission to get accurate analysis of archaeological bronzes. *Nuclear Instruments and Methods B* **50** (1990) 226-230
- [3] Zs. Kasztovszky, E. Panczyk, W. Fedorowicz, Zs. Révay, B. Sartowska, Comparative archaeometrical study of Roman silver coins by prompt gamma activation analysis and SEM-EDX. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **265** (2005) 193-199
- [4] L. Szentmiklósi, T. Belgya, Zs. Révay, Z. Kis, Upgrade of the prompt gamma activation analysis and the neutron-induced prompt gamma spectroscopy facilities at the Budapest research reactor. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **286** (2010) 501-505
- [5] L. Szentmiklósi, Z. Kis, T. Belgya, A. N. Berlizov, On the design and installation of a Compton-suppressed HPGe spectrometer at the Budapest neutron-induced prompt gamma spectroscopy (NIPS) facility. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **298** (2013) 1605-1611
- [6] B. Fazekas, J. Östör, Z. Kiss, A. Simonits, G. L. Molnár, Introducing HYPERMET-PC for automatic analysis of complex gamma-ray spectra. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **215** (1998) 271-277
- [7] L. Szentmiklósi, T. Belgya, Zs. Révay, G. L. Molnár, Digital signal processing in prompt-gamma activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **264** (2005) 229-234
- [8] Semiconductor Detectors for Gamma-Ray Spectrometry (1995) In: Gilmore G, Hemingway J (ed) Practical Gamma-Ray Spectrometry, *John Wiley & Sons*, England, pp 38-60
- [9] https://innovx.ca/DELTA_ALLOYS___METALS.html
- [10] Zs. Révay, Determining Elemental Composition Using Prompt γ Activation Analysis. *Analytical Chemistry* **81** (2009) 6851-6859
- [11] T. Benkó, A. Beck, K. Frey, D. F. Srankó, O. Geszti, Gy. Sáfrán, B. Maróti, Z. Schay, Bimetallic Ag-Au/SiO₂ catalysts: Formation, structure and synergistic activity in glucose oxidation. *Applied Catalysis A* **479** (2014) 103-111
- [12] J. Corsi, B. Maróti, A. Re, Zs. Kasztovszky, L. Szentmiklósi, M. Torbágyi, A. Agostino, D. Angelici, S. Allegretti, Compositional analysis of a historical collection of Cisalpine Gaul's coins kept at the Hungarian National Museum. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **30** (2015) 730-737

„CLICK” REAKCIÓ FELHASZNÁLÁSÁNAK LEHETŐSÉGE MCH-1 SZELEKTÍV PEPTID-SZÁRMAZÉKOK NYOMJELZÉSÉRE

Dénes Noémi, dr. Kertész István

¹*Debreceni Egyetem, Nukleáris Medicina Intézet, Debrecen, Nagyterdei krt. 98.*

Absztrakt

Munkánk során célul tűztük ki olyan MCH-1 receptor szelektív peptidek nyomjelzését fluor-18-cal, amelynek nyomjelzéséhez a „click” reakciót terveztük, mint kemoselektív kapcsolási módszert. Első lépésként sikeresen és hatékonyan előállítottunk egy fluor-18 jelzett azidot, amelynek reakcióképességét N-Boc-propargil-tirozin segítségével teszteltük. A kapcsolási reakció optimalizálása során sikeresen csökkentettük a szükséges propargilszármazék mennyiségét. A nagyobb hozam elérése céljából felhasználtuk az irodalomból ismert TBTA kokatalizátort is. A kapott körülmények felhasználásával elkezdtük a propargil-funkcionalizált MCH-1 ligandumok szintézisét is.

Abstract

The aim of the given research was to label different MCH-1 receptor selective peptides with fluorine-18, and for the chemoselective conjugation the „click” reaction was selected. Firstly, a fluorine-labelled azide moiety was synthesized with great efficacy, and it was reacted further with N-Boc-propargyl-tyrosine. The conjugation step was optimized and during this process the amount of the propargyl moiety was successfully decreased. In order to achieve higher yield the TBTA co-catalyst was also applied. On the basis of these experiments the conjugation of the propargyl-functionalized MCH-1 ligands also was started.

Bevezetés

Az elhízás világviszonylatban az elsőszámú megelőzhető halálozási ok, felnőtteknél és gyermekeknél egyaránt növekvő arányban jelentkezik, és a közegészségügyi hatóságok megítélése szerint a 21. század egyik legsúlyosabb közegészségügyi problémája lehet [1]. Egy 2009-es felmérés szerint a felnőtt magyar lakosság 62%-a túlsúlyos, és 27%-a elhízottnak számít. Az elhízás (obezitás) olyan kórállapot, amelynek során a túlzott zsírraktározás akkora mértékű, hogy az káros lehet az egészségre, és a várható élettartam csökkenéséhez, illetve számos egészségi problémához vezethet. A túlsúly és elhízás elősegíti a mozgásszervi betegségek kialakulását és az intenzív mozgásterápiát akadályozva csökkenti a kezelés hatékonyságát. Az elhízáshoz gyakran társuló belgyógyászati/anyagcsere betegségek (diabetes mellitus, hyperlipidaemia, köszvény) jellegzetes mozgásszervi kórformákkal párosulhatnak, amelyek a mindennapi fizikai aktivitás gátjai lehetnek. A melanin koncentráció hormon (MCH) egy 19 aminosavból álló ciklikus neuropeptid, melyet először a lazac hipofízisében írtak le, mint a bőr világosodását kiváltó hormont [2]. Ez a peptid egy 165 aminosavból álló prekursor, a prepro-MCH hasítási terméke, és mint rövidesen kiderült, az MCH-t az emlőszeg sejtek is expresszálják. Az MCH első receptorát 1999-ben nevezte meg egymástól függetlenül több kutatócsoport [3-5]. Az MCH szerepét a táplálékfelvétel szabályozásában számos eredmény támasztja alá. Az MCH-1 antagonistákra általánosan jellemző, hogy csökkentik a testsúlyt és a tápfelvételt [6], míg az intracerebrálisan adott MCH a felvett táplálék mennyiségét növeli meg. Az éheztetés pedig aktiválja az MCH-tartalmú neuronokat [7]. Az MCH-1 receptor kötődési vizsgálatokhoz az utóbbi években kifejlesztettek szelektív peptid alapú nem radioaktív ligandumokat [8], illetve szintetizáltak már in vivo vizsgálatra is alkalmas PET izotóppal nyomjelzett MCH-1 antagonistákat is [9].

Azidok és terminális, valamint láncközi acetilének 1,3-dipoláris cikloaddíciós reakciójában, 1,2,3-triazolok 1,4- és 1,5- helyzetben diszubsztituált regioizomerek 1:1 arányú keveréke képződik. A reakciót Huisgen [10] és munkatársai tanulmányozták az 1960-as években, nevét is róla kapta. A triazolok képződése termodinamikailag kedvezményezett, viszont a nagy aktiválási energia miatt magas hőmérséklet (80-120°C) és hosszú reakcióidő kell a megfelelő hozam eléréséhez. Különböző elméleti számítások a regioszelektivitás hiányát az aktiválási energiák csekély különbségével magyarázzák. Emiatt ez a reakció évtizedeken keresztül a klasszikus kémiai szintézisekben teljesen háttérbe szorult. A „click” kémia megszületése a 2000-es évek elejére tehető, amikor is egymástól függetlenül Sharpless [11] és Meldal [12] kutatócsoportjai jelentős áttörést értek el a triazolok szintézisében, ugyanis 1,4-diszubsztituált vegyületet állítottak elő regioszelektíven. A reakció során a célvegyület kisebb építőegységek összekapcsolásával érhető el. Előnyei közé tartozik a környezetbarát és kedvező reakciókörülmények (víz, mint oldószer, vagy oldószer nélküli közeg), könnyen hozzáférhető kiindulási anyagok, regioszelektivitás, a termékek egyszerű izolálása, magas hozam. A réz(I)-katalizált azid-alkin cikloaddíció (CuAAC) kiküszöböli a Huisgen-1,3-dipoláris cikloaddíciós reakciónál megjelenő regioszelektivitási problémákat. Cu(I) katalizátor jelenlétében hét nagyságrenddel gyorsabb az 1,4-diszubsztituált regioizomer képződése, mint az 1,5-é. A reakció élő rendszerben történő felhasználása korlátozott a réz ionok toxikusságának köszönhetően. A réz ionok jelenléte egyéb problémát is okozhat, pl. a peptidek jelölése során, hiszen számos olyan aminosav-szekvencia van, amely koordinációs kötést alakíthat ki a réz ionokkal, ezzel egyrészt lecsökkenti a rendelkezésre álló katalizátor mennyiségét, illetve a peptidek konformációjában olyan változások állhatnak be, amelyek a biológiai aktivitás csökkenéséhez vagy megszűnéséhez vezethetnek.

Bertozi [13] és munkatársai kutatásaik során fejlesztették ki azt a reakciót, ami által a réz toxicitási problémái megszűnnek. A reakció neve: rézmentes (gyűrűfeszültség katalizálta) azid-alkin 1,3-dipoláris cikloaddíció (SPAAC), amely során a terminális alkint ciklooktinra cserélték, mivel az utóbbi a legkisebb stabil cikloalkin. A ciklooktinnál a torzió eredményeként fellépő gyűrűfeszültség energiája (10-19 kcal/mol), amely elegendő ahhoz, hogy szobahőmérsékleten megtörténjen a reakció azidokkal. A reakció sebessége még nem közelíti meg a réz(I)-katalizált azid-alkin cikloaddícióét, de mára már számos heteroatomot, illetve kondenzált aromás gyűrűket tartalmazó vegyületet állítottak elő, amellyel egyre kedvezőbb kinetikai jellemzőket értek el [14, 15].

Az utóbbi évtizedben a pozitron sugárzó izotópokkal történő nyomjelzés egyik hatékony és kemoszelektív módszerévé vált a Huisgen 1,3-dipoláris cikloaddíció [16], amely alkalmas mind kis molekulatömegű szerves molekulák, mind pedig biopolimerek radiojelölésére. A bioortogonális kémia, mint elnevezés olyan kémiai reakciókra utal, amelyek akár az élő rendszereken belül, a natív biokémiai folyamatokat nem zavarva megy végbe [17]. A réz katalizátortól mentes „click” kémia megfelel ennek a definíciónak és végeztek már radiojelölést az élő sejteken belül is [18].

Célkitűzés

Munkánk során célul tűztük ki olyan MCH-1 receptor szelektív peptidek nyomjelzését fluor-18-cal, amelyeket a későbbiekben felhasználhatnak PET képalkotás céljából. Első lépésként egy fluor-18-cal jelzett azidot terveztünk előállítani, amely azután alkalmas mind a réz katalizált, mind pedig a rézmentes „click” reakcióban részt venni. Mivel automata szintézisegységként egy GE Tracerlab FX FDG modul állt rendelkezésünkre, ezért elvetettük az egyik legáltalánosabban használt vegyület – a ^{18}F -fluoroetil-azid előállítását, mivel a köztitermék tisztítását általában desztillációval végzik, a mi készülékünk erre nem igazán alkalmas. A prosztetikus csoport helyett inkább az 1-azido-8- ^{18}F fluoro-3,6-dioxaoktánt választottuk, hiszen ennek a vegyületnek a forráspontja jóval magasabb, ezért alkalmasabb a szilárd fázisú extrakció (SPE) tisztításra. E mellett a származék mellett szólt az is, hogy tulajdonságaival egyben

farmakokinetikai módosítóként is szolgálhat, kis mértékben megnövelve a végtermékek vízzoldékonyságát. A vegyület prekursoraként szereplő 8-azido-3,6-dioxa-1-oktanol mezilát kereskedelmi termék, könnyen beszerezhető. Második feladatként az 1-azido-8-[^{18}F]fluoro-3,6-dioxaoktán cikloaddíciós reakciójának optimalizációját terveztük, amit *N*-Boc-propargil-tirozinon valósítunk meg. Az itt kidolgozott körülmények segítségével kezdjük el a kapcsolási reakciókat az alkin-funkcionalizált PEG-Arg-[Cys-Met-Leu-Gly-Arg-Val-Phe-Arg-Pro-Cys]-Trp és a ciklooktin-funkcionalizált PEG-Arg-[Cys-Met-Leu-Gly-Arg-Val-Phe-Arg-Pro-Cys]-Trp származékokkal. Az elkészült ligandumokat receptor kötési vizsgálatoknak vetjük alá, illetve receptor-pozitív szöveteken kívánjuk tesztelni.

