

Permetszer degradációja környezetbarát módszerrel

Szerző: Székely Ákos Bendegúz, Mérnöki Kar, Kémia B. Sc, 7. félév

Témavezető: Dr. Zsirkáné dr. Fónagy Orsolya, tudományos munkatárs

Szabóné dr. Bárdos Erzsébet, egyetemi docens

Munka helyszíne: Mérnöki Kar, Természettudományi központ

Környezeti és Szervetlen Fotokémia Kutatócsoport

Kivonat

Az egyre növekvő gyümölcsstermesztés fenntartása érdekében napjainkban különféle permetszerek kerülnek forgalomba. A fungicidek közé tartozó penkonazol a gyümölcsök gombás fertőzéseinek megakadályozására szolgál. A természetben degradálódhat a napfény által, a keletkező intermedierek környezeti problémákat okozhatnak. A penkonazol bejuthat a vízbázisokba is, felboríthatja az ott lejátszódó biokémiai körfolyamatokat. A hagyományos víztisztítási módszerekkel a gombaölőszer kivonása a vizekből nehézkesnek bizonyult, ezért új, hatékony megoldásokat kell keresni.

A penkonazol lebontását környezetbarát módszerrel, a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások közé tartozó heterogén fotokatalízissel vizsgáltam aerob és anaerob körülmények között. A lejátszódó folyamatok nyomon követése céljából a bevilágított minták fényelnyelését spektrofotométerrel rögzítettem, mértem az oldatok pH-ját, meghatároztam a szervesetlen köztitermékek mennyiségének időbeli változását, valamint a modellvegyület koncentrációjának folyadékkromatográfiás meghatározására is sor került. *Vibrio fischeri* mélytengeri baktériumokkal követtem nyomon a kezelt minták toxicitásának változását.

A mineralizáció hatékonyságának növelése céljából a fotokémiai eljárást ózonizációval kombináltam.

A kereskedelmi forgalomban kapható készítmény (TOPAS 100 EC) fotokémiai bomlását is részletesen tanulmányoztam. Feltártam, hogy a különböző adalékanyagok hogyan befolyásolják a hatóanyag, a penkonazol átalakulását.

Kulcsszavak: penkonazol, TiO_2 , heterogén fotokatalízis, fotolízis, nagyhatékonyságú oxidációs eljárások

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások.....	2
2.1. Fotolízis	2
2.2. Heterogén fotokatalízis	3
2.2.1. A fotokatalízis alapelvei.....	3
2.2.2. Fotokatalizátorok.....	5
2.2.3. A titán-dioxid és módosulatai	5
2.2.4. Ózonizálás és fotokatalízis kombinálása.....	6
2.3. Modell vegyület: penkonazol.....	8
2.3.1. Kereskedelmi forgalomban kapható permetszer	12
3. Célkitűzés	14
4. Kísérleti rész	15
4.1. Felhasznált anyagok.....	15
4.1.1. Saját előállítású anyagok.....	15
4.1.2. Penkonazol modelloldat	16
4.1.3. TOPAS 100 EC modelloldat.....	17
4.2. Fotokatalitikus vizsgálatok.....	19
4.2.1. Reaktor	19
4.2.2. Kísérleti körülmények.....	22
4.2.3. Ózonizáció.....	23
4.2.4. UV-Vis fényelnyelés és pH-mérés.....	23
4.2.5. Teljes szerves széntartalom mérés	24
4.2.6. Folyadékkromatográfia	24
4.2.7. Ionkromatográfia.....	25
4.2.8. Ammónia meghatározás.....	25

