

A metabenzotiazuron fotokémiai bomlása különböző adalékanyagok jelenlétében

LÁNYI Katalin, LACZAY PÉTER és LEHEL József

Szent István Egyetem, Állatorvostudományi Kar,
Élelmiszer-higiéna Tanszék, Budapest

Bevezetés

A növényvédő szerek változatos mértékű perzisztenciát mutathatnak a környezetben, amelyet az adott környezeti rendszerben számos különböző fizikai, kémiai és biológiai faktor befolyásolhat. Ez a perzisztencia a legtöbb esetben sokkal kisebb a légkörben és a felszíni vizekben, mint a többi környezeti elemében. A xenobiotikumok több napfénynek vannak kitéve, mint a talajokban és az üledékekben, ahol nagyobb mértékben érheti a fotodegradáció ezeket az anyagokat (BARBASH, 2007). Az alacsonyabb perzisztencia nem feltétlen jelent alacsonyabb toxicitást. Számos növényvédő szer olyan bomlási és átalakulási folyamatokon megy keresztül a környezetben, amelyek nem a teljes lebomlásához vezetnek, hanem új vegyületek keletkezéséhez, amelyek akár toxikusabbak és perzisztensebbek is lehetnek, mint a prekursor növényvédő szer vegyület (MORAIS et al., 2011). Ráadásul ezek a bomlástermékek az eredeti vegyületnél nagyobb koncentrációban is megjelenhetnek a felszíni vizekben és más környezeti elemekben – lassú degradációjuk következtében – ezáltal új és fokozott veszélyt jelenthetnek a környezetre és az emberi egészségre (MASIÁ et al., 2013). Nyilvánvaló, hogy a növényvédő szerek lebomlását meghatározó és befolyásoló, a természetes környezetben lejátszódó kémiai folyamatok jobb és alaposabb megértése nagy jelentőségű lehet az ökobiztonság további javítása szempontjából.

A növényvédő szerek lebomlása – és így azok eltávolítása a környezeti rendszerekből – számos, a természetben előforduló, vagy mesterségesen gyártott adalékanyaggal fokozható. Egy a természetes körülmények között előforduló anyagok hatását vizsgáló tanulmány szerint a nitrát-vegyületek fokozhatják a növényvédő szerek lebomlását. A vizes közegek kémhatása szintén befolyásoló tényező lehet (GATIDOU & IATROU, 2011). A fémionok katalizátor- és reakció-partner hatását bizonyítja többek között, hogy a porózus koordinációs polimerek (fémorganikus hálózatok; *metal-organic frameworks* – MOFs) igen hatékonyan bizonyultak a

Postai cím: LÁNYI KATALIN, Szent István Egyetem ÁOTK, 1078 Budapest, István u. 2.

E-mail: lanyi.katalin@aotk.szie.hu

növényvédő szerek és más xenobiotikumok felszíni vizekből történő eltávolításában (HASAN & JHUNG, 2015).

A növényvédő szerek aktív hatóanyagainak kémiai viselkedése eltérő lehet különböző vegyületek, mint például a kereskedelmi forgalomba kerülő készítmények adalékanyagai, más agrokemikáliák, hatékonyságnövelő, vagy épp az eltávolítást célzó szerek, illetve a természetben előforduló vegyületek jelenlétében. A kereskedelmi forgalomba kerülő növényvédő szerek adalékanyagainak hatását tanulmányozva a kutatók arra a következtetésre jutottak, hogy azok kémiai tulajdonságai jelentősen befolyásolhatják a célvegyület bomlási mennyiségét a fotokatalízis révén (LHOMME et al., 2008). A fotokatalitikus kísérletek azt mutatták, hogy fotoérzékenyítő anyag – mint például a cink-oxid – hozzáadása jelentősen növelte a növényvédőszer eltávolításának hatékonyságát az adalékanyagok nélküli kísérletekhez képest. A cink-oxid jelenlétében végzett napfény-fotokatalitikus folyamatok révén bizonyos növényvédő szerek mennyisége a szivárgó vizekben jelentősen csökkent, vagy akár a teljes eltávolításukra is sor került (NAVARRO et al., 2009).

Számos kutatás vizsgálta a különböző adalékanyagoknak (mint pl. a titán-dioxid, agyagásványok, humuszanyagok, és más fotoérzékenyítő vegyületek) a növényvédő szerek bomlási folyamataira kifejtett hatását (PELIZZETTI et al., 1992; DOONG és CHANG, 1998; LI et al., 2013). A különböző szerves anyagok fotogenerált töltéshordozókkal (lyukak és elektronok) történő közvetlen reakcióin túl bizonyított olyan reakciók létezése is, amelyek hidroxil-, vagy más oxigén tartalmú gyökök részvételével zajlanak. Ezen utóbbi reakciók általában akár a katalizátor felszínén, akár a homogén vizes fázis belsejében is lejátszódhatnak. A grafén/titán-dioxid kompozitok például a nagy fotokatalitikus aktivitásukat a megnövekedett kvantum hatékonyságnak, a keskenyebb sáv-résnek, illetve tökéletes szöveti tulajdonságaiknak köszönhetik. A jelenség nem csupán elméleti síkon érdekes, hanem komoly technológiai hasznosítása is létezik. Mint hatékony fotokatalizátorok, a grafén/titán-dioxid kompozitok közvetlenül a napfényt képesek hasznosítani a perzisztens szerves szennyezők (mint a növényvédő szerek) eltávolítására csurgalékvizek, illetve szennyvíz kezelése során (PELIZZETTI et al., 1992; DOONG és CHANG 1998; LI et al. 2013).

A metabenzotiazuron (MBTA) a magról kelő fűfélék és a széles levelű gyomok korai időszakában hatékony kontrolláló szer, azonban hatástalan a mély gyökérszerű gyomok ellen. Gabonafélék, hüvelyesek, és más haszonnövények növényvédelmében használatos, $0,7\text{--}0,9\text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}$ adagolásban ($\sim 450\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ oldat; $1,5\text{--}2\text{ l}\cdot\text{ha}^{-1}$ kipermetezésével). Az MBTA az karbamid-típusú gyomirtó szerek tágabb családjába tartozik, amelyek kémiaiilag egy karbamid-hidat tartalmaznak, triazin, benzotiazol, szulfonil, fenil, alkil, vagy más szubsztituenssel. E vegyület gyomirtó hatása azon alapszik, hogy gátolja a fotoszintézis során az elektron transzportot. A fotoszintézis gátlás pontos helye a növények II. fotorendszerének redukált elsődleges akceptora. Az ilyen hatásmechanizmus alapján működő vegyületek adják a ma ismert gyomirtó szerek nagyjából felét. (FEDTKE, 1982). A MBTA bioaktivitása a talajban több mint egy mezőgazdasági idényen át kitart. Környezeti szempontból toxikus, a vízi élőlényekre nagyon toxikus besorolású (TOMLIN, 2000; MALOUKI et al., 2005).

