

Magyar Kémikusok Egyesülete Csongrád Megyei Csoportja és a
Magyar Kémikusok Egyesülete rendezvénye



XLII. KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK

Előadás összefoglalók

Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza
Szeged, 2019. október 28-30.

Szerkesztették

Ádám Anna Adél,
SZTE TTIK Szerves Kémia Tanszék

Ziegenheim Szilveszter
SZTE TTIK Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

Lektorálta

Dr. Pálinkó István, egyetemi tanár
a Magyar Kémikusok Egyesületének főtitkára
SZTE TTIK Szerves Kémia Tanszék

ISBN 978-615-6018-01-4

NEONIKOTINOID TARTALMÚ VIZEK HETEROGÉN FOTOKATALITIKUS KEZELÉSE

Náfrádi Máté, Hlogyik Tamás, Dr. Alapi Tünde

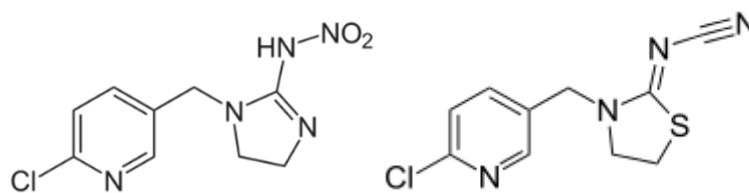
Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Szeged

Összefoglaló

Munkánk célja két, elterjedten és nagy mennyiségben használt neonikotinoid, az imidakloprid és tiakloprid heterogén fotokatalitikus átalakításának vizsgálata volt Aeroxid P25 TiO₂ fotokatalizátort és UV_{300-400 nm} fényt használva. Vizsgáltuk az kiindulási koncentráció, a TiO₂ szuszpenzió töménységének és az oldott O₂ koncentrációjának hatását. Mérési eredményeinkre jól alkalmazható volt mind a Langmuir, mind a Freundlich modell. Az oldott O₂ koncentrációjának növelése 1,25×10⁻⁴ M felett már nem volt szignifikáns hatással az átalakulási sebességre. Az 1,0×10⁻⁴ M kiindulási koncentrációjú oldatok esetén a peszticid hatóanyagok átalakulásához szükséges idő alatt a kiindulási vegyületek és köztitermékek dehalogenizációja teljes mértékben lejátszódott. Mindkét vegyület esetén a KOI és TOC értékek csökkenése jelentősen lelassult a célvegyületek átalakulása után, ami nehezen oxidálható köztitermékek képződésére utal. Mindkét kiindulási vegyületünk N-tartalmú szerves vegyület, a szerves nitrogéntartalom nitráttá alakulását azonban csak imidakloprid esetén tudtuk kimutatni, ebben az esetben is csak a teljes nitrogén tartalom 25 %-a volt kimutatható nitrátként. Megvizsgáltuk két enyhe mátrix, egy alacsony (15 mg dm⁻³) KOI értékkel bíró tisztított szennyvíz és a csapvíz hatását az átalakulás sebességére. Az alacsony KOI értékű mátrix elhanyagolható hatással volt, míg a magas iontartalmú csapvíz jelentősen csökkentette az átalakítás hatékonyságát.

Bevezetés

Napjaink egyik jelentős környezeti problémáját jelentik a vizekbe kerülő nagy mennyiségű peszticidek. Ezek közül az utóbbi években jelentős figyelmet kaptak a neonikotinoid inszekticidek, elsősorban a mézelő méhekre gyakorolt toxikus hatásuk miatt. Az egyik legszélesebb körben alkalmazott neonikotinoid, az imidakloprid letális dózisa méhekre nézve 5-70 ng, de számos vízi gerinctelenre és madárfajra kimutatták káros hatásait [1]. A neonikotinoidok használatát az Európai Unióban jelentősen korlátozták, az imidakloprid szabadföldi használatát 2018-ban betiltották, míg a tiakloprid továbbra is vizsgálat tárgya, Franciaországban már nem engedélyezett a használata [2].