Anyagok és módszerek

A 8-azido-3,6-dioxa-1-oktanol mezilátot és az 1-azido-8-fluoro-3,6-dioxaoktánt a Futurechem (Korea) cégtől szereztük be. A GE Tracerlab FX FDG modult a szintézis igényeire házilag alakítottuk át. Az *N*-Boc-propargil-tirozin az IRIS Biotech-től került beszerzésre. A QMA anioncserélő a Waters terméke, a szilika oszlopot – Chromafix SiOH (S) a Macherey-Nagel-től vásároltuk, illetve magunk töltöttük. A felhasznált többi vegyszer az Alrich-től származik és analitikai minőségű.

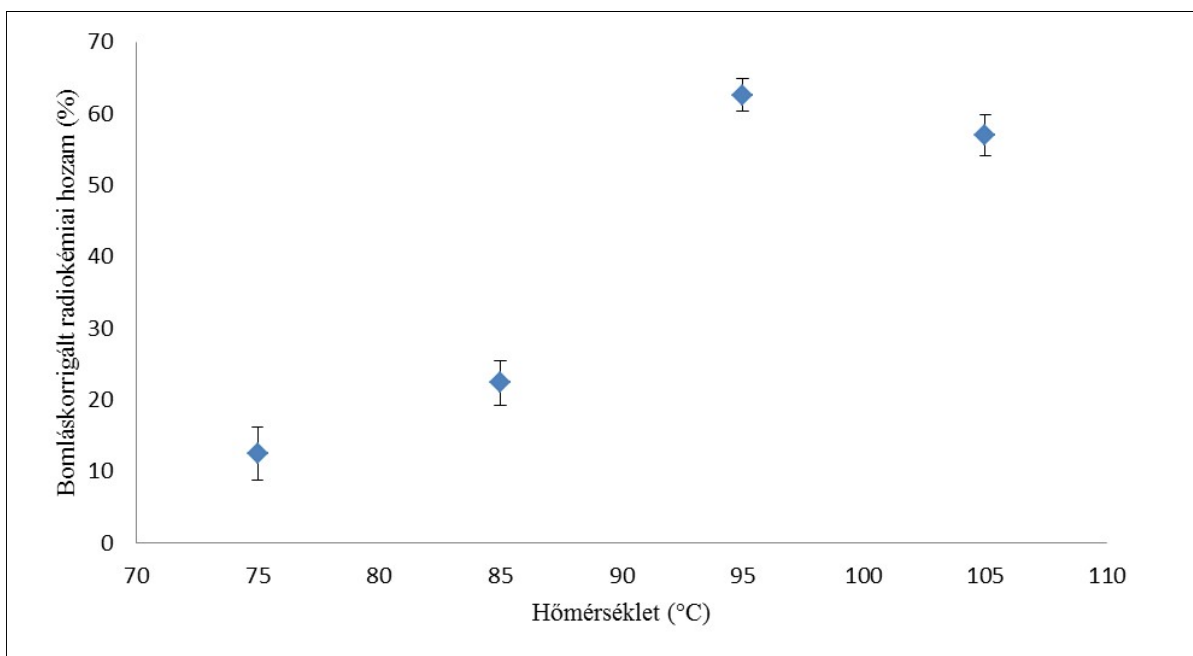
Kísérleti munka

A GE cég által gyártott, Tracerlab FX FDG szintézisegység eredetileg egy olyan kétoldalas szintetizáló egység, amely alkalmas két, egymástól független nukleofil szubsztitúciót magában foglaló szintézis megvalósítására, illetve a termék SPE tisztítására. A készüléken a „click”-kémia sajátosságainak megfelelő módosításokat kellett elvégeznünk, illetve egy új, a szintézis automatikus lezajlását vezérlő protokollt kidolgoznunk. A készülék módosításai közül legfontosabb volt, hogy a reaktorok között direkt kapcsolatot teremtettünk, ezáltal lehetővé vált konszekutív reakciók végrehajtása. A szénszálas reaktor alkalmazása csökkentette a ^{18}F ionok kitapadását a reaktor falára, növelve a radiokémiai hozamot. Megvalósítottuk, hogy a 2. számú reaktorba vízmentes reaktánsokat vezethessünk be a többi vezetéktől szeparálva. Bár ez a szintézismodul eredetileg nem rendelkezik beépített HPLC tisztítási lehetőséggel, összeköttetést teremtettünk egy külső HPLC-s alegységgel, ezáltal lehetővé téve a végtermék RP-HPLC-s tisztítását, amely elengedhetetlen feltétele a megfelelő radiokémiai- és kémiai tisztaság elérésének.

A hozzáadott hordozótól mentes vizes ^{18}F ionokat 95%-ban dúsított ^{18}O -t tartalmazó víz 18 MeV-os proton-besugárzásával nyertük. A vizes oldatot az ólomárnyékolt fülkébe vezettük és QMA anioncserélő gyantán immobilizáltuk. Az aktivitás visszanyerésére káliumkarbonátot és Kryptofix 2.2.2. fázistranszfer katalizátort tartalmazó, víz és acetonitril elegyet használtunk. A radioaktív oldatot az 1-es számú reaktorban csökkentett nyomáson és emelt hőmérsékleten szárazra pároltuk. Következő lépésként a prekuzort (8-azido-3,6-dioxa-1-oktanol mezilát) adagoljuk a reaktorba vízmentes DMSO-ban oldva. Az oldatot 95°C-on és 10 percig hagytuk reagálni. (Vizsgáltuk a hőmérséklet és a reakcióidő radiokémiai hozamra gyakorolt hatását.) A szintézis után a reaktort lehűtöttük és a DMSO-t hexánnal hígítottuk. A keveréket szilika oszlopon vezettük keresztül és az 1-azido-8-[^{18}F]fluoro-3,6-dioxaoktán kikötődött az állófázison. Az oszlopon áthaladó radioaktív oldat áramlási sebessége drasztikus hatással volt az oszlopon megkötődött radioaktivitás mennyiségére, ezért a megfelelő áramlási sebesség beállítása szintén optimalizációra szorult. Az oszlopot ismételten átmostuk hexánnal, majd a radioaktív szerves vegyületünket dietil-éterrel oldottuk vissza. A radioaktív éteres oldatot a 2-es számú reaktorba vezettük, majd bepároltuk. A 2-es reaktorban valósítjuk meg a cikloaddíciós reakciókat, ezért ide juttatjuk a „click”-reakcióhoz szükséges vegyszereket (réz katalizátor, aszkorbinsav és az *N*-Boc-propargil-tirozin). Ezen a ponton ismételten számos paraméter optimalizálását valósítottuk meg. A propargilszármazék mennyiségének csökkentése érdekében, valamint, hogy a reaktánsok

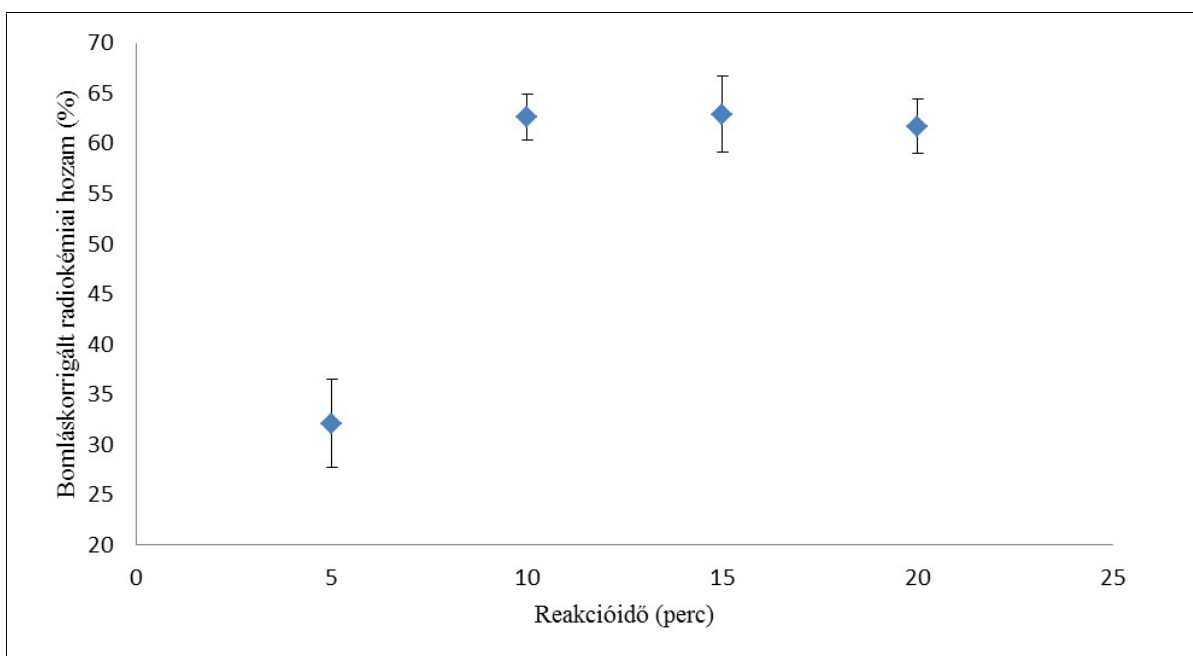
koncentrációja közelebb kerülhessen a sztöchiometrikushoz, kokatalizátor alkalmazásával is próbálkoztunk. A tris[(1-benzil-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil]amin (TBTA) egy olyan katalizátor, amely stabilizálja a réz(I)-iont (amelyet in situ generálunk CuSO₄ és aszkorbinsav segítségével) az oxidálódással és a diszproporcionálódással szemben, ezáltal megnöveli a katalitikus hatékonyságát a CuAAC reakciókban [19,20]. Sajnos eddigi kísérleteink alkalmával nem igazán sikerült a kokatalizátor hatékonyságát bizonyítanunk. Az elegyet 40°C-on termosztáltuk, majd különböző időpontokban mintát vettünk. A reakcióelegy összetételét radio-HPLC-vel ellenőriztük.

Eredmények



1. ábra Bomláskorrigált radiokémiai hozam függése a hőmérséklettől (n=3)

Az 1-azido-8-[¹⁸F]fluoro-3,6-dioxaoktánt szintézisét 600 µl DMSO-ban hajtottuk végre 3 µl prekursor felhasználásával. Az alkalmazott hőmérséklet jelentősen befolyásolta a keletkező radioaktív azido-származék mennyiségét, amint az az 1. ábrán is látható. Mivel a 95°C feletti emelés már nem javított érdemben a hozamon, ezért ezt a hőmérsékletet alkalmaztuk a további reakciók során.



2. ábra Bomláskorrigált radiokémiai hozam a reakcióidő függvényében (n=3)

Az 1-azido-8- ^{18}F fluoro-3,6-dioxaoktánt szintézise során vizsgáltuk a reakcióidő befolyását a hozamra. Megállapítottuk, hogy a 10 perces reakció számunkra optimális, ugyanis a görbe intenzíven emelkedő szakasza eddig az időpontig tart.