A MBTA-t főleg a gyökér abszorbeálja, bár kisebb mértékben a levél is (LOCH & NOSTICZIUS, 2004). A MBTA növénybe kerülésének ezen módja miatt az alkalmazásának fő felülete és helyszíne a talaj, amiben akár négy hónapon túli felezési idővel is megmaradhat, ezért perzisztensnek minősül. Az Európai Unióban 2009 óta nem engedélyezett szer, de maradványanyagként mind a mai napig kimutatható. Ausztráliában és Ázsiában továbbra is használatos növényvédő szer. Ezek miatt indokolt a nagyfokú óvatosság az MBTA környezeti veszélyességének mérlegelésekor, mivel a vegyületet felszíni vizekben is megtalálták, és bizonyították, hogy el tudja érni a felszíni víztesteket, mielőtt elbomlana a környezetből (IRACE-GUIGAND et al., 2004; PESTICIDE PROPERTIES DATABASE, 2015).

Több kutatás is célozta már az MBTA különböző átalakulási folyamatait önmagában, vagy növényvédő szer keverékekben (MALOUKI et al., 2005; KOGLIN et al., 2006; RICHARD et al., 2007; ALLAOUI et al., 2011). MALOUKI és munkatársai (2005) a nitrát- és nitrit-ionok hatását vizsgálta az MBTA fotokémiai bomlására, és azt találták, hogy az előbbieket jelentősen növelték a bomlás sebességét. ALLAOUI és munkatársai (2011) vizsgálták a metabenzotiazuron fotokémiai bomlását nátrium-dekavolfframát sók jelenlétében. Tapasztalataik alapján megfelelően átlevégőztetett körülmények között a fotokatalizátor tízszeresére növelte a bomlás sebességét a közvetlen fotodegradációhoz képest (ALLAOUI et al., 2011). KOGLIN és munkatársai (2006) az MBTA metabolitjainak kötődését vizsgálta a huminsavak specifikus helyeihez NMR spektroszkópia segítségével. Mérési eredményeiket kvantumkémiai számításokkal támasztották alá, amelyek eredményei bizonyították a kötési gyakoriságot és annak helyeit, egyben ráirányították a figyelmet a komplex természetes rendszerek multi-technikás vizsgálatának fontosságára.

A természetes környezetben előforduló anyagok közül a színes oldott szerves anyag (*coloured dissolved organic matter* – cDOM) jelentős szerepét igazolták a felszíni vizek öntisztulásában a MBTA és két másik szerves szennyező esetében. Megállapításuk szerint a fotoindukált, illetve fotoérzékenyített kémiai folyamatok alternatív útvonalat képviselnek a lebomlásban, ami az MBTA esetében jelentősen gyorsabb, mint az egyszerű fotolízis (RICHARD et al., 2007).

MEZIOUD és munkatársai (2014) a titán-dioxid hatását vizsgálták a MBTA fotokémiai bomlására. Eredményeik egyértelműen azt mutatták, hogy a TiO_2 jelenléte növelte az MBTA bomlási sebességét, valamint hogy a bomlás kinetikáját erőteljesen befolyásolta a közeg pH értéke, oldott oxigén mennyisége, a szubsztrátum eredeti koncentrációja, valamint a TiO_2 fajlagos felülete és részecskemérete. Azt is igazolták, hogy a metabenzotiazuronral szennyezett elfolyó vizeket hatékonyan lehet TiO_2 fotokatalizátorral kezelni.

A titán-dioxid – a cink-oxid mellett – más kutatásokban is hatékonyan bizonyult az MBTA felszíni vizekből való eltávolítására, a mesterséges megvilágítás hatékonyságának megnövelésén keresztül. Szerves anyag jelenléte – vagy adagolása – jelentősen csökkentette az MBTA mobilitását a kis szerves anyag tartalmú talajokban. A kutatók szerint a növényvédő szer kimosódásában tapasztalható csökkenés a kezelt talajok megnövekedett szorpciós képességének tulajdonítható (FENOLL et al., 2014).

Növényvédőszeres fotolitikus bontásában nem, ipari folyamatokban viszont elterjedten használják sugárzás-érzékenyítő anyagként a benzofenont (BU et al., 2014). E vegyület kifejezetten hajlamos töltésátviteli komplexek kialakítására. E tulajdonsága miatt használatos UV-szűrőként is (WICK et al., 2011), illetve alkalmazzák speciális tulajdonságú nanoanyagok szintézisének (SHA et al., 2012.)

Saját korábbi kutatásainkban is foglalkoztunk már különböző növényvédőszeres környezeti sorsának tanulmányozásával. Bomlási utakat határoztunk meg, a bomlási sebességekkel együtt, hogy felmérjük azok lehetséges környezeti veszélyességét. Tanulmányoztuk a különböző növényvédő szerek talajbeli megkötődését is, hogy becsülhessük környezeti mobilitásukat (LÁNYI & DINYA 2002, 2005; LÁNYI, 2003, 2005). Ezen kutatások folytatásaként a jelen tanulmány célja az volt, hogy laboratóriumi modellkísérletek segítségével feltérképezzük a MBTA természetes környezetben fellépő lehetséges bomlási útvonalait, és ezáltal részletesebben meg tudjuk érteni a lezajló folyamatokat. Erre a célra fotoérzékenyítő (TiO_2) adalékot használtunk, valamint olyan anyagokat, amelyek a talajokban is előfordulnak (montmorillonit és huminsavak). A töltésátviteli komplex (*charge transfer complex*) kialakulásának lehetősége jelentősen befolyásolhatja a fotokémiai bomlás folyamatát is. Ezért döntöttünk a benzofenon, mint adalékanyag tesztelése mellett is, hogy a talajrészecskék felszínén lejátszódó fotokémiai reakciókról részletesebb információt nyerjünk.