1. ábra Az imidakloprid (A) és a tiakloprid (B) szerkezeti képlete

A neonikotinoidok eltávolítására számos különböző nagyhatékonyságú oxidációs eljárást alkalmazhatóságát vizsgálták [3-4]. Munkánk során két neonikotinoid, az imidakloprid és a tiakloprid heterogén fotokatalitikus átalakítását vizsgáltuk, különös tekintettel a különböző reakciókörülményekre (fotokatalizátor, oldott oxigén és peszticid hatóanyag koncentrációja), a mineralizáció és dehalogenizáció sebességére. Mindemellett célunk volt két különböző mátrix (tisztított szennyvíz és csapvíz) hatásának vizsgálata az átalakulás sebességére.

Használt anyagok és analitikai módszerek

A mérések során a 250 cm³ térfogatú szuszpenziókat kezeltünk. Fotokatalizátorként TiO₂ Aeroxid P25 katalizátort, fényforrásként 300-400 nm hullámhosszon sugárzó fluoreszcens UV lámpát (LightTech) alkalmaztunk. A szuszpenziót perisztaltikus pumpával recirkuláltattuk, 375 cm³ perc⁻¹ sebességgel. A mérések során a szuszpenzió 855 cm³ perc⁻¹ áramlási sebességgel buborékoltattunk át különböző összetételű oxigén/nitrogén gázkeverékeket. A minták centrifugálás (15000 RPM) és szűrés (0,22 µm PVDF-L fecskendőszűrő) után kerültek további analizálásra. A kezelt oldatok esetén az imidakloprid és tiakloprid elválasztása köztitermékeiktől Agilent 1100 HPLC-vel történt, Lichrospher 100 RP-18 oszlopot, eluensként pedig 45:55 metanol:víz elegyet használva. Az eluens áramlási sebessége 1.0 ml perc⁻¹ volt. A peszticid hatóanyagok detektálása 240 és 270 nm-en történt a tiakloprid és az imidakloprid esetén, detektorként UV/Vis DAD detektort alkalmaztunk.

A kezdeti reakciósebességeket a kinetikai görbék kezdeti, lineáris szakaszára illesztett egyenesek meredekségéből határoztuk meg. A teljes széntartalom (TOC) mérése Analytik Jena multi N/C 3100 analizátorral, az adszorbeálható szerves klórtartalom (AOX) meghatározása Analytik Jena multi X 2500 készülékkel történt, utóbbi esetben 15 ml minta 2×50 mg nagy tisztaságú aktív szénen való adszorpciója után. A kémiai oxigénigény (KOI), a H₂O₂ és a nitrát koncentrációjának méréséhez kolorimetriás küvetteszettek használtunk, valamint Spectroquant Multy és Hach DR 2800 spektrofotométert.

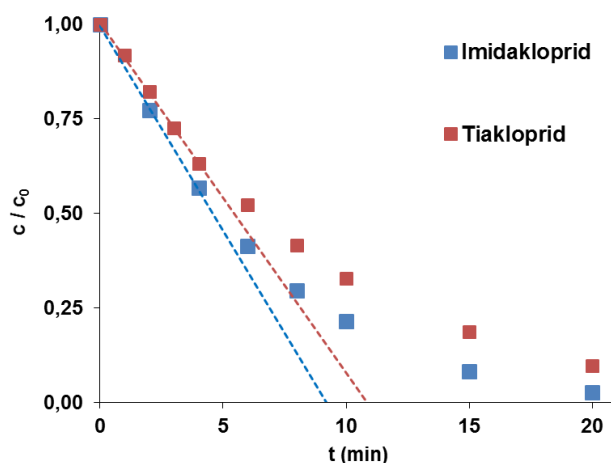
Méréseink során Milli-Q nagy tisztaságú vizet, tisztított szennyvizet, illetve csapvizet használtunk, melyek jellemzőit az 1. Táblázat tartalmazza.