Állófázis tömege	Mozgófázis	Visszanyert aktivitás (%)
230 mg	Hexán/EtOAc (3:1) 3 ml	42
460 mg	Hexán/EtOAc (3:1) 3 ml	63
600 mg	Hexán/EtOAc (3:1) 3 ml	75
600 mg	Dietil-éter 3 ml	79
600 mg	Dietil-éter 2,5 ml	78

1. táblázat Az SPE oszlopok töltetének tömege és az mozgófázis minőségének hatása a köztitermék visszanyerésének hatékonyságára

A 2-es reaktorban izolált 1-azido-8- ^{18}F fluoro-3,6-dioxaoktán mennyisége a korábban optimalizált paramétereken túl nagymértékben függött az SPE tisztítás körülményeitől is. Kezdetben a TLC vizsgálatokban használt hexán/EtOAc (3:1) elegyet használtuk fel (R_f 1-azido-8- ^{18}F fluoro-3,6-dioxaoktán = 0,35, R_f 8-azido-3,6-dioxa-1-oktanol mezilát = 0,08), de ezt a mozgófázist az állása közbeni összetétel-változása miatt lecseréltük dietil-éterre, amely hasonló retenciós értékeket mutatott. A kis töltettérfogat, illetve a nagy áramlási sebesség jelentős mennyiségű 1-azido-8- ^{18}F fluoro-3,6-dioxaoktán áttörését eredményezte a kromatográfiás oszlopon, ezért a 600 mg-os, házilag töltött oszlopok használatánál maradtunk, míg az áramlási sebesség csökkentését a vívőgáz adagolásának időbeni redukciójával oldottuk meg.

Propargil-Tyr	Na-aszkorbát	CuSO ₄	TBTA	Hozam (%)
8,33	29,16	12,5	0	84,89 ^a
8,33	29,16	12,5	0	61,35 ^b
3,18	9,1	3,18	0	62,18 ^a
3,18	9,1	3,18	0	53,75 ^b
1,6	4,5	1,6	0	33,11 ^a
1,6	4,5	1,6	0	25,12 ^b
0,96	2,75	1	2,25	2,9 ^c
0,96	2,75	1	2,25	6,2 ^b
1,6	4,5	1,6	4,5	5,3 ^c
1,6	4,5	1,6	4,5	11,28 ^b

a, 40 perc, b, 30 perc, c, 15 perc.

2. táblázat A kapcsolási reakciók körülményei és hatásuk a radiokémiai hozamra

A 2-es táblázatban foglaltuk össze az eddig elvégzett radioaktív „click” kísérleteink eredményét. Megállapítható, hogy a propargil-származék koncentrációjának csökkenésével a reakció hozama is csökken, ugyanakkor az alkalmazott TBTA még közel azonos összetétel mellett sem volt képes növelni az alaprendszer hatékonyságát. A többi reaktáns megfelelő variálásával igyekszünk a helyzeten a későbbiekben javítani.

Összefoglalás

Munkánk során sikeresen és hatékonyan valósítottuk meg a 1-azido-8-[¹⁸F]fluoro-3,6-dioxoaktán szintézisét. A köztiterméket az SPE tisztítással elválasztottuk a kiindulási anyag feleslegétől, amely fontos, hiszen a 8-azido-3,6-dioxo-1-oktanol mezilát, illetve a belőle származó nem radioaktív melléktermékek is részt vehetnek a „click” reakcióban, ezáltal pszeudo-carrier vegyületeket képezhetnek a biológiai hordozó előállítás során, vagyis rontják a specifikus aktivitást. A radioaktív prosztetikus csoportot sikeresen kapcsoltuk az *N*-Boc-propargil-tirozinhoz, és kidolgoztunk egy hatékony HPLC-s analitikai eljárást is. A TBTA használatával egyelőre nem sikerült csökkentenünk a reakcióhoz szükséges azid-származék mennyiségét, amely pedig nagy jelentőséggel bírna a bonyolult peptidszekvenciák radiojelölése során.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Barness, L. A., Opitz J. M., Gilbert-Barness, E., „Obesity: genetic, molecular, and environmental aspects”, 2007, Am. J. Med. Genet. A 143A (24), 3016–34.
- [2] Kawauchi, H., Kawazoe, I., Tsubokawa, M., Kishida, M., Baker, B. I., Characterization of melanin-concentrating hormone in chum salmon pituitaries, 1983, Nature 305(5932): 321-323.
- [3] Saito, Y., Nothacker, H. P., Wang, Z., Lin, S. H. S., Leslie, F., Civelli, O., Molecular characterization of the melanin-concentrating hormone receptor 1999, Nature 400, 265–269.
- [4] Chambers, J., Ames, R. S., Bergsma, D., Muir, A., Fitzgerald, L. R., Hervieu, G., Dytko, G. M., Foley, J. J., Martin, J., Liu, W. S., Park, J., Ellis, C., Ganguly, S., Konchar, S., Cluderay, J., Leslie, R., Wilson, S., Sarau, H. M., Melanin-concentrating hormone is the cognate ligand for the orphan G-protein-coupled receptor SLC-1, 1999, Nature 400, 261–265.
- [5] Lembo, P. M. C., Grazzini, E., Cao, J., Hubatsch, D. A., Pelletier, M., Hoffert, C., St-Onge, S., Pou, C., Labrecque, J., Groblewski, T., O'Donnell, D., Payza, K., Ahmad, S., Walker, P., The receptor for the orexigenic peptide melanin-concentrating hormone is a G-protein-coupled receptor, 1999, Nature Cell Biology 1, 267–271.

-
- [6] Mendez-Andino, J. L., Wos, J. A., MCH-R1 antagonists: what is keeping most research programs away from the clinic? 2007, *Drug discovery today* 12(21-22): 972-979.
- [7] Qu, D., Ludwig, D. S., Gammeltoft, S., Piper, M., Pelleymounter, M. A., Cullen, M. J., Foulds Mathes, W., Przypek, J., Kanarek, R., Maratos-Flier, E., A role for melanin-concentrating hormone in the central regulation of feeding behavior 1996, *Nature* 380, 243–247.
- [8] Gao, X., Hsu, C. K., Heinz, L. J., Morin, J., Shukla, N. K., Smiley, D. L., Xu, J., Zhong, B., Shi, Y., Sliker L. J., Europium-labeled melanin-concentrating hormone analogues: ligands for measuring binding to melanin-concentrating hormone receptors 1 and 2, 2004, *Analytical Biochemistry* 328 187–195
- [9] Philippe, C., Ungersboeck, J., Schirmer, E., Zdravkovic, M., Nics, L., Zeilinger, M., Shanab, K., Lanzenberger, R., Karanikas, G., Spreitzer, H., Viernstein, H., Mitterhauser, M., Wadsak, W., [F-18]FE@SNAP-A new PET tracer for the melanin concentrating hormone receptor 1 (MCHR1): Microfluidic and vessel-based approaches, 2012, *BIOORGANIC & MEDICINAL CHEMISTRY* 20/19: 5936-5940.
- [10] Huisgen, R., "Kinetics and Mechanism of 1,3-Dipolar Cycloadditions", 1963, *Angewandte Chemie International Edition* 2 (11): 633–645.
- [11] Kolb, H. C., Finn, M. G., Sharpless, K. B., Click chemistry: Diverse chemical function from a few good reactions, 2001, *ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION* 40/11.
- [12] Tornøe, C. W., Christensen, C.; Meldal, M., *J. Org. Chem.*, 2002, 67, (9), 3057-3064.
- [13] Sletten, E. M., Bertozzi, C. R., *Angew Chem, Int Ed*, 2009, 48:6974–6998.
- [14] Baskin, J. M., Prescher, J. A., Laughlin, S. T., Agard, N. J., Chang, P. V., Miller, I. A., Lo, A., Codelli, J. A., Bertozzi, C. R., "Copper-free click chemistry for dynamic in vivo imaging", 2007, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 104 (43): 16793–7.
- [15] Chenoweth, K., Chenoweth, D., Goddard I., William A., "Cyclooctyne-based reagents for uncatalyzed click chemistry: A computational survey", 2009, *Organic & Biomolecular Chemistry* 7 (24): 5255.
- [16] Marik, J., Sutcliffe, J. L., Click for PET: rapid preparation of [F-18]fluoropeptides using Cu-I catalyzed 1,3-dipolar cycloaddition, 2006, *TETRAHEDRON LETTERS*: 47/37: 6681-6684
- [17] Sletten, E. M.; Bertozzi, C. R., "Bioorthogonal Chemistry: Fishing for Selectivity in a Sea of Functionality", 2009, *Angewandte Chemie International Edition* 48 (38): 6974–98.
- [18] Chang, P. V., Prescher, J. A., Sletten, E. M., Baskin, J. M., Miller, I. A., Agard, N. J., Lo, A., Bertozzi, C. R., Copper-free click chemistry in living animals, 2010, *PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE UNITED STATES OF AMERICA*: 107/5: 1821-1826.
- [19] Timothy, R. C., et. 2004, *Al Organic Letters*, 6(17), 2853-2855.
- [20] Kuboyama, T., Nakahara, M., Yoshino, M., Cui, Y., Sako, T., Wada, Y., Imanishi, T., Obika, S., Watanabe, Y., Suzuki, M., Doi, H., Stoichiometry-focused (18)F-labeling of alkyne-substituted oligodeoxynucleotides using azido[(18)F]fluoromethylbenzenes by Cu-catalyzed Huisgen reaction, 2011, *Bioorg Med Chem.* 19(1):249-55.
-

**2015. október 20.,
kedd**

további előadások

A SUGÁRVÉDELMI HATÓSÁGI RENDSZER ÁTALAKULÁSA

Vincze Árpád

Országos Atomenergia Hivatal, 1036 Budapest, Fényes Adolf utca 4.

Kivonat

A Paksi Atomerőmű kapacitásának fenntartásával kapcsolatos beruházásról, valamint az ezzel kapcsolatos egyes törvények módosításáról szóló 2015. évi VII. törvény az atomtörvény módosításával 2016. január 1-től az OAH hatáskörébe telepíti az ionizáló sugárzások elleni védekezés (sugárvédelem) hatósági feladatait és felhatalmazta a Kormányt a szükséges jogi szabályozás megalkotására. A nemzetközi trendeknek megfelelően ezzel a módosítással az atomenergia alkalmazásának biztonságát érintő összes kérdés olyan szervezet kezébe kerül, amelynek ez a fő profilja.

Az előadás áttekintést nyújt az átalakulást részben indukáló nemzetközi gyakorlatról, a hazai hatósági rendszer idén májusában, a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség által végzett nemzetközi felülvizsgálatának eredményeiről és az átalakulás mikéntjéről, várható előnyeiről. Bemutatásra kerülnek továbbá a hatósági rendszer átalakítására eddigi elvégzett erőfeszítések és a jövőbeni tervek.

Abstract

Act VII of 2015 on the project for sustaining the capacity of NPP Paks and on the modification of the regulations connecting to the construction of new nuclear power plant units extended the competence of the HAEA over the complete supervision of radioactive materials and radiation protection, and authorize the Government to establish the relevant decrees. With this modification the Hungarian regulatory systems will be adjusted in accordance with international trends of delegating all safety related regulatory task to a single regulatory body specialized in safety.

This paper will overview the international trends in regulation and the outcome of the Integrated Regulatory Review Service (IRRS) mission of the IAEA in May 2015 and highlight the expected advantage of the new system. The efforts taken to reorganise the regulatory system will be summarized and future outlook will be given.

NUKLEÁRIS BIZTONSÁG ÉS BALESET-ELHÁRÍTÁS AKTUÁLIS KÉRDÉSEI

Macsuga Géza, Vincze Árpád

Országos Atomenergia Hivatal, 1036 Budapest, Fényes Adolf utca 4.