Anyag és módszer

Vegyszerek

A metabenzotiazuront (MBTA – N-2-benzotiazolil-N,N'-dimetil-karbamid) a ChemService-től (West Chester, USA), a diklór-metánt a MultiSolvent-től (Scharlau Chemie, Barcelona, Spanyolország) szereztük be. Az egymást követő fotodegradációs kísérleteket diklór-metános oldatban végeztük, a mezőgazdasági gyakorlatban alkalmazott koncentrációk nagyságrendjében. A fotokémiai bomlást befolyásolása szempontjából megvizsgálandó adalékanyagok a következők voltak: TiO_2 (Reanal, Budapest, Hungary), montmorillonit (Debreceni Egyetem, Izotóp Kémia Tsz.) és huminsav (FLUKA, Németország). A belső sztenderd 4,7-diklór-kinolin (Sigma-Aldrich, Magyarország) volt.

Műszerek és mérési körülmények

A gázkromatográfiás vizsgálatokat UNICAM ProGC készülékkel végeztük, a következő hőmérséklet program mellett: 1 perc 100 °C-on, majd felfűtés 280 °C-ra 11 °C·perc⁻¹ sebességgel, 5 perc 280 °C-on. Injektor: 300 °C, splitless injektálás (0,2 perc), injektált térfogat: 2 µl. A detektor: lángionizációs (FID), 300 °C. Vivőgáz: nitrogén (0,6 bar). Az elválasztást egy 30 m hosszú (0,25 mm belső átmérő x 0,25 µm filmvastagság) J&W DB-5 gázkromatográfiás oszlopon (5% difenil – 95% dimetil-polisziloxán) végeztük.

A mennyiségi meghatározáshoz belső sztenderdet és hét pontos kalibrációt használtunk. A csúcsok integrálása 3,5 percnél indult, és azért hogy az oldószer csúcsot kizárjuk, az ablak 0,22 perces volt.

A GC-MS vizsgálatokat egy VG-7035 tömegspektrométerrel kapcsolt HEWLETT-PACKARD 5710A gázkromatográfival végeztük, a következő hőmérséklet program mellett: 1 perc 100 °C-on, felfűtés 280 °C-ra 11 °C·perc⁻¹ sebességgel, 5 perc 280 °C-on. Injektor: 280 °C, splitless injektálás, splitless idő: 0,2 perc, injektált térfogat: 1 µl. Vívógáz: hélium (0,6 bar). Az elválasztást egy 30 m hosszú (0,25 mm belső átmérő x 0,25 µm filmvastagság) J&W DB-5 gázkromatográfias oszlopon (5 % difenil – 95 % dimetil-polisziloxán) végeztük. Detektálás: pozitív elektron ionizáció (EI+), ionizációs energia: 70 eV, ionforrás hőmérséklet: 200 °C, szkennelés sebessége: 1 másodperc·dekád⁻¹.

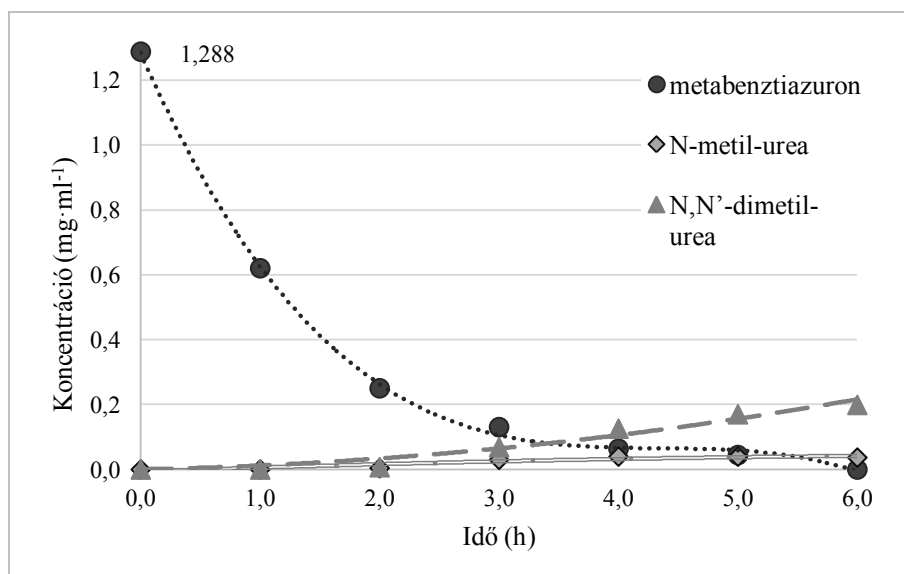
Kísérleti eljárások

A MBTA fotokémiai bontását első lépésként adalékanyagok nélkül végeztük el, hogy pontos képet kapjunk a vegyület bomlási tulajdonságairól tiszta formájában. Az alap bontási kísérletekhez használt oldat 4,6 mg·ml⁻¹ MBTA-t tartalmazott. Az összehasonlító kísérleteknél 4,7-diklór-kinolint használtunk belső sztenderdnek a gázkromatográfias mérésekhez. Az összehasonlító bontási kísérletek referencia oldata 1,3 mg·ml⁻¹ MBTA-t és 2,9 mg·ml⁻¹ belső sztenderdet tartalmazott. Ehhez a referencia oldathoz adtuk az adalékanyagokat a következő koncentrációkban: benzofenon (2,1 mg·ml⁻¹) a töltésátviteli komplex kialakításához, valamint TiO₂ (9,3 mg·ml⁻¹ szuszpenzióban), montmorillonit (7,9 mg·ml⁻¹ szuszpenzióban) és huminsav (9,4 mg·ml⁻¹ szuszpenzióban) a fotoérzékenyítéshez. A heterogén elegyeket folyamatosan kevertettük. Az oldatokat higanygőz lámpával világítottuk meg 10 centiméterről egy 1 cm oldalszélességű kvarc küvettában, amit az elpárolgás megakadályozására teflonkupakkal láttunk el. A bontási energia minden esetben 125 W volt.

Azonos időközönként mintákat vettünk az egyes reakció elegyekből és a bomlási folyamatot egymást követő gázkromatográfias vizsgálatokkal követtük nyomon, hogy megállapíthassuk az eredeti vegyület és a bomlástermékek mennyiségét. A bomlási folyamat végén GC-MS vizsgálatokat végeztünk, hogy azonosíthassuk a bomlástermékeket. Az ismételhetség megállapításához mindegyik fotokémiai bontási kísérletet háromszor megismételtük.

Eredmények

Az adalékanyagok nélküli kísérletekben az MBTA meglehetősen lassan bomlott, a teljes elbomláshoz szükséges idő hat óra volt (1. ábra). Ilyen körülmények között az MBTA legfőbb bomlásterméke az N,N'-dimetil-karbamid volt.