1. táblázat Az alkalmazott két mátrix főbb vízanalitikai paramétereit

	Csapvíz	Tisztított szennyvíz
pH	7,3	5,5
Vezetőképesség ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	482	21,9
KOI (mg dm^{-3})	0,69	< 15
$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg dm^{-3})	< 0,4	< 0,4
NO_3 (mg dm^{-3})	< 0,7	1,5
Cl^- (mg dm^{-3})	8,75	nincs adat
TOC (mg dm^{-3})	8	nincs adat

Eredmények

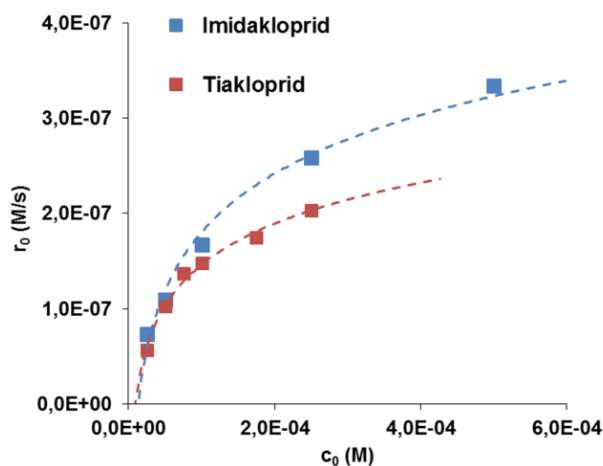
Először $1,0 \times 10^{-4}$ M koncentrációjú imidakloprid és a tiakloprid heterogén fotokatalízisét vizsgáltuk $1,0 \text{ g dm}^{-3}$ TiO_2 katalizátor szuszpenzió esetén. Mindkét hatóanyag 20 perc kezelés után közel teljesen átalakult (2.ábra). A bomlásgörbék kezdeti szakaszára illesztett egyenesek meredeksége alapján meghatározott kezdeti átalakulási sebességek (r_0) imidakloprid esetén $1,67 \times 10^{-7} \text{ M s}^{-1}$, tiakloprid esetén $1,48 \times 10^{-7} \text{ M s}^{-1}$ voltak.



2. ábra Az imidakloprid és a tiakloprid relatív koncentrációjának változása az idő függvényében.

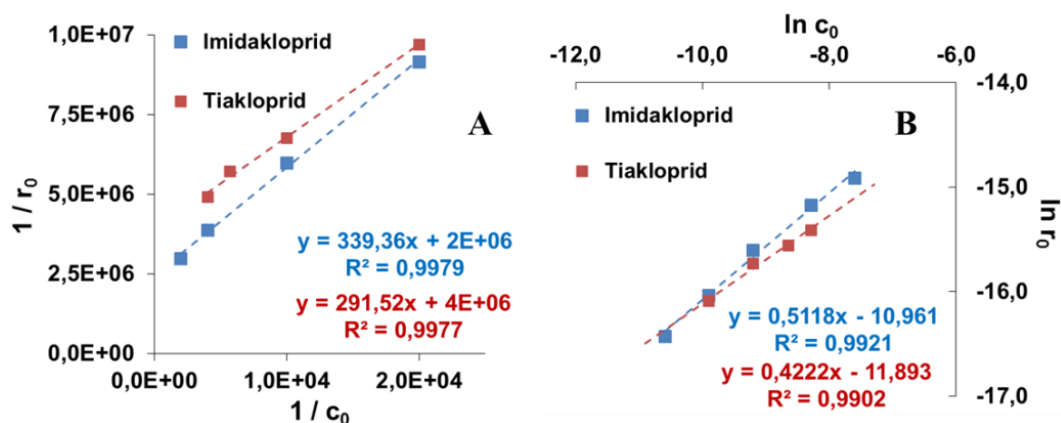
Mivel fotokatalitikus reakciók esetén az adszorpciónak igen nagy jelentősége van, ezért vizsgáltuk mindkét vegyület adszorpcióját az alkalmazott TiO_2 katalizátoron. Egyik peszticid hatóanyag sem adszorbeálódott jelentős mértékben (<1 %). Állandó ($1,0 \text{ g dm}^{-3}$) TiO_2 szuszpenzió töménység

mellett (3. ábra) vizsgálva a kiindulási koncentráció ($2,5 \times 10^{-5}$ - $5,0 \times 10^{-4}$ M) hatását az átalakulási sebességre, a heterogén fotokatalízisre jellemző telítési jellegű görbét kaptunk.