4.2.9. Toxicitás vizsgálata	27
4.2.10. Kémiai oxigén igény vizsgálata (KOI)	28
5. Kísérleti eredmények és értékelésük.....	29
5.1. Penkonazol degradációja	29
5.1.1. Fotolízis	29
5.1.2. Heterogén fotokatalízis.....	30
5.1.3. UV fotokatalízis.....	32
5.2. Az ózonizáció és a heterogén fotokatalízis kombinációja	49
5.3. TOPAS 100 EC permetszer degradációja.....	52
5.3.1. Fotolízis	52
5.3.2. Heterogén fotokatalízis.....	52
5.3.3. UV Fotokatalízis.....	52
5.4. Ökotoxicitási eredmények.....	56
6. Összefoglalás	58
7. Felhasznált irodalmak.....	60
8. Mellékletek.....	65
9. Köszönetnyilvánítás.....	68

1. Bevezetés

A gombölőszerek családjába tartozó penkonazolt ($C_{12}H_{15}Cl_2N_3$), (1-[2-(2,4-diklór-fenil)-pencil]-1,2,4-triazol) széleskörben használják gyümölcsök gombás fertőzésének megakadályozására. Magyarországon és az Európai Unióban alkalmazása egyre jobban korlátozott. A növények felületén megtapadt, s onnan a vízbázisba kerülő szer fotokémiai viselkedésének feltárása több szempontból is fontos. A környezeti és biokémiai folyamatok általi közvetlen bomlás jelentősen befolyásolja a természet körfolyamatait, hosszútávon akár súlyos problémát is okozhat. Hagyományos víztisztítási módszerekkel a gombaölőszer kivonása a vizekből nehézkesnek bizonyult, ezért új megoldásokra van szükség.

A vegyszer számos kutatás központi témája, ugyanis karcinogén hatású, azaz a vizekbe jutva a vízi élővilágban is komoly gondokat okoz [1]. Bomlási mechanizmusának feltárása, a folyamatok közben képződő szerves, illetve szervetlen vegyületek feltérképezése egyaránt kiemelt fontosságú.

Kísérleteim során fotolízissel, heterogén fotokatalízissel – P25 titán-dioxid katalizátort alkalmazva – vizsgáltam a vegyület átalakulását különböző kísérleti körülmények között.

A heterogén fotokatalízis előnye, hogy környezetbarát megoldást kínál a biológiailag nehezen eltávolítható szennyezők megsemmisítésére a fényenergia (akár napsugárzás) kiaknázásával. A módszerrel további hozzáadott anyag nélkül a vízben oldható szerves szennyezők hatékonyan bonthatók, a folyamat végére akár teljes oxidációjuk is megtörténhet a félvezető gerjesztését követően képződő aktív részecskék – pl.: hidroxilgyök ($\cdot OH$), szuperoxid-gyökanion ($\cdot O_2^-$) – által.

2. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (Advanced Oxidation Processes, AOP) közös vonása, hogy különböző úton aktív, oxidatív tulajdonságú részecskéket állítanak elő. Csoportosíthatjuk őket aszerint, hogy az adott folyamat milyen fázisban játszódik le, illetve milyen gyökgenerálási módszert alkalmazunk. A homogén fázisúak közé tartoznak többek között a látható, az UV és a vákuum-ultraibolya (VUV) besugárzáson alapuló eljárások, a foto-Fenton vagy az UV+H₂O₂ módszerek, ahol a H₂O₂ gyökös bomlását hasznosítják. Az el nem reagált H₂O₂ egyszerűen vízzé és oxigénné bomlik, vagyis környezetterhelő anyagok nem keletkeznek. Homogén fázisban a gyökök más energiaforrással is előállíthatók, például radiolízissel vagy szonolízissel. A heterogén fázisúaknál megkülönböztetünk gáz állapotú (pl.: ózonizálás), illetve szilárd fázisú részecskéket alkalmazó katalízist [2].