1. ábra

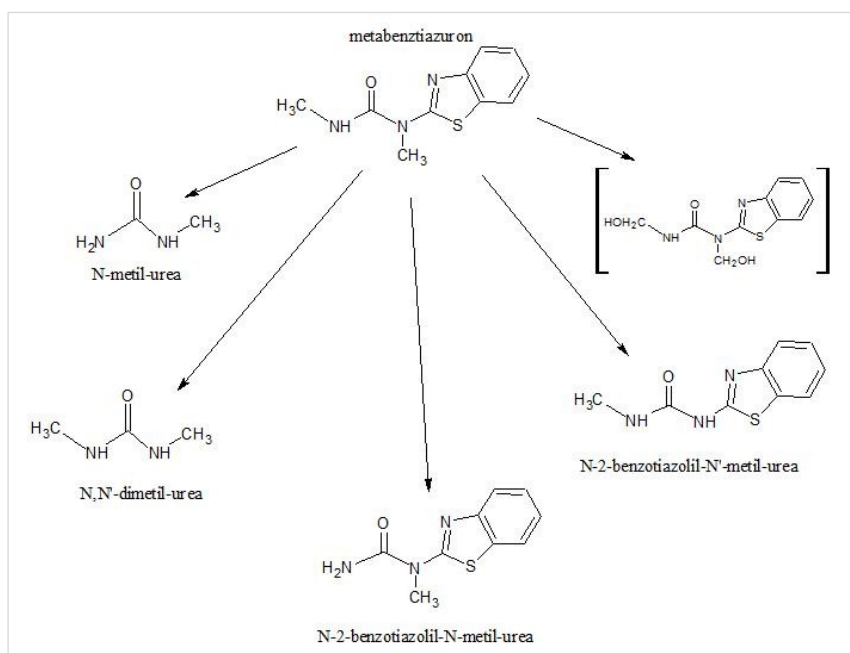
Az MBTA bomlása és a fő végtermékek keletkezése adalékanyagok nélkül

N-metil-karbamid is jelentős mennyiségben mérhető volt a teljesen elbontott elegyben és a dezaril-származék – N-2-benzotiazolil-N-metil-karbamid – is felbukkant a bomlási folyamat során, bár a folyamat végén nem volt detektálható az elegyben (2. ábra). Hasonlóképpen más bomlástermékek jelenléte is megfigyelhető volt a kromatogramokon, de a fotobontási folyamat végére szintén nem voltak kimutathatók. A két metil-csoport részleges oxidációjával keletkező dihidroxiszármazék nagyon kis mennyiségben, de mérhető volt. A két legfőbb bomlástermék aránya 62,3% (N,N'-dimetil-karbamid) és 29,2% (N-metil-karbamid) volt a teljesen elbontott elegyben.

Az összehasonlító bontási kísérletek során az adalékanyagokat is tartalmazó minták bomlását a kizárólag MBTA-t (és a belső sztenderdet) tartalmazó kontroll oldatával hasonlítottuk össze. Az eredmények alapján általánosságban kijelenthető, hogy az adalékanyagok jelenléte mind a bomlás menetét és sebességét, mind pedig a bomlástermékek arányát megváltoztatta. Utóbbiak terén a hangsúly a kisebb molekulájú anyagokról a nagyobb méretű molekulák felé tolódott el.

Az adalékanyagokkal végzett kísérletek esetén a két fő bomlástermék az N-2-benzotiazolil-N-metil-karbamid és az N-2-benzotiazolil-N'-metil-karbamid voltak valamennyi esetben (2. ábra).

Az N,N'-dimetil-karbamid, ami az adalékanyagok nélküli kísérletekben a legfőbb bomlástermék volt, csak elhanyagolható mennyiségben volt kimutatható az adalékanyagokkal végzett kísérletek teljesen elbontott elegyeiben.



2. ábra

A metabenzotiazuron fotokémiai bomlásának fő termékei

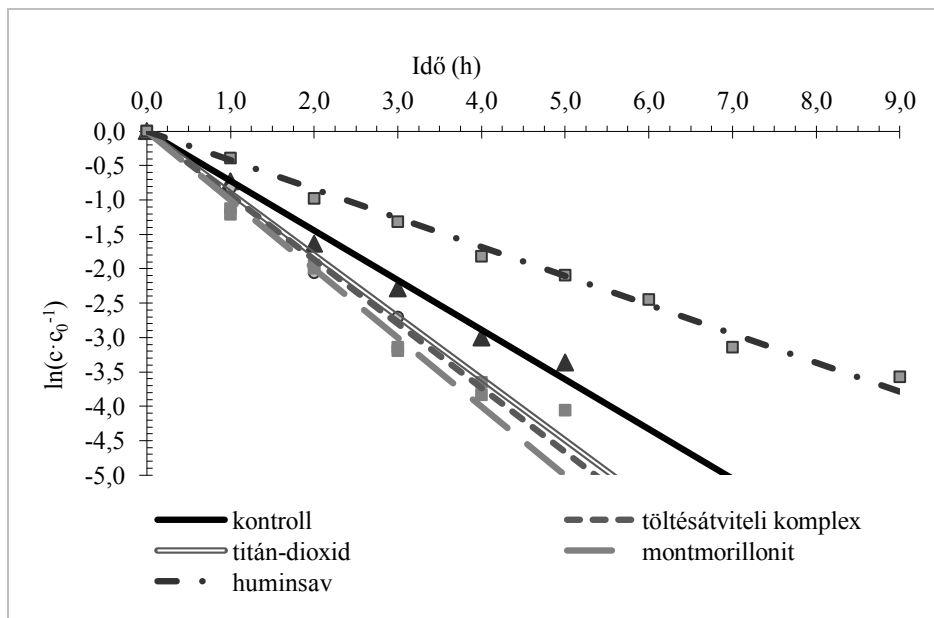
Az MBTA bomlását valamennyi kísérlet esetében elsőrendű reakcióként jellemezhetjük reakciókinetikai szempontból (3. ábra), de az elsőrendű reakciósebességi állandók az adalékanyagokkal végzett kísérletek esetében eltérnek attól, amit az adalékanyagok nélküli kísérletnél számoltunk. Mindegyik fotokémiai bontási kísérletre kiszámoltuk az $\ln(c \cdot c_0^{-1}) = -k \cdot t$ összefüggést; ahol c az MBTA koncentráció a t időpontban, c_0 a kiindulási MBTA koncentráció, k pedig az MBTA bomlásának elsőrendű reakciósebességi állandója.

Az 1. táblázatban látható, hogy az egyes adalékanyagok jelenléte milyen mértékben változtatta meg a bomlás reakciósebességét.