3. ábra Az imidakloprid és tiakloprid kezdeti sebessége a kiindulási koncentráció függvényében, $1,0 \text{ g dm}^{-3}$ TiO_2 szuszpenzió töménység esetén

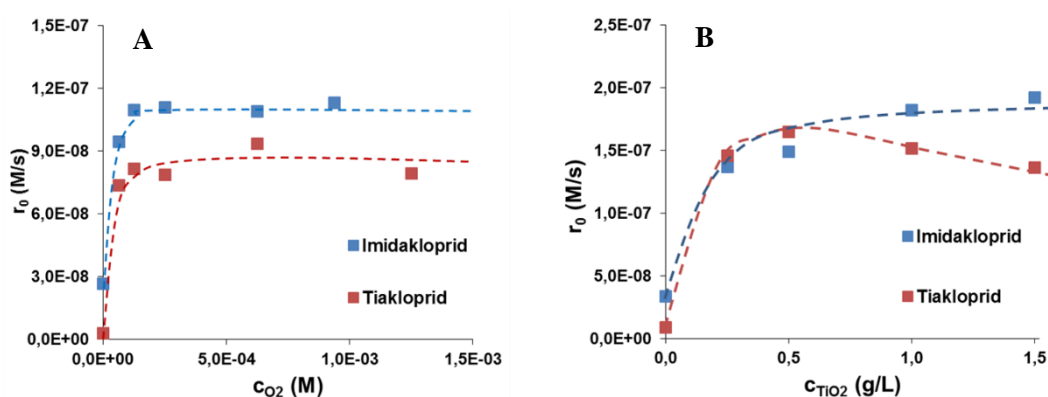
A fotokatalitikus folyamatok jellemzése során alkalmazott két legáltalánosabb adszorpciós modellt használva megállapítottuk, hogy mind a Langmuir-Hinshelwood, mind a Freundlich modell megfelelően jó illeszkedést mutatott mérési pontjainkra az imidakloprid és a tiakloprid heterogén fotokatalitikus átalakulása esetén egyaránt. (4.ábra).



4. ábra A Langmuir-Hinshelwood (A) és Freundlich (B) modell alkalmazása

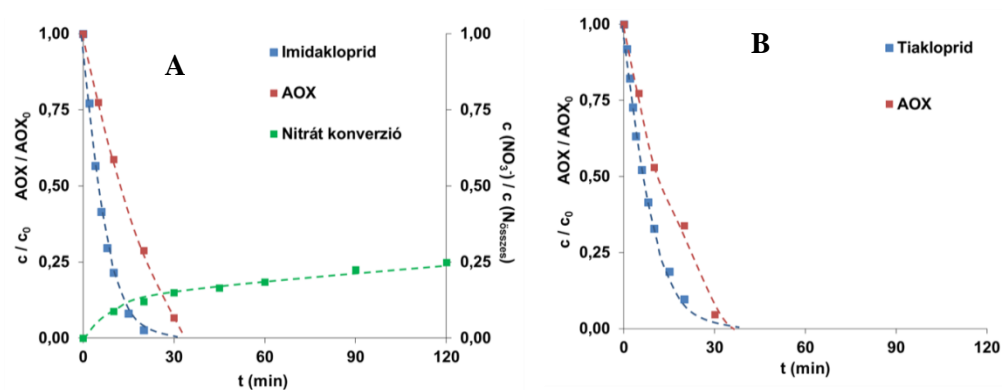
Az oldott O_2 esszenciális szerepet tölt be heterogén fotokatalízis során: egyrészt elektronbefogóként gátolja a fotogenerált töltések rekombinációját, másrészt többlépéses reakciók során számos reaktív köztitermék képződik belőle, melyek aztán elindíthatják a szerves vegyület átalakulását. Különösen fontos szerepet tölt be a mineralizációban, ami a peroxilgyökök képződéséhez köthető. Az

oldott O₂ koncentrációjának hatását vizsgálva a kezdeti reakciósebességre, $1,25 \times 10^{-4}$ M felett nem tapasztaltunk annak további növekedését (5/A ábra). A további méréseket így levegővel telített szuszpenziókban végeztük el.