2.1. Fotolízis

Adott anyagok elektronszerkezetükből adódóan képesek fényt elnyelni, azaz elegendően nagy energiájú elektromágneses sugárzás hatására számos szennyező vegyület bomlik, átalakul. Gerjesztés következtében az elektronok alacsonyabb energiaszintű pályáról (HOMO) magasabb energiaszintű pályára kerülnek (LUMO). Ha az elektron egy nemkötő vagy lazító pályára jut, a vegyületben kötésfelszakadás jöhet létre, ezáltal kisebb szénatom számú, egyszerűbb komponensek keletkeznek. Egy anyag hullámhossz-szelektivitása a benne található kromofór csoportoktól függ. A módszerrel oxigén jelenlétében sikeresen bontottak adenint és glicint [3, 4]. Így környezetbarát módon, látható vagy UV fény fotolízissel (anyagi minőségtől függően) mineralizálhatók a vegyületek.

A $\lambda < 190$ nm hullámhosszúságú, nagy energiájú ultraibolya fénnel történő vízbontás, másnéven vákuum UV fotolízis kutatása már az 1990-es években elkezdődött. A víz abszorbeáló képessége a sugárzó fény hullámhosszának csökkentésével (190-120 nm) nő, 172 nm-nél már milliméterben mérhető a fény által megtett távolság a vízben [5]. Ebben a tartományban megy végbe a víz UV fény általi fotolízise, azaz a víz molekulákból $\cdot\text{OH}$ és $\cdot\text{H}$ gyökök képződnek (2.1. és 2.2. egyenlet). A folyamat előnye, hogy adalékanyag hozzáadása nélkül nagy koncentrációban állíthatunk elő aktív gyököket [6].





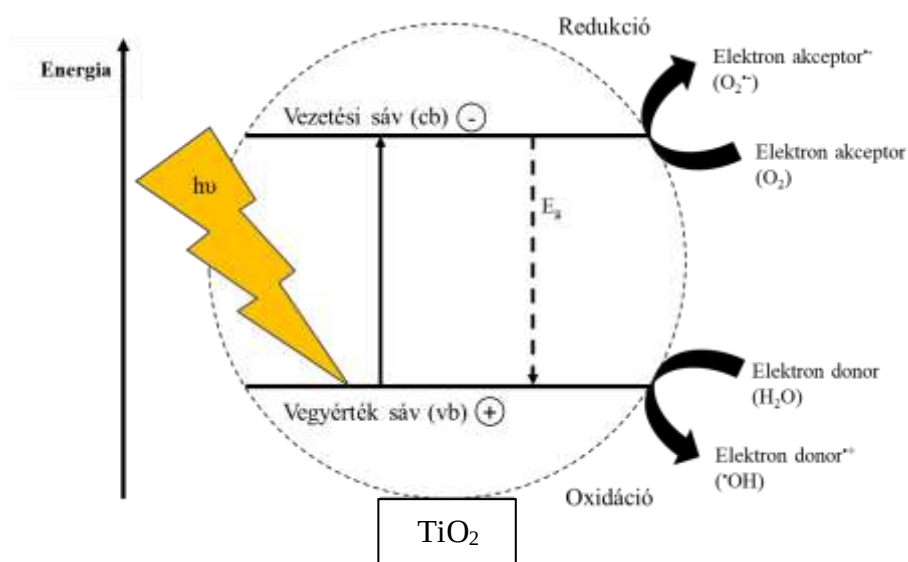
Az eljárás nem igényel kémiai adalékokat, így segítségével a gyógyászatban és a mikroelektronikai iparban használt nagytisztaságú víz is előállítható. Hátránya, hogy speciális sugárforrást igényel, melynek üzemeltetése viszonylag költséges.

2.2. Heterogén fotokatalízis

A heterogén fotokémiai rendszerek legfontosabb alkotóelemei a félvezető tulajdonsággal bíró részecskék, amelyek különleges elektronszerkezetük miatt képesek a fotokémiai folyamatok katalizálására. A heterogén fotokatalízis kutatása a 70-es években kezdődött, *Fujishima és Honda* először víz bontására használtak TiO_2 katalizátort. Azóta számos kutatócsoport igazolta, hogy a katalizátor gerjesztésekor keletkező aktív részecskék (pl.: hidroxilgyök, szuperoxid-gyökanion) jó oxidáló tulajdonságuk és kis szelektivitásuk miatt a szerves szennyezők széles körét képesek átalakítani, lebontani [7, 8].