1. táblázat

Az MBTA bomlásának elsőrendű reakciósebességi állandói ($\ln(c \cdot c_0^{-1}) = -k \cdot t$)

(1) Kísérlet	k	R ²
a) Kontroll	0,722	0,985
Benzofenon	0,933	0,987
TiO ₂	0,899	0,958
Montmorillonit	1,001	0,992
b) Huminsav	0,420	0,989



3. ábra

Az $\ln(c \cdot c_0^{-1})$ értékek a bontási idő függvényében

A huminsav jelenléte jelentősen lelassította a bomlási folyamatot, ahogyan az a 2. táblázatban, illetve a 4–6. ábrákon is látható. A benzofenon, a montmorillonit és a TiO_2 körülbelül azonos mértékben növelte a bomlás átlagos sebességét. A titán-dioxidnak volt a leggyengébb hatása a bomlás sebességére, míg a montmorillonitnak volt a legerősebb.

A különböző adalékanyagok jelenléte nem csak a bomlástermékek arányát változtatta meg, hanem a bomlás sebességét is, bár eltérő mértékben. Az MBTA átlagos bomlási sebessége adalékanyagok nélkül $0,215 \text{ mg} \cdot (\text{ml} \cdot \text{h})^{-1}$ volt. Ez változott $0,322 \text{ mg} \cdot (\text{ml} \cdot \text{h})^{-1}$ -re a töltésátviteli komplex (benzofenon), $0,234 \text{ mg} \cdot (\text{ml} \cdot \text{h})^{-1}$ -re a TiO_2 , $0,307 \text{ mg} \cdot (\text{ml} \cdot \text{h})^{-1}$ -re a montmorillonit, és $0,092 \text{ mg} \cdot (\text{ml} \cdot \text{h})^{-1}$ -re a huminsav jelenlétében (2. táblázat).

Kiszámoltuk a fő bomlástermék – az adalékanyagokkal végzett kísérletek esetében az N-2-benzotiazolil-N'-metil-karbamid – keletkezési sebességét is. Ahogyan az a 2. táblázatban látható, az adalékanyagok az MBTA bomlását és a fő bomlástermék keletkezését nagyjából hasonló módon befolyásolták, de a TiO_2 a bomlástermék keletkezését nagyobb mértékben gyorsította, mint ahogy az MBTA bomlását. Ez a jelenség arra utal, hogy a TiO_2 más módon befolyásolja a rendszerben lejátszódó fotokémiai folyamatokat, mint a vizsgálatba vont többi adalékanyag.

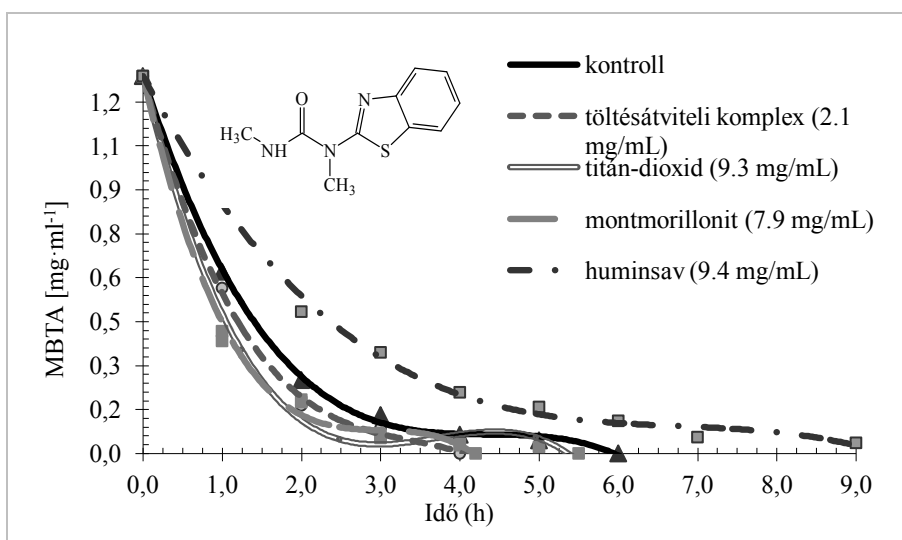
Ugyanakkor, a természetes folyamatok alaposabb megértéshez fontos lehet annak felismerése, hogy a TiO_2 és a montmorillonit nagyobb mértékben növelte a bomlás sebességét a folyamat elején, mint a többi adalékanyag.

2. táblázat

Az MBTA átlagos bomlási sebessége és a fő bomlástermék átlagos keletkezési sebessége közötti összefüggés

(1) Adalékanyag	(2) A teljes folyamat átlagos bomlási sebessége		(3) A fő bomlástermék átlagos keletkezési sebessége*	
	$\text{mg} \cdot (\text{ml} \cdot \text{h})^{-1}$	rel.**	$\text{mg} \cdot (\text{ml} \cdot \text{h})^{-1}$	rel.**
a) Kontroll	0,215	1,00	0,176	1,00
Benzofenon***	0,322	1,50	0,273	1,55
Montmorillonit	0,307	1,43	0,256	1,45
TiO ₂	0,234	1,09	0,217	1,23
b) Huminsav	0,092	0,43	0,078	0,44

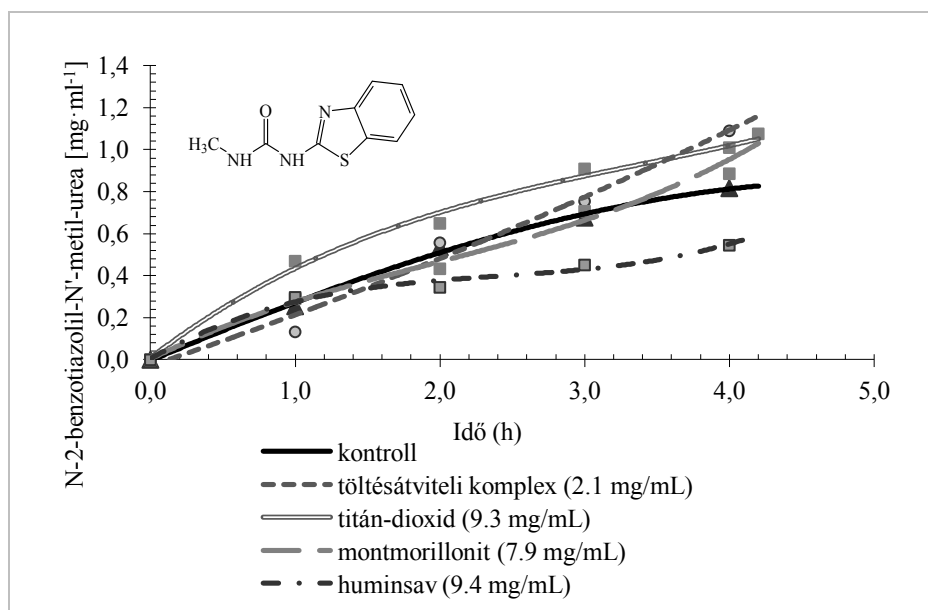
Megjegyzés: * N-2-benzotiazolidil-N'-metil-karbamid; ** rel.: kontrollhoz viszonyított érték; *** töltéstáviteli komplex