5. ábra Az oldott O₂ koncentrációjának (A) és a TiO₂ szuszpenzió töménységének (B) hatása a kezdeti reakciósebességre

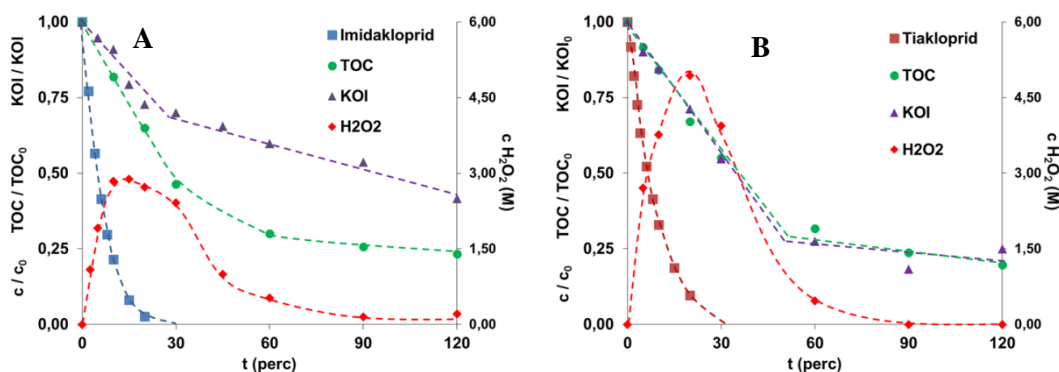
A TiO₂ szuszpenziók töménységének növelése a 0 - 1,5 g dm⁻³ tartományban állandó kiindulási koncentráció ($1,0 \times 10^{-4}$ M) mellett mindkét vegyület esetén intenzív növekedést mutatott 0,5 g dm⁻³ TiO₂ szuszpenzió töménységig. Tiaklopid esetén 0,5 g dm⁻³ fölött már enyhén csökken, míg imidaklopid esetén a fotokatalizátor mennyiségének további növelésével enyhén nő az átalakulási sebesség (5/B ábra). További méréseinket 1,0 g dm⁻³ TiO₂ szuszpenzió töménység mellett végeztük, mely biztosította a fényforrás által kibocsátott fotonok teljes mértékű elnyelődését a besugárzott szuszpenzió rétegben.



6. ábra Az imidaklopid (A) és tiaklopid (B) koncentrációja, az AOX tartalom és a nitrát koncentrációja a kezelés idejének függvényében

Mivel mindkét célvegyület tartalmazott klórt és nitrogént, követtük az átalakulás során a klórtartalmú szerves vegyületek (AOX) illetve a nitrát koncentrációjának változását. Az AOX

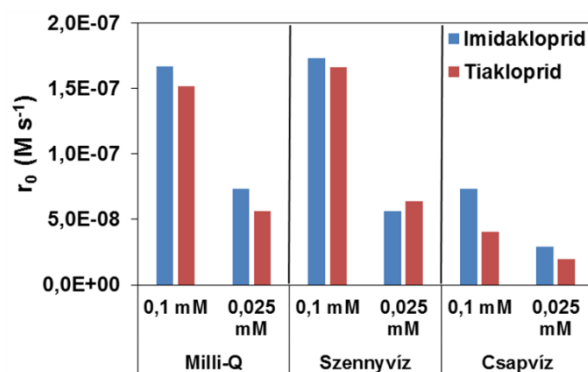
koncentráció közel egyidejűleg csökken a célvegyületek átalakulásával, amiből arra következtethetünk, hogy mind a peszticid hatóanyagok, mind pedig a klórtartalmú köztitermékek dehalogenizációja gyorsan lejátszódik az átalakulás során. Ugyanakkor imidakloprid esetén is a kiindulási nitrogéntartalomnak csupán 25 %-át tudtuk nitrát formájában kimutatni. A nitrátion képződése kezdetben igen gyors, azonban az imidakloprid átalakulása során csak lassan növekszik tovább a koncentrációja. Tiakloprid esetén egyáltalán nem tudtuk nitrátiont kimutatni (6. ábra).