Kivonat

Az előadás áttekintést nyújt az OAH feladatairól a nukleárisbaleset-elhárítás terén. Bemutatja az OAH hatósági feladatainak terjedelmét, a biztonsági követelmények rendszerét, amelyek a hatósági tevékenység alapjait adják, valamint a főbb hatósági tevékenységi területeket.

Az OAH fontos szerepet játszik egy esetlegesen kialakuló nukleáris veszélyhelyzet elhárításában is, a következő részben ennek ismertetésével foglalkozik az előadás, bemutatva a főbb feladatokat, az azok végrehajtására létrehozott Baleset-elhárítási Szervezet felépítését és felelősségeit, a riasztási rendszert, továbbá egy veszélyhelyzeti működése során az OAH kapcsolati rendszerét.

Az előadás röviden kitér a nukleáris veszélyhelyzetek esetére kidolgozott nemzetközi egyezményekre, és az ezek alapján a szomszédos országokkal kialakított kétoldalú megállapodások rendszerére..

Abstract

The presentation provides an overview on the responsibilities of HAEA in the area of emergency management. It introduces the scope of regulatory authority, the system of safety requirements – which generally provides the basis of regulatory activities –, and major areas of regulatory supervision.

HAEA plays an important role in responding to a nuclear emergency. The presentation further introduces these roles describing the major functions, the Emergency Response Organization that was established in order to fulfil these functions, the alerting system and also the partner relations during the emergency operation of HAEA.

The presentation briefly describes also the international conventions that are applicable in case of nuclear emergencies or radiological accidents and the system of bilateral agreements of Hungary with neighbouring states.

NORM ANYAGOK KITERMELÉSE, GYÁRTÁSA ÉS FELHASZNÁLÁSA, A NEMZETKÖZI ÉS A MAGYARORSZÁGI JOGI SZABÁLYOZÁS AKTUÁLIS KÉRDÉSEI

Földi Anikó¹, Lajos Máté²

¹Országos Atomenergia Hivatal

*²OKK OSSKI Országos Közegészségügyi Központ Országos Sugárbiológiai és
Sugáregészségügyi Kutató Igazgatóság*

Az előadásban a magyarországi ipari tevékenységek következtében nagy mennyiségben keletkező NORM (Naturally Occuring Radioactive Materials) anyagok sugárvédelmi hatásainak felmérése kerül bemutatásra, ismertetésre kerül néhány más ország gyakorlata, a magyarországi jogi szabályozási környezet, a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség ajánlásai a témában.

NORM MATERIALS MINING, EXTRACTION, PRODUCTION AND CONSUMPTION

Földi Anikó¹, Lajos Máté²

¹Hungarian Atomic Energy Authority

*²NRIRR "Frédéric Joliot-Curie" National Research Institute for Radiobiology and
Radiohygiene*

In our presentation will be presented a survey about the large quantities of NORM (Naturally Occuring Radioactive Materials) in industrial activities in Hungary which effects are very important in radiation protection.

Furthermore other practices of foreign countries, hungarian legislation, recommendations and guidelines of the International Atomic Energy Agency will be presented in this topic too.

VAS-OXIHIDROXID GÉLEK KELETKEZÉSÉNEK FÁZISAI SZERVES OLDÓSZEREKBE

Lázár Károly¹, Lázár István², Szilágyi Anett², Sáfrán György³, Stichleutner Sándor¹

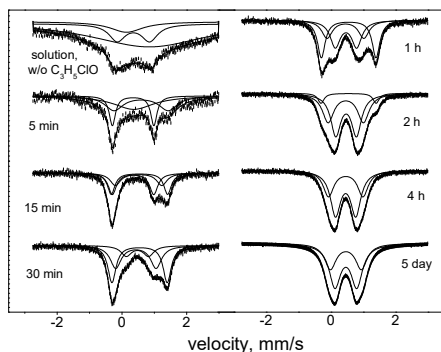
¹MTA, Energiatudományi Kutatóközpont, EKBI,

²Debreceni Egyetem, Szervetlen Kémiai Tanszék,

³MTA, Energiatudományi Kutatóközpont, MFA

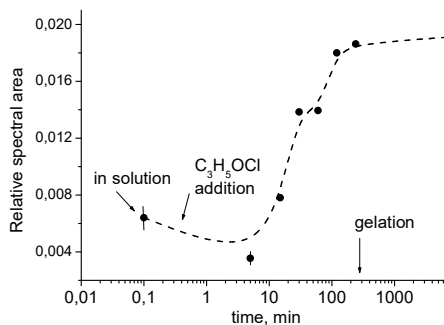
Aero- és xerogélek állíthatók elő nagyon korlátozott víztartalom mellett szerves oldószerekben vas sók hidrolízisével. Egyik lehetőség, hogy szerves oldószerben csak egy só kristályvizének felhasználásával végezzük el a hidrolízist (pl. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, vagy $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) [1]. A folyadékból keletkező gél szerkezete megőrizhető, ha a szerves oldószert szuperkritikus CO_2 extrakcióval eltávolítjuk – ekkor aerogélt kapunk. Az eredeti gélek egyszerűbb továbbfeldolgozásával (pl. etanolos extrakció és szárítás) xerogélek nyerhetők, ekkor a hidrolízisnél eredetileg keletkező szemcsék jobban összetapadnak.

Kísérleteink során $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hidrolízisének folyamatát vizsgáltuk szerves oldószerekben (etilén glikol, dimetil-szulfoxid és dimetil-formamid, DMFA). A hidrolízis folyamatának első lépéseit a komponensek összekeverése után különböző időpontokban lefagyasztott oldatok Mössbauer spektrumainak összehasonlításával végeztük. A készített aero- és xerogéleket fajlagos felület mérésekkel, ill. HRTEM felvételek készítésével is vizsgáltuk. A leginkább számottevő eredményeket a DMFA közegben végzett mérésekkel kaptuk, a hidrolízis során keletkező átmeneti komponensek jelenlétét sikerült kimutatóunk (1. ábra) [2]. A hidrolízis előrehaladtával az átlagos relatív spektrumterület (ami a Mössbauer-effektus valószínűségével, a visszalökődő molekulaegyüttes tömegével is arányos) kb. ötszörös növekedését tapasztaltuk, ami a gélképződés során az oligo- és polimerizáció mértékének növekedését mutatja (2. ábra).



1. ábra

Összekeverés után különböző időpontokban lefagyasztott gélek Mössbauer-spektrumai



2. ábra

A relatív spektrumterületek változása a gélképződés előrehaladtával

Hivatkozások:

[1] A.E. Gash et al., Chemistry of Materials **13** (2001) 999-1007

[2] I. Lázár et al., RSC Advances, **5** (2015) 72716-72727

PHASES OF FORMATION OF IRON OXYHYDROXIDE GELS IN ORGANIC SOLVENTS

Károly Lázár¹, István Lázár², Anett Szilágyi², György Sáfrán³, Sándor Stichleutner¹

¹*Centre of Energy Research, MTA, EKBI*

²*Department of Inorganic Chemistry, University of Debrecen,*

³*Centre of Energy Research, MTA, MFA*

Aerogels and xerogels can be prepared by hydrolysing iron salts in organic solvents using water in limited amounts. Hydrolysis in organic media can even be performed relying exclusively on water present in common iron salts ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) [1]. Aerogels can be prepared by preserving the original gel structure formed in the solution by removal of the organic solvent with supercritical CO_2 extraction. Simpler extraction (eg. with ethanol) and drying results in formation of xerogels, in which the originally formed hydroxide particles are aggregated.

Hydrolysis of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in organic solvents (ethylene glycol, dimethyl sulfoxide and dimethyl formamide, DMFA) was studied in our experiments [2]. First stages of hydrolysis were followed by recording Mössbauer spectra of samples frozen after different intervals of mixing the reactants. The prepared final aerogel and xerogel products were studied with specific surface measurements and HRTEM images were recorded as well. The most impressing results were obtained in DMFA media, presence of transient components was revealed (Fig. 1). Further, a 5-fold increase of the average relative spectral area was observed simultaneously with the progress of hydrolysis (Fig. 2). This increase can be attributed to the increase of the vibrating mass in the Mössbauer process. As a simple further consequence, it can directly be related to the progress of the oligomerization and chain growth during formation of the gel.

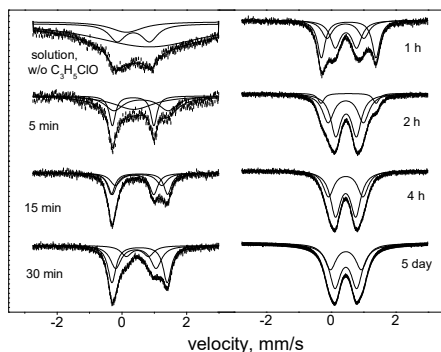


Figure 1. Mössbauer spectra of samples frozen at different intervals after mixing the reactants in DMFA media

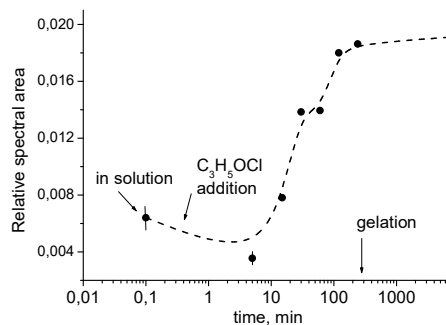


Figure 2. Increase of the relative spectral area with the progress of gelation

References:

- [1] A.E. Gash et al., *Chemistry of Materials* **13** (2001) 999-1007
- [2] I. Lázár et al., *RSC Advances*, **5** (2015) 72716-72727

VAS(II)-ASZKORBÁTTAL ELLÁTOTT NÖVÉNYI GYÖKEREK VIZSGÁLATA MÖSSBAUER-SPEKTROSKÓPIÁVAL

Kovács Krisztina¹, Fodor Ferenc², Solti Ádám²

¹*Kémiai Intézet, Magkémiai Laboratórium, Eötvös Loránd tudományegyetem, Budapest*

²*Növényélettani és Molekuláris Növénybiológiai Tanszék, Eötvös Loránd tudományegyetem, Budapest*

Mivel a vas elérhetősége az élő szervezetek számára erősen korlátozott, a növények megfelelő vasellátásának biztosítása – főleg meszes talajon – világszerte jelentős mezőgazdasági probléma. A vashiány elkerülése érdekében jelentős erőfeszítések folynak olyan új vasvegyületek előállítására, melyek alkalmasak a növényeket hatékonyan vassal ellátni. A növények vasellátását biztosító vegyületek hatékonyságát számos kémiai és biológiai tényező befolyásolja, így a komplexek stabilitása, a tápoldatban kialakuló vasformák, a vas oxidációs állapotának változása a felvételnél, illetve más vegyületek (pl. a gyökér által termelt szerves savak) jelenléte a környezetben. Ezek mellett természetesen kulcsszerepet játszik a rendszer működésének megértésében a növények vas-homeosztázisának minél részletesebb ismerete is. Jelen munkában különböző vasfelvételi mechanizmust követő növények esetében vizsgáljuk a +2 oxidációs állapotban lévő vas átalakulását, felhalmozódását a gyökérben. Ehhez a ⁵⁷Fe Mössbauer-spektroszkópia, mint elsődleges szerkezetvizsgáló módszer, kiváló és hatékony lehetőséget biztosít, mivel szelektív információt kaphatunk a különböző körülmények között nevelt, majd ⁵⁷Fe izotópdúsított vassal (⁵⁷Fe(II)-aszkorbát) ellátott növénybe újonnan beépülő vasformákról.