4. ábra

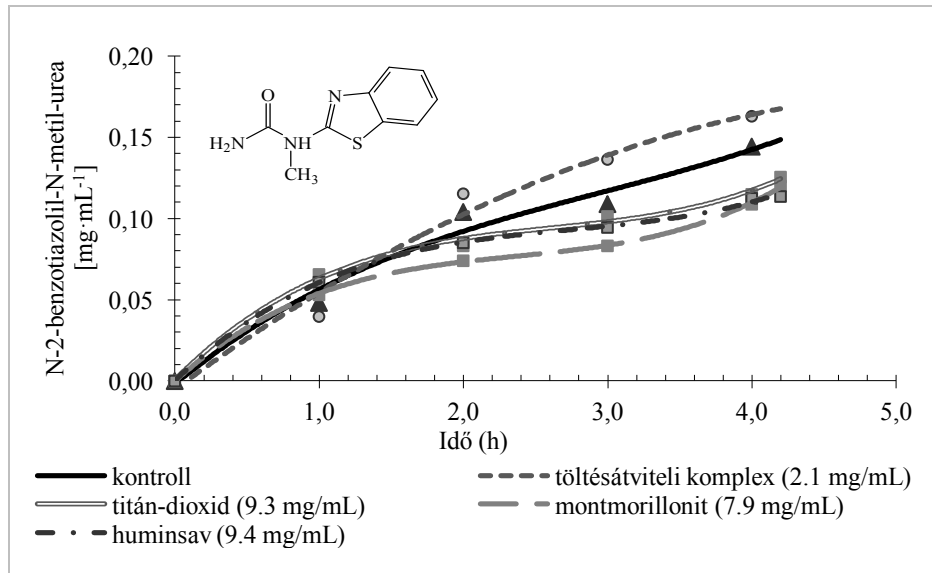
Az MBTA fotodegradációja különböző adalékanyagok jelenlétében

A kontroll vizsgálatok során a kiindulási MBTA mennyiség 80%-a elbomlott a kísérlet első harmadában. Hogy közös összehasonlítási alapot nyerjünk, az adalékanyagokkal végzett kísérleteknél is a kiindulási MBTA mennyiség 80%-ának elbomlásához szükséges időt vettük figyelembe. Ámbár ez a különbség a folyamat egészére vetítve eltűnt, összességében mégis szembeötlő volt, hogy az eredeti vegyület javarésze ezen adalékanyagok esetében jelentősen gyorsabban eltűnt a bontási elegyből (3. táblázat).



5. ábra

Az N-2-benzotiazolil-N'-metil-karbamid keletkezése különböző adalékanyagok jelenlétében



6. ábra

Az N-2-benzotiazolil-N-metil-karbamid keletkezése különböző adalékanyagok jelenlétében

3. táblázat

Az adalékanyagok hatása az MBTA bomlásának első szakaszában

(1) Adalékanyag	(2) Az eredeti mennyiség 80%-ának elbontásához szükséges idő		(3) Átlagos bomlási sebesség*	
	h	rel.**	mg·(ml·h) ⁻¹	rel.**
a) Kontroll	1,95	1,00	0,528	1,00
TiO ₂	1,35	0,69	0,763	1,44
Montmorillonit	1,45	0,74	0,711	1,35
Benzofenon***	1,65	0,85	0,624	1,18
Huminsav	3,38	1,73	0,305	0,58

Megjegyzés: * Az átlagos bomlási sebesség az eredeti mennyiség 80%-ának elbontásához szükséges időpontig; ** rel.: kontrollhoz viszonyított érték; *** töltéstávtiteli komplex

Érdekes jelenségként tapasztaltuk, hogy a másodlagos bomlástermék (N-2-benzotiazolil-N-metil-karbamid) keletkezését másképp befolyásolták az adalékanyagok, mint az MBTA bomlását, vagy az elsődleges metabolit keletkezését (6. ábra). A kontrollhoz hasonlítva a másodlagos metabolit keletkezését a TiO₂ és a huminsav lassította, a benzofenon és a montmorillonit nem. Utóbbiak közül a benzofenon jelentősen gyorsította a másodlagos bomlástermék keletkezését, míg a montmorillonitnak nem volt érzékelhető hatása a folyamatra. Az adalékanyagokkal végzett kísérletek során tapasztalt bomlási folyamat görbék ugyan eltértek egymástól a különböző adalékok esetében, de a végső bomlástermékek kémiai minősége nem változott, csak az azok aránya lett eltérő (5–6. ábrák). A teljesen elbontott elemekben még a 10%-nál kisebb arányban megjelenő bomlástermékek között is sok azonos volt a különböző adalékanyagokkal végzett kísérletek esetében. A két fő bomlástermék mindegyik adalékanyag esetében ugyanaz volt, és a mennyiségükben bekövetkezett változások határozott tendenciát mutattak.

Eredmények tárgyalása

A karbamid-típusú gyomirtószerek közé tartozó metabenzotiazuron (MTBA) jól körülhatárolható és tiszta fotodegradációs tulajdonságokkal rendelkezik. Fotokémiai bomlásának végtermékei különbözhetnek a reakciókörülményektől függően, és a reakció sebessége is változó lehet. Az adalékanyagokkal történt fotokémiai bontási kísérletek során a herbicid molekula és a benzofenon között kialakuló töltéstávtiteli komplextől azt vártuk, hogy elősegítse a bomlást, mivel megnöveli az energiaátvitel hatékonyságát. Az irodalmi adatokkal egyezően (RICHARD et al., 2007) a kutatásunk eredményei alátámasztották ezt a várakozást, mivel az MBTA bomlása a benzofenon jelenlétében volt a leggyorsabb.