2.2.1. A fotokatalízis alapelvei

A félvezető részecskéket (semiconductor, S) speciális, átlapoló elektronszerkezetükből adódó sávszerkezetük teszi alkalmassá a fotokémiai folyamatok katalizálására. A legnagyobb energiájú betöltött pályák összessége adja a vegyértéksávot (valence band, vb), míg a legkisebb energiájú üres pályák a vezetési sávot (conduction band, cb). A vezetési és a vegyértéksáv energiájának különbsége a gerjesztési küszöbenergia (bandgap energy, E_g) (2.1. ábra).



2.1. ábra: A katalizátor gerjesztésekor lejátszódó reakciók.

A katalizátor gerjesztésekor, amikor a félvezető részecske a gerjesztési küszöbenergiánál nagyobb energiájú fotont nyel el, a vegyértéksávból elektronok kerülnek a vezetési sávba, miközben a vegyértéksávban pozitív töltésű lyukak alakulnak ki (2.3. egyenlet). Az elektronok és a lyukak rekombinációja végbemehet a katalizátor belsejében, illetve a felületén is (2.4. egyenlet). A rekombinációval a felületen lejátszódó töltésviteli folyamatok versenyezhetnek. A fotogenerált lyuk oxidálhat egy, a katalizátor felületén adszorbeálódott elektrondonor molekulát (2.5. egyenlet), míg az elektron redukálhat egy elektronakceptor molekulát (2.6. egyenlet).



Vizes közegben, oxigén jelenlétében az alábbi folyamatok játszódhatnak le:



Ezeket a lépéseket számos további reakció követi, míg eljutunk a szennyezőanyag teljes bomlásáig, mineralizációjáig. A szerves vegyületek átalakulása gerjesztett félvezető katalizátor jelenlétében többféle mechanizmus szerint játszódhat le:

(i) A rövid élettartamú, elektrofil, erősen oxidáló hidroxilgyök a felületen kötött formában vagy diffúzió révén bejutva a homogén fázisba reagálhat a szerves anyaggal. Lehetséges reakciók: pl. hidrogénelvonás, addíció, elektronátadás. Megfelelő vegyületek esetén megvalósulhat a pozitív töltésű lyuk és a katalizátor felületén adszorbeálódott szerves anyag (pl. oxálsav) közvetlen reakciója is [3].

(ii) Elektronakceptor általában az oldott oxigén, a képződő szuperoxid-gyökianion deszorpciója savas vagy enyhén savas szuszpenzióban a pozitív töltésű félvezető felületéről – ellentétben a hidroxilgyökkel – nem kedvezményezett. A gyökianion a szerves vegyületek közül a kinonokkal reagál viszonylag nagy reakciósebességi együtthatóval, egyébként kisebb reaktivitású részecskének tekinthető. Jellemző reakciói: hidrogénelvonás, gyökaddíció, töltésátadás. E folyamatok mellett a fotoindukált elektron és az adszorbeálódott szubsztát közötti közvetlen reakció is lejátszódhat.