A vashiányosan nevelt, majd vas(II)-aszkorbáttal ellátott gyökerek spektrumaiban mind a +2, mind a +3 oxidációs állapotban lévő vasvegyületek megtalálhatóak voltak. A vas(III)-komponensek többnyire vas(III)-karboxilát komplexeknek, míg a vas(II)-vegyületek [hexaakva-vas(II)]-komplexnek, illetve a sejtfalhoz kötött vas(II) vegyületeknek feleltethetők meg. A vas(II)/vas(III) komponensek relatív mennyisége mind a vasellátás idejétől, mind koncentrációjától függött és a különböző vasfelvételi mechanizmusok esetén jelentős eltéréseket mutatott.

Eredményeink segítenek a vas(II) felvételét követő (re)oxidáció nyomon követésében, így hozzájárulnak vasfelvétel során bekövetkező redox átalakulások részletesebb megértéséhez.

A munka anyagi támogatásáért köszönet illeti az OTKA-t (PD 111979, 112047 számú pályázatokat).

MÖSSBAUER SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF PLANT ROOTS SUPPLIED WITH $^{57}\text{Fe(II)}$ -ASCORBATE COMPLEX

K. Kovács^a, F. Fodor^b, Á. Solti^b

*^aLaboratory of Nuclear Chemistry, Institute of Chemistry, Eötvös Loránd University,
Pázmány Péter lane 1/A, 1117 Budapest, Hungary*

*^bDepartment of Plant Physiology and Molecular Plant Biology, Eötvös Loránd University,
Pázmány Péter lane 1/C, 1117 Budapest, Hungary,*

Despite being the fourth most abundant element in the earth's crust, Fe is not readily available for plants due to the low solubility of iron oxides/oxyhydroxides at the pH of many soils. The low bioavailability of Fe causes a common nutritional disorder that alters the morphology and the physiology of plants even prompting their death. To cope with this problem, Fe can be supplied as synthetic or natural Fe-complexes applied in soils. However, it is rather difficult to predict the effectiveness of such Fe-complexes. For this reason, the knowledge on Fe speciation, redox transitions in the presence of plant-associated compounds, are of great importance.

In the present work, Fe-compounds formed in roots of plants of different Fe uptake strategies were investigated by Mössbauer spectroscopy, when a divalent ^{57}Fe -complex, $^{57}\text{Fe(II)}$ -ascorbate was applied as iron source.

Typical Mössbauer spectrum of Fe-deficient roots supplied with $^{57}\text{Fe(II)}$ -ascorbate shows the presence of both Fe(III) and Fe(II) species. The Fe(III)-components were identified as mainly high spin Fe(III)-carboxylate complexes while Fe^{2+} can be attributed to high spin Fe^{2+} - hexaaqua complex and Fe^{2+} bound to the cell wall. The relative amount of the Fe^{3+} depends on both the concentration and the duration of iron supply. Moreover, the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio, thus the oxidation rate of Fe^{2+} to Fe^{3+} during the Fe uptake process was shown to be different in plants having different Fe uptake strategies.

The results point on the oxidation after the Fe(II) uptake, and thus, help understanding the redox transformations in the case of the known iron uptake mechanisms.

This study was carried out with the financial support of OTKA (projects No. PD 111979, 112047).

KIMUTATÁSI HATÁR JAVÍTÁSA TABLETTA PRÉSELÉSÉVEL PORSZERŰ MINTÁK GAMMA-SPEKTROMETRIAI MÉRÉSÉNÉL

Kocsonya András, Monalisa Kairine

Számos analitikai módszer – például a röntgenfluoreszcens (XRF) spektrometria – esetén elterjedt mintaelőkészítési módszer a tablettá préseleése. Itt elsősorban a jól definiált sík felület elérése a cél azoknál az analitikai módszereknél, amelyek érzékenyek a minta felületi érdekességére, illetve önabszorpciójára. . Gamma-spektroszkópiában az előbbi nem elsődleges követelmény, emiatt ez a mintaelőkészítési eljárás ritkább.

A gamma-spektroszkópiával elérhető kimutatási határokat a detektor belső hatásfoka és a minta-detektor geometria határozza meg. Ha kis kimutatási határra törekszünk, a minél kompaktabb minta-detektor geometria célszerű. Nagy térfogatú, de kis sűrűségű mintáknál a kimutatási határ javításának korlátja az szokott lenni, hogy a detektor által jó hatásfokkal látott térfogatba kevés minta fér, a minta térfogatának további növelése pedig nem jár a hozam jelentős növekedésével.

Kísérleteink során tablettá préseleésével porszerű minták makroszkopikus sűrűségét növeltük meg, így nagyobb tömegű minta helyezhető a detektor számára érzékeny térfogatba. A tablettákat Specac gyártmányú hidraulikus présel készítettük, a 13 mm átmérőjű prészerszámon 10 tonna préselési nyomással. Az eljárást kétféle mintán teszteltük:

- $C_4H_4O_6KNa \cdot 4H_2O$, amelynek természetes ^{40}K tartalmát vizsgáltuk
- a KFKI telephelyen vett és elhamvasztott fűminta, melyben a ^{137}Cs aktivitását mértük

Mindkét esetben azonos térfogatot mértük be az eredeti állapotú mintából, illetve az abból nyomott tablettából. A méréseket Canberra GCW6023 típusú üreges HPGe detektoron végeztük. A tablettázás hatására a gamma-hozamokban $C_4H_4O_6KNa \cdot 4H_2O$ esetén közel 2-szeres, az elhamvasztott fűminta esetén közel 4-szeres növekedést sikerült elérni. A fűminta esetén a kimutatási határ mintegy a felére csökkent. Az alkalmazott, néhány cm^3 térfogatú mintáknál a hozam növekedése arányos a makroszkopikus sűrűség növekedésével, így a minta önabszorpciója itt még nem korlátozza a hozam növelését.

MEGÚJULT ELEMENALITIKAI ÉS KÉPALKOTÓ BERENDEZÉSEK A BUDAPESTI NEUTRON CENTRUMBAN

Szentmiklósi László, Kis Zoltán, Belgya Tamás, Kasztovszky Zsolt,
Párkányi Dénes, Maróti Boglárka

MTA Energiatudományi Kutatóközpont, 1525 Budapest, Pf. 49.

E-mail: szentmiklosi.laszlo@energia.mta.hu

2012 januárja óta a Budapesti Neutron Centrumban (BNC) működő elemenalitikai (prompt- (PGAA és NIPS), illetve hagyományos neutronaktivációs analitikai (NAA)) valamint a képalkotó (hideg (NORMA), illetve termikus neutron radiográfia, tomográfia (RAD)) berendezéseket az MTA Energiatudományi Kutatóközpont Nukleáris Analitikai Laboratóriuma üzemelteti. Világszinten is ritka, hogy ezek a makroszkopikus szerkezetvizsgáló és analitikai technikák egy szervezeti egységen belül elérhetők, így természetes célunk a szinergiák kihasználása.

A nemzetközi versenyképesség elérése érdekében a 2013-2015 közti időszakban jelentős fejlesztéseket hajthattunk végre a Laboratórium nagyberendezésein, köszönhetően az MTA Infrastruktúra-fejlesztési pályázaton elnyert forrásoknak.

- Az NAA laborban felújítottuk a csőpostát, egy új HPGe spektrométert helyeztünk üzembe, digitális elektronikát, mikromérleget, dozimétereket, szoftvereket vásároltunk, új analitikai protokollt dolgoztunk ki és validáltunk
- A NIPS-NORMA mérőhelyen megépítettünk egy számítógéppel vezérelhető neutronkollimátort és demonstrációs mérésekkel bizonyítottuk, hogy a radiográfias berendezés felbontása egy apertúra elhelyezésével jelentősen javítható (SUPER-NORMA)
- A RAD mérőhelyen bevezettük a digitális 3D képalkotást. Ehhez egy 5,5 MPixeles Andor Neo sCMOS kamerát, cserélhető szcintillátorokat és optikát tartalmazó detektorrendszert alakítottunk ki, amely 40–250 mm-es képméret mellett 80–200 μm felbontású neutronos és röntgen képek készítésére alkalmas, két és három dimenzióban.

Az előadásban bemutatjuk a megújult berendezések technikai paramétereit és az első sikeres alkalmazásaikat. A megújult kísérleti eszközök a hazai és külföldi kutatók és ipari partnerek előtt is nyitva állnak.

Hivatkozások:

1. L. Szentmiklósi, T. Belgya, Zs. Révay, Z. Kis: Upgrade of the Prompt-Gamma Activation Analysis (PGAA) and the Neutron Induced Prompt-gamma Spectroscopy (NIPS) facilities at the Budapest Research Reactor, J. Radioanal. Nucl. Chem. (2010) **286** 501–505, DOI:10.1007/s10967-010-0765-4
2. L. Szentmiklósi, D. Párkányi, I. Sziklai-László, The Budapest Neutron Activation Analysis laboratory – past, present and future, J. Radioanal. Nucl. Chem., beküldve
3. Z. Kis, L. Szentmiklósi, T. Belgya, M. Balaskó, L.Z Horváth, B. Maróti, Neutron based imaging and element-mapping at the Budapest Neutron Centre, Physics Procedia, közzésre elfogadva
4. Z. Kis, L. Szentmiklósi, T. Belgya, NIPS-NORMA station – a combined facility for nondestructive element analysis and neutron imaging at the Budapest Neutron Centre, Nucl. Instr. Meth A **779** (2015) 116-123

ELEMENT ANALYSIS AND IMAGING OPPORTUNITIES AT THE BUDAPEST NEUTRON CENTRE

L. Szentmiklósi, Z. Kis, T. Belgya, Zs. Kasztovszky, D. Párkányi, B. Maróti

*Centre for Energy Research, Hungarian Academy of Sciences, H-1525 Budapest 114., P.O.
Box 49., Hungary, E-mail: szentmiklosi.laszlo@energia.mta.hu*

Since January 2012, the Nuclear Analysis and Radiography Department of the Centre for Energy Research, Hungarian Academy of Sciences operates the experimental stations at the Budapest Neutron Centre for macroscale structure analysis and element analysis. These are the prompt (PGAA and NIPS) as well as instrumental neutron activation analysis (NAA) facilities, whereas NORMA and RAD facilities are dedicated for cold-neutron, thermal-neutron and X-ray imaging. This suite of instruments in a common framework opens the way to benefit from synergies.

In order to make all these facilities internationally competitive, significant technical upgrade must have been made. It recently became possible, thanks to the Infrastructure Upgrade program of the Hungarian Academy of Sciences.

- At the NAA facility, we refurbished the fast rabbit system, installed a new HPGe detector, digital electronics, micro-balance, dose rate meters, software; we worked out and validated a new analysis protocol
- At the NIPS-NORMA station, new computer controlled neutron slit was built and it was demonstrated that with an upstream placed aperture the spatial divergence of the beam could be substantially improved (SUPER-NORMA)
- At the RAD beamline we implemented the 3D digital imaging. For this purpose a flexible detector system was built from a 5.5-MPixel Andor Neo sCMOS camera, exchangeable scintillators and optics. This setup is now able to digitally image objects in two or three dimensions, with neutrons or X-rays, with a field of view between 40–250 mm and spatial resolution of 80–200 μm .

In the presentation the technical parameters of the experimental stations will be discussed and the first successful applications will be highlighted. The refurbished facilities are open to the domestic and international scientific community as well as to industrial partners.