7. ábra $1,0 \times 10^{-4}$ M koncentrációjú imidakloprid (A) és tiakloprid (B) szuszpenziók kezelése során mért TOC, KOI és H_2O_2 koncentrációk az idő függvényében

A teljes szerves széntartalom (TOC) és a kémiai oxigénigény (KOI) mindkét peszticid hatóanyag esetén intenzíven csökken a kiindulási vegyület átalakulásának ideje alatt. Azonban annak teljes átalakulása után mindkét érték csökkenésének sebessége erőteljesen lelassul, ami arra utal, hogy nehezen oxidálható köztitermékek képződnek. A TOC és KOI változást ábrázoló görbék (7. ábra) összevetve az AOX és nitrátion koncentrációjának változását ábrázoló görbékkel (6. ábra) arra következtethetünk, hogy ezen nehezen oxidálható köztitermékek halogént nem tartalmazó, de meglehetősen nagy nitrogéntartalommal rendelkező vegyületek. A H_2O_2 koncentrációjának változása alátámasztja, hogy az oxidáció elsősorban a peszticid hatóanyagok átalakulásának ideje alatt intenzív, mely után pedig rendkívül lelassul, a H_2O_2 képződése is szinte elhanyagolhatóvá válik.

Egy módszer gyakorlati alkalmazhatóságát igen erőteljesen korlátozhatja a mátrix hatása. Ennek vizsgálatára kétféle mátrix hatását hasonlítottunk össze a nagytisztaságú vízben végzett mérésekkel. Tisztított ipari szennyvizet és szegedi csapvizet alkalmaztunk, kétféle kiindulási koncentráció esetén vizsgálva hatásukat az imidakloprid és tiakloprid átalakulási sebességét. A tisztított szennyvíz alacsony szervesanyag tartalma (1. táblázat) elhanyagolható hatással volt az átalakulási sebességre. Azonban a csapvíz jelentős mértékben csökkentette az átalakulás sebességét. Negatív hatása elsősorban azzal értelmezhető, hogy magas iontartalma elősegíti a TiO_2 részecskék aggregációját, jelentősen rontva a fotokatalitikus kezelés hatékonyságát (8. ábra).



8. ábra $1,0 \times 10^{-4}$ M és $2,5 \times 10^{-5}$ M koncentrációjú imidaklopid és tiaklopid kezdeti reakciósebessége Milli-Q vízben, tisztított szennyvízben és szegedi csapvízben

Összefoglalás

- Az oldott O_2 koncentrációja $1,25 \times 10^{-4}$ M felett már nincs további pozitív hatással az átalakulási sebességekre
- A célvegyületek és köztitermékek átalakulásának dehalogenizációja gyors, a nitrátion képződése azonban igen lassú, illetve elhanyagolható
- A mineralizáció sebessége jelentősen lecsökken az imidaklopid és a tiaklopid átalakulása után, feltehetően nitrogéntartalmú, nehezen oxidálható köztitermékek miatt
- Alacsony KOI tartalmú tisztított szennyvíz hatása elhanyagolható, az ivóvíz magas iontartalma viszont erősen csökkenti a heterogén fotokatalízis hatékonyságát

Irodalomjegyzék

- [1] M. L. Eng, B. J. M. Stutchbury, C. A. Morrissey, *Scientific Reports*, **2017** (7)
- [2] J. Kathage, P. Castañerab, J. L. Alonso-Pradosc, M. Gómez-Barberoa, E. Rodríguez-Cerezoa, *Pest Management Science*, **2017** (74) 88-99.
- [3] S. Malato, J. Caceres, A. Aguera, M. Mezcuca, D. Hernando, J. Vial, A. R. Fernandez-Alba, *Environmental Science & Technology*, **2001**, (35) 4359–4366.
- [4] V. Kitsiou, N. Filippidis, D. Mantzavinos, I. Poullos, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2009** (86) 27–35.

A publikáció a Bolyai János Kutatói Ösztöndíj valamint az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-19-3-SZTE-207 és UNKP-19-4-SZTE-115 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának szakmai támogatásával készült.