2.2.2. Fotokatalizátorok

A fotokatalizátoroknak számos feltételnek kell megfelelniük. A fotokorrózióval szemben széles pH-tartományban ellenállónak kell lenniük. Fontos, hogy kémiai és biológiai is inerte és stabilak legyenek, valamint lehetőleg olcsón lehessen előállítani őket. Léteznek többek között szulfid típusú félvezetők pl.: In_2S_3 , CdS , ZnS , valamint oxid típusúak pl.: ZnO , TiO_2 , NiO , Cr_2O_3 , WO_3 . A szulfid típusú félvezetők a korrózióval szemben nem ellenállóak. A ZnO a napsugárzás nagyobb hányadát képes hasznosítani, mint a TiO_2 , azonban alacsonyabb pH-tartományban instabil és a fotokorrózióval kevésbé áll ellen [9]. Az említett feltételeknek a TiO_2 kiválóan megfelel, azonban egyik legnagyobb hátránya, hogy meglehetősen széles a tiltott sávja, így csak nagy energiájú (UV) sugárzással lehet gerjeszteni. Mivel a Föld felszínére érkező fénynek csupán mintegy 4-5 %-a ibolyántúli sugárzás, ezért a titán-dioxid a napenergiának csak kis hányadát tudja hasznosítani. Kísérleteim során én is TiO_2 -ot alkalmaztam, a továbbiakban részletesebben mutatom be [10, 11].

2.2.3. A titán-dioxid és módosulatai

A TiO_2 -nak három kristálmódosulata létezik: a rutil, a brookit és az anatáz (2.2. ábra). Termodinamikailag a rutil a legstabilabb, a másik kettő hő hatására rutillá alakul. A brookit a természetben a legritkábban fordul elő, előállítása is költséges, ezért katalitikus alkalmazása nem jellemző. A rutil és az anatáz kémiai stabilitás és aktivitás szempontjából is, valamint kristályszerkezetileg is megfelelő tulajdonságokkal rendelkezik a fotokatalízishez. Bár a két módosulat kristályszerkezetileg hasonló, a gerjesztési küszöbenergiájuk – anatáz: 3,23 eV ($\lambda=384$ nm), rutil: 3,02 eV ($\lambda=411$ nm) – és felületi sajátásaik eltérőek. A rutil keskenyebb tiltott sávja miatt szélesebb spektrumon képes fényt elnyelni, míg az anatáz kedvezőbb felületi tulajdonságokkal

– nagyobb a felületi hidroxilcsoportok sűrűsége és a fajlagos felülete – rendelkezik. Gyakran alkalmazzák ezért a két kristálmódosulat keverékét [12, 13].



2.2 ábra: A titán-dioxid kristálmódosulatai (A) rutil, (B) brookit, (C) anatáz.

Az általam vizsgált Degussa P25 titán-dioxid kereskedelmi forgalomban kapható, rutil és anatáz fizikai keveréke. A TiO_2 előállításához jellemzően TiCl_4 vagy TiOSO_4 mellett NH_4HCO_3 -ot használnak, a keletkezett csapadékot szárítják, majd 250-700 °C között hőkezelik. A termék fehér, por állagú anyag [11, 14].

Napjainkban a TiO_2 -ot legnagyobb mértékben a festékipar alkalmazza fehér festékek pigment anyagaként. Nagy a fényvisszaverő képessége, ezért az egyik legjobb fehér festék alapanyag. A TiO_2 -ot használták naptejekben, fogkrémekben és az élelmiszeriparban (pl. fagylaltgyártáshoz, mivel krémes hatást kelt) is, viszont egy 2022-es rendelkezés óta nem alkalmazható élelmiszerekben. Citotoxikus hatását csak az utóbbi időben kezdték el vizsgálni, a biológiai hatásmechanizmusról még kevés információ áll rendelkezésre [15, 16].

2.2.4. Ózonizálás és fotokatalízis kombinálása

Az ózon standard hőmérsékleten és nyomáson halványkék gáz, -112°C alatt sötétkék folyadék, -193°C alatt sötétkék kristály. Űtésre, jelentős nyomásingadozásra és oxidálható anyagokkal érintkezve már kis hőmérsékleten is robbanásszerűen bomlik. Vízben jól oldódik, oldhatóságát és az oldott ózon stabilitását befolyásolja a víz pH-ja, hőmérséklete [17]. Önmagában is erélyes oxidálószer, gyorsan reagál az elektronban gazdag vegyületekkel (pl. fenolokkal, aminokkal). Léteznek azonban olyan (jellemzően elektronszívó csoportokat tartalmazó, telítetlen alifás) vegyületek, melyek ellenállnak az ózonos kezelésnek [18, 19]. Ózonizáció során az O_3 kétféle módon