References:

1. L. Szentmiklósi, T. Belgya, Zs. Révay, Z. Kis: Upgrade of the Prompt-Gamma Activation Analysis (PGAA) and the Neutron Induced Prompt-gamma Spectroscopy (NIPS) facilities at the Budapest Research Reactor, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* (2010) **286** 501–505, DOI:10.1007/s10967-010-0765-4
2. L. Szentmiklósi, D. Párkányi, I. Sziklai-László, The Budapest Neutron Activation Analysis laboratory – past, present and future, submitted to *J. Radioanal. Nucl. Chem.*
3. Z. Kis, L. Szentmiklósi, T. Belgya, M. Balaskó, L.Z Horváth, B. Maróti, Neutron based imaging and element-mapping at the Budapest Neutron Centre, *Physics Procedia*, accepted
4. Z. Kis, L. Szentmiklósi, T. Belgya, NIPS-NORMA station – a combined facility for nondestructive element analysis and neutron imaging at the Budapest Neutron Centre, *Nucl. Instr. Meth A* **779** (2015) 116-123

RÖNTGEN EGYIK ELSŐ KÉRDÉSÉTŐL EGY MAI ELEKTROKÉMIAI PROBLÉMAIG

Horváth Ákos, Nagy Norbert, Schiller Róbert

MTA Energiatudományi Kutatóközpont

Jóllehet Röntgen első cikkében a különböző anyagi minőségű és vastagságú fémlemezeket a röntgensugárzás áthatolóképességének vizsgálatára használta, már utalt arra is, hogy „az anyagra eső X-sugarak nem hagyják az anyagot változatlanul”. A fotólemezt persze biztosan nem. Már egy évvel ezután észrevették a sugárzás biológiai hatásait is. (Közbevetőleg: meg lehet-e becsülni, hogy az első cikket megelőző nyolc heti megfeszített munka során mekkora dózis érthette Röntgent?) Bécslére 1906-ban bevezette az ólomkötények és gumikesztyűk használatát az orvosi készülékek használói számára.

Nehézfémeket azóta is használnak természetesen sugárvédelmi célokra, a fémek sugárzások kiváltotta átalakulásait azonban viszonylag későn, főként az atomtechnika kialakulása óta kezdték tanulmányozni. Ezek a munkák nagyobb részt a fémek mechanikai viselkedésére és szerkezeti változásaira irányulnak. Az itt bemutatásra kerülő kezdeti vizsgálataink a fémek besugárzás hatására megváltozó elektrokémiai viselkedésére vonatkoznak.

Vas egykristályokat 30 keV energiájú Ar^+ ionokkal sugároztunk be, a végső DPA (displacement per atom) érték 1 és 12 közé esett. A besugárzás hatására fellépő elektród potenciál változást nem szokványos elektrokémiai úton, hanem egy kontaktusmentes eljárással, az elektronok kilépési munkáját meghatározó Kelvin módszer segítségével hajtottuk végre. Az eredmények értékelését megkönnyítette, hogy számításaink szerint a nagyenergiájú ionok a kristály legkülső felületi rétegét érintetlenül hagyják, így a mérési eredményeket a kristály belsejében végbemenő szerkezeti változásokkal lehet értelmezni.

Úgy tapasztaltuk, hogy besugárzás hatására az egykristály elektród potenciálja mintegy 50 mV-tal csökkent –a fém tehát, legalább is termodinamikai értelemben, hajlamosabbá lett a korrózióra. A kilépési munkákra vonatkozó irodalmi adatok ismeretében ez jól értelmezhető úgy, hogy sugárzás hatására a kristály az ionok pályája mentén amorfizálódik. Az alkalmazott nagy fluencia és az ionnyomok laterális mérete pedig azt eredményezi, hogy a kristály felületétől mintegy 10-30 nm mélységben közel összefüggő amorf tartomány keletkezik.

**2015. október 21.,
szerda**

KÍSÉRLETEK A KOBALT(II)-HUMINSAV KOMPLEX STABILITÁSI ÁLLANDÓJÁNAK MEGHATÁROZÁSÁRA

Osváth Szabolcs, Rell Péter, Szabó Gyula

*Országos Közegészségügyi Központ (OKK)
Országos Sugárbiológiai és Sugáregészségügyi Kutató Igazgatóság (OSSKI)*

Ugyan ma már jól ismert, hogy a humuszok számos fémionnal komplexeket képeznek, ezen komplexképződési folyamatokról mégis keveset tudunk. A természetben a huminsavak vizes oldatokban, kolloidként, illetőleg talaj- és ásvány szemcsék felületén megkötődve fordulnak elő. Az eddigi vizsgálatok szerint a huminsavak jelentős mértékben befolyásolják a toxikus fémek és különböző radionuklidok ionjainak környezeti viselkedését, a természetben való migrációját.

Az előadásban Co^{2+} -ionok szorpciójáról számolunk be szilikagélhez kémiaiilag kötött huminsavakon. A titrálási kísérleteket 6-os pH-n, 0,1 M NaClO_4 -os közegben végeztük ^{60}Co nyomjelző segítségével. Vizsgálatuk a szorpció kinetikáját. Feltételezve az 1:1 sztöchiometriájú komplexek kialakulását, számítottuk a Co-huminsav komplex stabilitási állandóját a töltésneutralizációs modell alapján. A szorpciós izoterma felvétele után nemlineáris regresszió segítségével szintén meghatároztuk a reakció egyensúlyi állandóját.

SORPTION OF COBALT(II)-IONS ON HUMUS

Szabolcs Osváth, Péter Rell, Gyula Szabó

National Public Health Center, National Research Directorate for Radiobiology and Radiohygiene

It is now well established that humic substances form complexes with a wide variety of metal ions but the nature of the complexation by these biogeopolymers remains poorly understood. Humic acids occur in solution in environmental aqueous phases, as colloids and sorbed on to the surfaces of environmental particles. Investigations with metals ions verify these various forms of humic acids are important component in the environmental behaviour of many toxic metals and radionuclides and determine their migrations in the environment.

This account will report investigations of the interaction of humic acid chemically immobilised on silica gel, with Co(II) at pH 6 by titration of the suspended materials in 0.1 M ionic solutions use of $^{60}\text{Co(II)}$ as a tracer. In further experiment kinetics of binding of Co(II) with humic acid have been investigated. The cobalt-humic acid stability constants have been evaluated from these experiments by using charge neutralisation-model, kinetic experimental data and non-linear regression of binding isotherms. The results have been interpreted in terms of complexes of 1:1 stoichiometry.

¹²⁵Sb MEGHATÁROZÁSA ATOMERŐMŰI HULLADÉKOKBAN

Osváth Szabolcs¹, Molnár Zsuzsa², Groska Judit², Vajda Nóra²

¹Országos Közegészségügyi Központ (OKK)

Országos Sugárbiológiai és Sugáregészségügyi Kutató Igazgatóság (OSSKI)

²RadAnal Kft.

Termikus atomreaktorokban számos antimonizotóp (¹²¹⁻¹³⁵Sb) keletkezik az ²³⁵U hasadásából, hasadási hozamaik 0,01% és 3,2% közé esnek. Néhány antimonizotóp (pl. az ¹²²Sb és az ¹²⁴Sb) a stabil antimonizotópok (az ¹²¹Sb és az ¹²³Sb) aktivációjában is keletkezik. Ezek közül a β⁻-bomló, de γ-sugárzást is kibocsátó ¹²⁵Sb-nek van a leghosszabb felezési ideje: 2,76 év. Ez összevethető a ¹³⁴Cs (2,06 év) vagy a ⁶⁰Co (5,27 év) felezési idejével, és mutatja az ¹²⁵Sb-nek az atomerőműi hulladékokban betöltött szerepét. Mivel ennek a radionuklidnak az aktivitása atomerőműi hulladékokban jellemzően kicsi (a ¹³⁷Cs-hez képest), a nukleáris mérés előtt kémiai elválasztásra van szükség.

Laboratóriumunkban egy ilyen, az ¹²⁵Sb elválasztására és meghatározására alkalmas radioanalitikai eljárást fejlesztettünk. 10 ml mintához (bepárlási maradékhoz) ¹²⁴Sb és ⁹⁵Zr-⁹⁵Nb nyomjelzőket adtunk, majd felvettük a minta γ-spektrumát. A mintát 5 ml cc. HF-val, 3×5 ml cc. HCl-val, 3×5 ml cc. HNO₃-val és 2×5 ml cc. HF-val egymás után szárazra párolva elroncsoltuk. A bepárlási maradékot feloldottuk 5 ml 22,5 M HF-ban, desztillált vízzel 10 ml-re hígítottuk, majd 5,5 cm átmérőjű Whatman szűrőpapíron leszűrtük. Ezt követően egy formázott anioncserélő oszlopra töltöttük, amit 2×5 ml 6 M HF-val és 3×5 ml 22,5 M HF-val mostunk. A nióbbiumot 10 ml 7 M HNO₃-val vagy 15 ml 2 M HBr / 0,5 M HF keverékkel eluáltuk. Végül az anioncserélő gyantát az oszlopból egy műanyag edénybe vittük, és felvettük a γ-spektrumát.

A módszert egy VVER reaktorokkal szerelt atomerőmű bepárlási maradékainak elemzésével teszteltük. Az átlagos visszanyerés 70 (±17)% volt. Ez elegendő ahhoz, hogy az ¹²⁵Sb-öt 10%-nál kisebb relatív bizonytalansággal határozzuk meg; azonban a módszer használatakor mindig szükség van nyomjelzőre, tekintettel a visszanyerések nagy szórására.

Az ¹²⁵Sb kimutatási határa a kémiai elválasztás előtt (a minták összetételének függvényében) 500 és 1000 Bq/l között volt; az elválasztás után 100 Bq/l közelébe esett (minden esetben 86400 s mérési időt alkalmazva). A kimutatási határ csökkenése mutatja a módszer hatékonyságát.

A ¹³⁷Cs, a ¹³⁴Cs és a ⁶⁰Co dekontaminációs faktorai 1000 fölött voltak (a ¹³⁷Cs esetében időnként a 40000-ret is elérték); az ^{110m}Ag dekontaminációs faktorai 100 köré estek. Ezek az értékek kielégítőek, de az ^{110m}Ag viselkedésének tisztázásához további vizsgálatok szükségesek.

A módszer nincs validálva. Az eredmények megbízhatóságának ellenőrzéséhez az ¹²⁵Sb aktivitáskoncentrációit egy másik hasadási termék, a ¹³⁷Cs aktivitáskoncentrációival vetettük össze. Az aktivitáskoncentrációk arányai jó egyezést mutatnak a kumulált hasadási hozamok alapján becsült értékkel (5,98×10⁻²).

Hivatkozás:

Szabolcs Osváth, Zsuzsa Molnár, Judit Groska, Nóra Vajda: Determination of ¹²⁵Sb in nuclear power plant wastes. J Radioanal Nucl Chem, 2015, DOI: 10.1007/s10967-015-4083-8

DETERMINATION OF ^{125}Sb IN NUCLEAR POWER PLANT WASTES

Szabolcs Osváth¹, Zsuzsa Molnár², Judit Groska², Nóra Vajda²

¹*National Public Health Center, National Research Directorate for Radiobiology and Radiohygiene*

²*RadAnal Ltd.*

Several antimony isotopes (such as $^{121-135}\text{Sb}$) are produced in thermal reactors from ^{235}U , their fission yields vary from 0.01% to 3.2%. Some antimony isotopes (such as ^{122}Sb and ^{124}Sb) are also produced by activation of stable antimony (^{121}Sb and ^{123}Sb). Among these, the β - γ emitter ^{125}Sb has the longest half-life: 2.76 years, which is comparable to that of ^{134}Cs (2.06 years) or ^{60}Co (5.27 years), and indicates the importance of ^{125}Sb in nuclear power plant wastes. As the activity of this radionuclide in nuclear power plant wastes is typically low (compared to that of ^{137}Cs), it has to be separated chemically before nuclear measurement.