A titán-dioxid, a montmorillonit és a huminsav úgy teszik fotoszenzibilisebbé a vizsgált anyagot, hogy megkötik a felületükön a herbicid molekulát, és lazítják annak kémiai kötéseit. A huminsav különböző összetett aromás vegyületei, mint a

polifenolok, szerves savak, stb. – a benzofenonhoz hasonlóan –, szintén kialakíthatnak töltésátviteli komplexet is, tovább érzékenyítve ezzel a fotokémiai bomlást. Ugyanakkor ezek az adalékanyagok, mivel heterogén rendszert alkotnak a célvegyület oldatával, gátló hatást is kifejthetnek a növényvédő szer fotobomlására, mivel a szemcsék elnyelhetik a fényt, ezáltal csökkentve a célvegyületet érő bontási energiát. Az eredő hatás a vizsgált vegyületen túl az adott adalékanyag összetételétől és fizikai állapotától is függ, és mivel ez utóbbiak multiparaméteres változók, így a végleges hatást pontosan előre jósolni nagyon nehéz.

A kísérleteinkben használt huminsav eredő hatása enyhe gátlás volt, így ez esetben a fényelnyelési hatások felülmúlták a fotoérzékenyítő hatást. A TiO_2 és a montmorillonit kis mértékben növelték a bomlás sebességét, amely tapasztalat összhangban áll a korábbi kutatási tapasztalatokkal (FENOLL et al., 2014; MEZIOUD et al., 2014). A mi kísérleteink szerint azonban a TiO_2 esetében ezt a hatást semmiképpen nem nevezhetjük jelentősnek. Ugyanakkor lényegesnek tartjuk megjegyezni, hogy a TiO_2 – ahogy a többi adalékanyag is – heterogén elegyben, durva diszperz rendszerként teszteltük. Ugyanezen vegyület nanoméretű részecskéi ettől eltérő hatásúak is lehetnek.

Az adalékanyagok nélküli kísérlet azt a megnyugtató képet mutatta, hogy a vizsgált gyomirtószernak többnyire természetazonos és kis ökotoxicitású bomlástermékei vannak. A nagy toxicitású, karcinogén, vagy más módon veszélyes bomlástermékek aránya kísérletünkben elhanyagolható volt, vagy nem voltak elég stabilak ahhoz, hogy megmaradjanak a reakcióelegyben. Az adalékanyagokkal végzett kísérleteink megmutatták, hogy a természetes vagy mesterséges adalékanyagok – bár ezek lerövidíthetik a bomlás idejét – kevéssé lebontott, toxikusabb és a környezet számára veszélyesebb anyagok kialakulásához és megmaradásához vezethet.

Összefoglalás

A növényvédő szerek a talajban számos abiotikus és biotikus átalakulási folyamaton mehetnek keresztül. A talajt alkotó anyagok hatását különböző adalékanyagokkal lehet modellezni. Kutatásunk során titán-dioxidot, agyagásványt, humuszanyagokat, és benzofenont – töltésátviteli komplex kialakítására – használtunk erre a célra. A kutatás célja az volt, hogy felmérje a metabenzotiazuron (MBTA) természetes körülmények között lehetséges bomlási útvonalait.

A herbicid molekula és a benzofenon között kialakult töltésátviteli komplextől azt vártuk, hogy az energia transzfer hatékonyabbá tételével segítse a bomlást. A kísérletünk eredményei igazolták ezt a várakozást, mivel a metabenzotiazuron bomlása a benzofenon jelenlétében volt a leggyorsabb. A huminsav eredő hatása a bomlás enyhe gátlása volt. A titán-dioxid és a montmorillonit kis mértékben növelte a metabenzotiazuron fotokémiai bomlásának sebességét, de a titán-dioxid esetében ez nem tekinthető jelentős hatásnak.

Kulcsszavak: metabenzotiazuron, fotodegradáció, környezeti sors, adalékanyagok

Irodalom

- ALLAOUI, A., MALOUKI, M. A. & WONG-WAH-CHUNG, P., 2011. Efficient degradation of metabenzotiazuron photoinduced by decatungstate anion in water: Kinetics and mechanistic studies. *Chemosphere*. **85**. 558–564.
- BARBASH, J. E., 2007. The geochemistry of pesticides. In: *Environmental Geochemistry*. (Ed.: LOLLAR, B. S.); Volume 9 of *Treatise on Geochemistry* (Eds.: HOLLAND, H. D. & TUREKIAN, K. K.) 1–43. Elsevier-Pergamon. Oxford. UK.
- BU, Q., WANG, D., LIU, X. & WANG, Z., 2014. A high throughput semi-quantification method for screening organic contaminants in river sediments. *Journal of Environmental Management*. **143**. 135–139.
- DOONG, R. & CHANG, W., 1998. Photoassisted iron compound catalytic degradation of organophosphorous pesticides with hydrogen peroxide. *Chemosphere*. **37**. 2563–2572.
- FEDTKE, C., 1982. *Biochemistry and Physiology of Herbicide Action*. Springer-Verlag. Heidelberg.
- FENOLL, J., FLORES, P., HELLÍN, P., HERNÁNDEZ, J. & NAVARRO, S., 2014. Minimization of metabenzotiazuron residues in leaching water using amended soils and photocatalytic treatment with TiO₂ and ZnO. *Journal of Environmental Sciences*. **26**. 757–764.
- GATIDOU G. & IATROU, E., 2011. Investigation of photodegradation and hydrolysis of selected substituted urea and organophosphate pesticides in water. *Environmental Science and Pollution Research*. **18**. 949–957.
- HASAN, Z. & JHUNG, S. H., 2015. Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions. *Journal of Hazardous Materials*. **283**. 329–339.
- IRACE-GUIGAND, S., AARON, J. J., SCRIBE, P. & BARCELO, D., 2004. A comparison of the environmental impact of pesticide multiresidues and their occurrence in river waters surveyed by liquid chromatography coupled in tandem with UV diode array detection and mass spectrometry. *Chemosphere*. **55**. 973–981.
- KOGLIN, E., MEIER, R. J. & VERECKEN, H., 2006. Molecular characterisation of the bonding of herbicide metabolites to humic acid. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. **759**. 133–13.
- LÁNYI, K., 2003. Study of the Photodegradation of Urea-Type Herbicides by Capillary Gas Chromatography. *Chromatographia*. Supplement. **57**. 235–241.
- LÁNYI, K., 2005. Assessment of the relations between the spectroscopic characteristics of soils and their ability to adsorb organic pollutants. *Microchemical Journal*. **79**. 249–256.
- LÁNYI, K. & DINYA, Z., 2002. Gas Chromatographic Method for Studying the Rate of Photodegradation of Some Nitrogen-Containing Pesticides. *Chromatographia*. Supplement. **56**. 149–153.
- LÁNYI, K. & DINYA, Z., 2005. Photodegradation study for assessing the environmental fate of some triazine-, urea- and thiolcarbamate-type herbicides. *Microchemical Journal*. **80**. 79–87.
- LHOMME, L., BROSILLON, S. & WOLBERT, D., 2008. Photocatalytic degradation of pesticides in pure water and a commercial agricultural solution on TiO₂ coated media. *Chemosphere*. **70**. 381–386.