Such a radioanalytical method for separation and determination of ^{125}Sb has been developed in our laboratory. After addition of ^{124}Sb and ^{95}Zr - ^{95}Nb tracers to a 10 mL aliquot of the sample (evaporator concentrate), its γ -ray spectrum was acquired. The sample was digested by evaporating with 5 mL 40% HF, 3×5 mL 37% HCl, 3×5 mL 65% HNO₃ and 2×5 mL 40% HF. The residue was taken up in 5 mL 22.5 M HF, diluted with distilled water to 10 mL, and filtered using a 5.5 cm diameter Whatman filter paper. After adding the solution onto a conditioned anion exchange column, it was rinsed with 2×5 mL 6 M HF and 3×5 mL 22.5 M HF. Niobium was eluted with 10 mL 7 M HNO₃ or 15 mL 2 M HBr / 0.5 M HF. Then the anion exchange resin was removed from the column, transferred into a plastic tube and its γ -ray spectrum was acquired.

The method was tested by analysing evaporator concentrates of a nuclear power plant equipped with WWER reactors. Chemical recovery values were 70(±17)% in average. This is sufficient for determination of ^{125}Sb with a relative uncertainty less than 10 %, but tracer is always needed when using the method because of the wide range of the recovery.

Calculated limits of detection for ^{125}Sb before chemical separation were between 500 and 1000 Bq L⁻¹, depending on the sample composition. Those after chemical separation were around 100 Bq L⁻¹ (counting time was 86400 s). This reduction proves the efficiency of the method.

Decontamination factors of ^{137}Cs , ^{134}Cs and ^{60}Co were over 1000 (in case of ^{137}Cs , they reached 40000 sometimes); decontamination factors of $^{110\text{m}}\text{Ag}$ were around 100. These values are sufficient; but further investigation is needed to explain the behaviour of $^{110\text{m}}\text{Ag}$.

The method is not validated. However the reliability of the results was checked by comparing the activity concentrations of ^{125}Sb to the activity concentrations of another fission product, ^{137}Cs . The majority of the activity ratios are in acceptable accordance with the estimated one (5.98×10^{-2}) calculated using the cumulative fission yields of the radionuclides.

Reference:

Szabolcs Osváth, Zsuzsa Molnár, Judit Groska, Nóra Vajda: Determination of ^{125}Sb in nuclear power plant wastes. J Radioanal Nucl Chem, 2015, DOI: 10.1007/s10967-015-4083-8

^{55}Co KINYERÉSE $^{\text{nat}}\text{Ni}$ CÉLTÁRGYBÓL ^{64}Cu MELLŐL

Szűcs Zoltán, Brezovcsik Károly

MTA Atommagkutató Intézet

A mai orvosi diagnosztikában, a PET vizsgálatokhoz leggyakrabban alkalmazott radioizotópok a ^{18}F és a ^{11}C . A hagyományos PET izotópok mellett egyre intenzívebben kutatnak új PET izotópok, például a biológiában nagy szerepet játszó mikroelemek, átmeneti fémek PET izotópjai után. Nagy előnyük, hogy kelátok segítségével sokféle biomolekulához kapcsolhatók, ezáltal a felhasználási körük igen széles.

Az egyik legtöbbet vizsgált izotóp a ^{64}Cu . Felezési ideje 12,7 óra, ami elég hosszú ahhoz, hogy a szintézisek megvalósíthatóak legyenek. Bomlása során pozitron és Auger elektronok is keletkeznek, ezáltal felhasználható diagnosztikai (PET) és terápiás célokra is [1]. Előállítás a dúsított ^{64}Ni target besugárzásával történik részecskegyorsítóban $^{64}\text{Ni}(p,n)^{64}\text{Cu}$ magreakcióval. Mivel a dúsított ^{64}Ni drága, sok esetben $^{\text{nat}}\text{Ni}$ céltárgyat használnak. Ekkor számolni kell azzal, hogy a Ni egyéb izotópjából keletkező szennyezőket el kell távolítani. Az egyik ilyen szennyező radioizotóp a ^{55}Co , ami $^{58}\text{Ni}(p,\alpha)^{55}\text{Co}$ magreakcióval keletkezik [2], ami azonban önállóan is felhasználható PET vizsgálatokhoz.

A ^{55}Co 17,5 órás felezési idejű, ami lehetővé teszi a szintézisek és az azt követő in vivo vizsgálatok elvégzését. Szintén pozitron sugárzó izotóp, már alkalmazták PET vizsgálatokhoz, például Co^{2+} áramlásos agyi vizsgálatokhoz és vese leképezésekhez, stb. [3]. A ^{55}Co radioizotóp többféle magreakcióval állítható elő. Közülük a legjobb tisztasággal a $^{54}\text{Fe}(d,n)^{55}\text{Co}$ magreakcióval termelhető, de a szükséges dúsított ^{54}Fe céltárgy drága [4]. A ^{64}Cu termelés során a $^{58}\text{Ni}(p,\alpha)^{55}\text{Co}$ magreakcióval keletkező ^{55}Co radioizotóp egyszerű anioncserélő oszlopon kloro-komplexek segítségével kinyerhető. Az elválasztás alkalmazásával egyetlen besugárzott céltárgyból mind a két radioizotóp előállítható viszonylag nagy fajlagos aktivitással és kiváló radionuklidos tisztasággal.

A kísérletekhez $^{\text{nat}}\text{Ni}$ fóliát sugároztunk be 15 MeV, 15 μA protonnyalábbal az Atomki ciklotronjával. Az elválasztás Dowex 1-8X anioncserélő oszlopon történt. Elsőként a Ni-t mossuk le a ^{57}Ni izotóppal együtt, majd HCl eluenssel a ^{55}Co radioizotópot nyerjük ki. Végül vizes mosással az utolsó frakcióban a ^{64}Cu -et kapjuk meg [2,5].

Irodalom

- [1] P. J. Blower, J. S. Lewis, J. Zweit: Copper Radionuclides and Radiopharmaceuticals in Nuclear Medicine, Nuclear Medicine & Biology, Vol. 23, pp. 957-980, 1996
- [2] Z. Szűcs, S. Takács, B. Alirezapour: Development of cost effective method for production of ^{64}Cu from $^{\text{nat}}\text{Ni}$, J Radioanal Nucl Chem (2014) 302:1035–1038
- [3] C. L. Ferreira, S. Lapi, J. Steele, D. E. Green, T. J. Ruth, M. J. Adam, C. Orvig: ^{55}Co cobalt complexes with pendant carbohydrates as potential PET imaging agents, Applied Radiation and Isotopes 65 (2007) 1303–1308
- [4] S. Spellerberg, P. Reimer, G. Blessing, H. H. Coenen and S. M. Qaim: Production of ^{55}Co and ^{57}Co via Proton Induced Reactions on Highly Enriched ^{58}Ni , Appl. Radiat. Isot. Vol. 49, No. 12, pp. 1519±1522, 1998
- [5] F. Nelson, D. C. Michelson, J. Chromatogr. 25, 438 (1966)

²⁴¹Am ELVÁLASZTÁSA VIZELETBŐL DGA-GYANTÁVAL VÉGZETT EXTRAKCIÓS KROMATOGRÁFIA SEGÍTSÉGÉVEL

Zagyvai Márton, ¹Vajda Nóra, ¹Groska Judit, ¹Szeredy Patrícia, ¹Bokori Edit, ¹Molnár Zsuzsa

*MTA Energiatudományi Kutatóközpont, Nukleáris Analitikai és Radiográfiai Laboratórium
¹RADANAL Kft.*

A sugárvédelem területén komoly jelentősége van a belső sugárterhelés meghatározásának. Miként arra a 2013-as, a Püspökszilági RHFT telephelyen történt inkorporáció is ráirányította a figyelmet, az egyik fontos potenciális inkorporációt okozó radionuklid az ²⁴¹Am. Az ²⁴¹Am alfa-bomló izotóp, mely lágy gammasugárzást is emittál. Gammaspektrometriai módszerekkel csak magas kimutatási határ mellett határozható meg, alfaspektrometriával mBq aktivitás is detektálható, tömegspektrometriás módszerrel ehhez hasonló érzékenység érhető el. Az inkorporált Am mennyiségének meghatározásához és kiürülésének nyomonkövetéséhez ezért az Am vizeletmintából történő elválasztására és alfaspektrometriával vagy ICP-MS-sel történő mérésére van szükség.

Az elválasztásokat extrakciós kromatográfia segítségével végezzük, az elválasztott Am-ból alfa-forrást készítünk, melyet Si detektoros alfaspektrométerrel határozunk meg. Az N,N,N',N'-tetra-n-oktil-di-glikol-amid (DGA) gyanta használata az Am magas megoszlási hányadosának köszönhetően feltárás nélküli, közvetlen elválasztást tesz lehetővé vizeletből. Ezt kísérletileg igazoltuk. Ezen kísérletek folyamán figyeltünk fel arra, hogy a vizeletben található karbamid jelenléte hatással van az Am DGA-n való megkötődésére. Az előadás az ezzel kapcsolatos eddigi tapasztalatokat is ismerteti. Bemutatjuk az ²⁴¹Am elemzési eredményeket a püspökszilági telephelyen történt eseményben inkorporálódott személyek vizeletében. Az eredmények jól egyeztek az OKK OSSKI-ban alfa-spektrometriával, és az EK-ban ICP-MS-sel kapott eredményekkel.

Köszönetünket fejezzük ki Kovács-Széles Évának és Osváth Szabolcsnak az összemérésben való részvételükért.



IN MEMORIAM KANYÁR BÉLA

2015. június 8-án, 75 éves korában elhunyt Prof. Dr. Kanyár Béla a Semmelweis Egyetem Sugárvédelmi Szolgálat egykori vezetője, egyetemi tanár, sugárvédelmi kutató és szakértő.

Béla elmondása szerint még középiskolás korában az Élet és Tudomány c. hetilap „Logar Miska” feladványai megoldása során elnyerte Öveges József: A legújabb kor fizikája című könyvét. Ez az esemény határozta meg, hogy később az ELTE TTK fizika szakára jelentkezett, PhD dolgozatát 1963-ban a KFKI Magfizika II. laboratóriumában FeRh-ötvezetek belső mágneses terének mérése témából írta.

Az első munkahelye a Gamma Művek Izotóplaboratóriuma volt, ahol többek között szcintillációs méréstechnikával foglalkozott és elvégzett egy reaktorteknikai tanfolyamot is.

1964 és 1972 között a Budapesti Orvostudományi Egyetem Orvosi Fizikai Intézetének (ma SE Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet) munkatársa volt, ahol a kísérleti munka mellett a számítástechnikai alkalmazásokkal támogatta az orvostudományt. Később 1972 és 1982 között az Egyetem Számítóközpontjában dolgozott.

1970-1982 között részt vett az Számítógépes Országos Besugárzástervezési Hálózat létrehozásában és üzemeltetésében. Ez nagy minőségi ugrást jelentett a hazai betegek sugárterápiájában, amely a gyógyulási arány, a túlélés és az életminőség jelentős javulásával járt. Itt végzett munkásságának pozitív hatását a mai napig érezzük.

Az 1982-1995-ös években főosztályvezető volt az Országos Sugárbiológiai és Sugáregészségügyi Kutató Intézetben. Ahol szakmai munkája a környezeti sugárvédelem, a radioökológia területére irányult. Jelentős külföldi kapcsolatokat alakított ki és szakmailag aktívan segítette a magyarországi sugárvédelem nemzetközi szervezetekkel, kutatási és oktatási intézményekkel való együttműködését, munkáját.

1995-től 2004-ig tanszékvezető volt a Veszprémi Egyetem Radiokémia Tanszékén, ahol az oktatás szakmai munkájának meghatározó részévé vált. Kiemelten fontosnak tartotta a sugárvédelem oktatását, amelyet a sugárvédelem egyik leghatékonyabb fegyverének tartott. Volt PhD hallgatói közül ma többen vezető beosztást töltenek jelentős sugárvédelmi posztokon.

2005-től 2014-ig a Semmelweis Egyetem Sugárvédelmi Szolgálatának vezetője volt. Súlyos betegsége ellenére végezte munkáját, amíg csak tudta. 2014. novemberében leköszönt a Szolgálat vezetéséről, de bölcs tanácsaival továbbra is segítette utódja munkáját.