- LI, K., XIONG, J., CHEN, T., YAN, L., DAI, Y., SONG, D., LV, Y. & ZENG, Z., 2013. Preparation of graphene/TiO₂ composites by nonionic surfactant strategy and their simulated sunlight and visible light photocatalytic activity towards representative aqueous POPs degradation. *Journal of Hazardous Materials*. **250–251**. 19–28.
- LOCH J. & NOSTICZIUS Á., 2004. *Agrokémia és növényvédelmi kémia*. Mezőgazda Kiadó. Budapest.
- MALOUKI, M. A., LAVÉDRINE, B. & RICHARD, C., 2005. Phototransformation of methabenthiazuron in the presence of nitrate and nitrite ions. *Chemosphere*. **60**. 1523–1529.
- MASIÁ, A., CAMPO, J. , VÁZQUEZ-ROIG, P., BLASCO, C. & PICÓ, Y., 2013. Screening of currently used pesticides in water, sediments and biota of the Guadalquivir River Basin (Spain). *Journal of Hazardous Materials*. **263P**. 95–104.
- MEZIOUD, N., BOUZIANE, N., MALOUKI, M. A., ZERTAL, A. & MAILHOT, G., 2014. Metabenthiazuron degradation with illuminated TiO₂ aqueous suspensions. Kinetic and reactional pathway investigations. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **288**. 13–22.
- MORAIS, S., CORREIA, M., DOMINGUES, V. & DELERUE-MATOS, C., 2011. Urea Pesticides. In: *Pesticides – Strategies for Pesticides Analysis*, InTech. (Ed.: Stoytcheva, M.) 241–262. Rijeka. Croatia.
- NAVARRO, S., FENOLL, J., VELA, N., RUIZ, E. & NAVARRO, G., 2009. Photocatalytic degradation of eight pesticides in leaching water by use of ZnO under natural sunlight. *Journal of Hazardous Materials*. **172**. 1303–1310.
- PELIZZETTI, E., MINERO, C., CARLIN, V., VINCENTI, M., PRAMAURO, E. & DOLCI, M., 1992. Identification of photocatalytic degradation pathways of 2-Cl-s-triazine herbicides and detection of their decomposition intermediates. *Chemosphere*. **20**. 891–910.
- PESTICIDE PROPERTIES DATABASE OF UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE, 2015. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/452.htm>
- RICHARD, C., DER HALLE, A., BRAHMIA, O., MALOUKI, M. & HALLADJA, S., 2007. Auto-remediation of surface waters by solar-light: Photolysis of 1-naphthol, and two herbicides in pure and synthetic waters. *Catalysis Today*. **124**. 82–87.
- SHA, S., KONG, Y. & YANG, J., 2012. Effect of charge-transfer complex between gasoline components/C60 on desulphurization properties of C60-filled ethyl cellulose hybrid membranes. *Journal of Membrane Science*. **415–416**. 835–841.
- TOMLIN, C. D. S., 2000. *The Pesticide Manual*, 12th ed. British Crop Protection Council. Farnham. UK.
- WICK, A., MARINCAS, O., MOLDOVAN, Z. & TERNES, T. A., 2011. Sorption of biocides, triazine and phenylurea herbicides, and UV-filters onto secondary sludge. *Water Research*. **45**. 3638–3652.

Érkezett: 2015. szeptember 22.

Photochemical degradation of methabenzthiazurone in the presence of various additives

K. LÁNYI, P. LACZAY and J. LEHEL

Faculty of Veterinary Sciences, Szent István University, István u. 1–3, Budapest

Summary

Pesticides undergo various abiotic and biotic transformation processes in the soil. The effect of soil constituents can be modelled using several additives. TiO_2 , clay minerals, humic materials and other photosensitisers have been used for this purpose in various studies.

The aim of the present work was to assess the possible degradation pathways of methabenzthiazurone under natural circumstances. The additives used for this purpose were a photosensitiser (TiO_2), benzophenone for studying charge transfer (sensitising) effects, and materials naturally occurring in the soil (montmorillonite, humic acid). The charge transfer complex formed between the herbicide molecule and benzophenone was expected to promote degradation, because it increases the efficiency of energy transfer. This was confirmed by the results of the experiments, since the degradation of methabenzthiazurone was the fastest in the presence of benzophenone. The overall effect of humic acid was moderate inhibition. Since the humic acid:herbicide ratio in the soil tends to be of the same magnitude as utilised in these experiments, it is assumed that this kind of effect may also occur in the soil. TiO_2 and montmorillonite caused a slight increase in the rate of degradation, but in the case of TiO_2 this effect was not significant.

Table 1. First-order rate constants of the degradation of MBTA. (1) Experiment. a) Control; b) Humic acid.

Table 2. Correlation between the average degradation rate of MBTA and the quality of additives. (1) Additive. (2) Mean degradation rate of the whole process. (3) Mean formation rate of the main degradation product. a) Control; b) Humic acid. *Remarks:* *N-2-benzothiazolyl-N'-methyl-urea; ** Compared to the control; *** Charge transfer complex.

Table 3. Effect of additives on the initiation of MBTA degradation. (1) Additive. (2) Time required for the degradation of 80% of the original quantity. (3) Mean degradation rate. a) Control; b) Humic acid. *Remarks:* * Mean degradation rate up to the present moment; ** Compared to the control; *** Charge transfer complex.

Figure 1. Photodegradation rate of methabenzthiazurone (MBTU) and the rate at which its main degradation products are formed without additives.

Figure 2. Main photolytic degradation products of methabenzthiazurone

Figure 3. Plot of $\ln(c \cdot c_0^{-1})$ versus t , where c is the MBTA concentration at time t and c_0 is the MBTA concentration at time 0.

Figure 4. Photodegradation of MBTU in the presence of various additives.

Figure 5. Formation of N-2-benzothiazolyl-N'-methyl-urea in the presence of different additives

Figure 6. Formation of N-2-benzothiazolyl-N-methyl-urea in the presence of different additives