Nagy elméleti felkészültséggel, gyakorlati tapasztalattal és diplomáciai érzékkel rendelkezett. Azon kevés szakemberek egyike volt, aki a sugárvédelem majdnem minden területét átlátta, értette és művelte. Ez tette lehetővé, hogy olyan nagy és szakmailag szerteágazó intézményben, mint a Semmelweis Egyetem, ahol sok és sokféle sugaras munkahely van, eredményes munkát tudott végezni, ahogy volt főnökei és a vele munkakapcsolatban lévők is elismerték: közmegegyezésre. Szorgalma, szakmai munkája mellett, családapa és nagypapa is volt.

Emlékét megőrizzük. Munkássága és személyisége örök példa a jövő nemzedék számára. Nagyon köszönjük Tanár Úr!

Taba Gabriella
a Semmelweis Egyetem Sugárvédelmi szolgálat vezetője

ALFATERÁPIÁS KÉSZÍTMÉNYEK MANIPULÁLÁSA ÉS AZ IN VIVO MŰVELETEK TERVEZÉSE SUGÁRVÉDELMI SZEMPONTBÓL

Taba Gabriella¹, Dr.Kári Béla¹, Dr.Garai Ildikó³, Szűcs Éva³, Árva Ferenc⁴, Máthé Domokos²

¹*Semmelweis Egyetem Sugárvédelmi szolgálat,* ²*Cromed kft.,* ³*ScanoMedKft.,* ⁴*MTA EK
Környezetvédelmi Szolgálat*

A nukleáris medicinában korábban is jelen volt az izotópok által kibocsátott sugárzások terápiás célú használata. Ehhez a radioaktív izotóp atomokat közvetlenül a vérbe juttatjuk, legtöbbször megfelelő célba-juttató molekulákhoz kötve. Ezek a célbajuttató-farmakon molekulák gondoskodnak a tumordózis nagy, az egészséges szerveket érő dózis kis mértékéről. (TargetedRadionuclideTherapy.) A célzott radionuklid terápia azonban megvalósítható az izotópok vegyületeinek fizikokémiai tulajdonságait kihasználva is. Ennek legjobb példája a Ra-223 klorid oldat intravénás alkalmazása prosztatarák csontáttéteinek gyógyítása és a fájdalom csillapítása céljából. A Ra ionok a szervezetben a Ca ionokhoz nagyon hasonlóan oszlanak meg, így a beadott izotópoldat legtöbb atomja az újjáépülő csontban kötődik meg és ott is marad hosszú effektív felezési idővel.

A Ra-223 intravénás alkalmazása egyre gyakrabban alkalmazott terápiás eljárás. A gyártó forgalmi adatai szerint a világon a törzskönyvezett Ra-223 klorid oldatos készítmény az első és egyetlen „blockbuster” forgalmú (a kritérium 4 év alatt több, mint 2 milliárd dollár) gyógyszer, amely izotópos hatásmechanizmuson alapul. Magyarországon is, a szer magas ára ellenére egyre több nukleáris medicina osztályon alkalmazzák, mely komoly szenvedéstől szabadíthatja meg az egyébként gyógyíthatatlan állapotú betegeket.

Sugárvédelmi tervezés szempontjából új munkahelyi bevezetésnél legfontosabb a szennyeződések lehetőségének felmérése és levegő aktivitás koncentrációk meghatározása. Méréseinkkel modell manipulációs kísérletek során illetve terápiás készítmény előkészítés alkalmazásnál mértük fel a munkafolyamatoknál történő szennyezéseket.

Eredményeink alapján szeretnénk bemutatni a Ra-223 modell-manipulációra vonatkozó sugárvédelmi intézkedéseket és ellenőrző eljárásokat.

CIKLIKUS, ^{68}Ga -JELZETT NGR PEPTIDEK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS FELHASZNÁLÁSA

Kertész István, Máté Gábor, Enyedi Kata Nóra*, Mező Gábor*, Trencsényi György

*Debreceni Egyetem, ÁOK, Nukleáris Medicina Intézet, Debrecen, * Eötvös L. Egyetem, Szerves Kémia Tanszék, Budapest*

Bevezetés

Ha egy korábban erezetlen szövet irányába új erek képződnek, a folyamatot angiogenezisnek nevezzük. Az angiogenezis számos humán kórkép – köztük a tumoros megbetegedések, koszorúér elzáródás stb. – során megfigyelhető, ezért jelentős diagnosztikai értékkel bír. Az aminopeptidáz N (APN) egy olyan membrán kötött glikoprotein, amelynek fontos szabályozó szerepet tulajdonítanak az erek képződése folyamán és olyan peptideket, valamint proteineket képes megkötni, amelyek hordozzák az aszparagin-glicin-arginin (NGR) aminosavakból álló szekvenciát. Az NGR tripeptid-motívumot hordozó peptidsalád tehát egy ígéretes hordozó lehet, amennyiben valamilyen pozitron-sugárzó izotóppal megjelöljük.

Anyagok és módszerek

A peptidek szilárd fázisú peptid szintézissel készültek el. A makrociklusos kelátorok konjugálásához azok izotiocianát-tartalmú származékait használtuk fel, amelyek a szabad aminosocsoporttal stabil tiourea-kötést alakítottak ki. Az elkészült ligandumokat RP-HPLC-vel tisztítottuk, fagyasztva szárítottuk. Szerkezetazonosításra MS-t használtunk. A radiojelöléshez szükséges galliumot 1 M-os HCl oldattal nyertük le a kromatográfiás oszlopról. A jelöléseket 4,5-4,6-os pH-n, nátrium acetát pufferben hajtottuk végre, szobahőmérsékleten, illetve 95°C-on, 5 percig. A reakciók végső radiokémiai tisztaságát ITLC és analitikai RP-HPLC-vel ellenőriztük.

Eredmények

Sikeresen megszintetizáltunk három ciklikus NGR analógot. A származékok különböztek egymástól a gyűrű-tagszámában, illetve a gyűrűzárás módjában. A származékokat NOTA, illetve NODAGA kelátorral konjugáltuk a lizin oldalláncának szabad aminosocsoportján. Stabilitásvizsgálataink kimutatták, hogy az amidkötéssel ciklizált analóg kémiai stabilitása kiemelkedik a sorozatból, illetve a szekvenciába a glicin helyére épített szarkozin is javítja a kémiai stabilitást. A ^{68}Ga -jelölt NOTA-NGR származékkal NeDe tumor-hordozó patkányokat vizsgáltunk.

Következtetések

Az amidkötéssel ciklizált származék stabilitása felülmúlja a szakirodalomban leközölt származékok hasonló tulajdonságát. Az eddig elvégzett biológiai karakterizálás eredményei a kedvező kémiai tulajdonságokkal együtt azt sugallják, hogy ez a származék ígéretes radioligandum lehet az angiogenezis nem-invazív kimutatására PET-tel.

ÉRTÉKEKELÉS A +3 OXIDÁCIÓFOKÚ FÉMEK NÖVEKVŐ JELENTŐSÉGÉRŐL AZ ORVOSI IZOTÓPALKALMAZÁSBAN

Környei József, Szemenyei Erzsébet, Antalffy Mária, Baranyai Lajos

Izotóp Intézet Kft., Budapest

Bevezetés: A korszerű orvosi izotópalkalmazás magába foglalja mind a gamma-fotonokon, mind a pozitron-annihilációból származó fotonokon alapuló képalkotó diagnosztikát, továbbá a többnyire béta-sugárzáson alapuló izotópterápiát. A +3 oxidációfokú fémek közül a ^{67}Ga , ^{111}In , $^{113\text{m}}\text{In}$ gamma-sugárzó, a ^{44}Sc , ^{68}Ga , ^{86}Y pozitron-sugárzó, a ^{90}Y , ^{153}Sm , ^{166}Ho és ^{177}Lu pedig béta-sugárzó. A +3 oxidációfokból eredő kémiai hasonlóság lehetőséget ad arra, hogy az ugyanolyan vagy hasonló kémiai szerkezetű ligandumokkal alkotott komplexek alkalmazhatók legyenek a kétféle képalkotásban és a betegek kezelésében is.

Célkitűzés: Jelen munkánkban azt tanulmányoztuk, hogy lehet-e szerepük a +3 oxidációfokú fém-radionuklidoknak az izotópdiagnosztika *hagyományos* indikációs területein. Vizsgáltuk továbbá, hogy bővíthet-e a béta-sugárzó háromértékű fémek alkalmazási területe az izotópterápiában.

Módszer: Értékeljük a DTPA, etilén-dicisztein (EC), etilén-diamin-tetrametilén-foszfónát (EDTMP), inozitol-hexafoszfát (Fitát) ligandumok, továbbá a nitrogén-atomokat tartalmazó makrociklusok (DOTA, NOTA, BPAMD) +3 oxidációfokú fémekkel alkotott komplexeinek stabilitási állandóit, összehasonlítva a vérben lévő transferrinhez való kötődésre vonatkozó adatokkal. Minthogy e fémizotópok általában 0,015-0,5 M HCl oldatban állnak rendelkezésre, tanulmányoztuk a saját formulázású liofilizátumaink savval szembeni pufferkapacitását, ill. a megnövelés lehetséges módjait. Az ón(II)-tartalmú kitek esetében figyelembe vettük a ligandum/fém, ligandum/ón(II), ill. fém/ón(II) molarányokat.

Eredmény: A Ga-, In-, Sc-DTPA komplexek a transferrinnél stabilisabbak, negatív töltésűek, koordinációs számuk 6-8 és a vesén át ürülnek. A Ga- és In-EC komplexek viszont 6-os koordinációjúak, elektromosan semlegesek, és így a Ga-EC a májban lokalizálódik, míg az In-EC a májfelvételt követően a hepatobiliáris rendszeren keresztül ürül. A Ho-EC viszont negatív töltésű, vesén át gyorsan távozó komplex. A Ga-EDTMP nem eléggé stabilis *in vivo* körülmények között, ellentétben a csontáttétekben dúsuló In-, Y-, Sm-, Ho- és Lu-EDTMP-vel. A Ho- és Sm-EDTMP stabilisabb, míg a Lu-EDTMP azonos stabilitású ugyanezen fémek DOTA-komplexeihez viszonyítva. Fitát ligandummal a béta-sugárzó fémeken kívül az In képez stabilis szuszpenziót fém/ligandum >1 molarány esetén. Saját formulázású kitjeink pufferkapacitása a DTPA kivételével elegendő, ha a fémeket 0,015 M HCl maximum 1 ml-ben adjuk hozzá. Ennél nagyobb savkoncentráció vagy térfogat esetén azonban további puffer alkalmazása szükséges ahhoz, hogy az injekció pH-ja az előírt 5-8 tartományban legyen.

Következtetés: Az időről időre visszatérő $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -hiány esetén a $^{67,68}\text{Ga}$ -, $^{111,(113\text{m})}\text{In}$ -, ^{44}Sc -DTPA komplexekkel a dinamikus vesevizsgálat és a keringési vizsgálatok PET- vagy gamma-kamerás leképezéssel megoldhatók. Érdemes megfontolni $^{111,(113\text{m})}\text{In}$ -EDTMP vagy $^{111,(113\text{m})}\text{In}$ -, ill. $^{67,68}\text{Ga}$ -BPAMD alkalmazásának hasznosságát a SPECT-tel vagy PET-tel végzett csontszcintigráfiában. A terápiás indikációs terület bővülését a Fitát alapú szuszpenziók (pl. ^{177}Lu -Fitát kisízületek kezelésére) vagy ^{177}Lu -mikroszférák/emulziók alkalmazása (pl. intraarteriális májterápia) jelenthetik.

RÉSZTVEVŐK LISTÁJA
LIST OF PARTICIPANTS