reagálhat a vízben oldott szerves és szervesetlen anyagokkal: közvetlenül molekuláris ózon formájában vagy a bomlásakor keletkező gyökökkel. Bomlási mechanizmusát többen is tanulmányozták [20]. Összegezve a különböző elméleteket, a folyamat $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$, $\text{HO}_3\cdot$ gyökök és $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{O}_3^-$ gyökionok képződésével megy végbe, koncentrációjukat az oldat pH-ja, valamint az aktuális ózon-koncentráció határozza meg.

Vizes közegben az alábbi reakciók játszódhatnak le:



Az ózon alkalmazásán alapuló módszerek hatékonysága lényegesen növelhető, ha fokozzuk a gyökképződést. A bomlás iniciátorai lehetnek: pl. a vas(III)ion, a formiátion, a különböző huminanyagok, a hidrogén-peroxid és az ibolyántúli (UV) sugárzás. Az ózon az infravörös tartománytól a vákuum ultraibolya tartományig képes fényt abszorbeálni. Az elnyelt fény hullámhosszának megfelelően különböző állapotú oxigénatomokra és oxigénmolekulákra esik szét, melyek eltérő sebességű reakciókban tovább alakulnak [20].

A heterogén fotokatalízis alkalmazásakor szem előtt kell tartani a modellvegyületek bomlásakor képződő intermedierek hatékony átalakulását is, amely gyorsabban érhető el, ha fokozzuk az aktív gyökök képződését. Az egyik leggyakoribb megoldás az eljárás ózonizációval való kombinálása.

Több kutatócsoport jutott arra az eredményre, hogy az ózonizáció és a heterogén fotokatalízis együttes alkalmazásakor szinergikus hatás lép fel, azaz az elért bontási hatékonyság jelentősen nagyobb, mint az egyedi hatékonyságok összege [21, 22, 23, 24]. Az is fontos eredmény, hogy nemcsak a modellvegyület bomlási sebessége nő meg, hanem mineralizációjának hatékonysága is [24].

A kombinált eljárás esetében megfigyelt szinergikus hatás a gerjesztett félvezető katalizátor és az oldott O_3 reakciójában keletkező többlet gyököknek köszönhető [25]:

(i) Az ózon és az oxigén általi elektronbefogás csökkenti a fotogenerált részecskepár rekombinációjának valószínűségét:

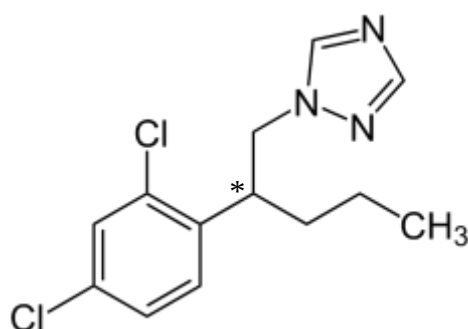


(ii) Az O_3 UV besugárzásával nő a H_2O_2 és a hidroxilgyökök mennyisége az oldatban:



2.3. Modell vegyület: penkonazol

A penkonazol (1-[2-(2,4-diklór-fenil)-pentil]-1,2,4-triazol) a liszttharmat nevezetű gombás fertőzés megakadályozására szolgáló fungicid, egyre elterjedtebben alkalmazzák különböző almafajták védelmére. A vegyületet (2.3. ábra) 2,4-diklór-fenilbután-1-onból állítják elő, nátrium-metilát, klórecetsav-metil-észter, metánszulfonil-klorid és triazol felhasználásával [26].



2.3. ábra: Penkonazol szerkezeti képlete.

Karcinogén hatás

A penkonazol a mai napig széles körben alkalmazott, ezért elkerülhetetlen, hogy élővízeinkben, illetve ételeinkben is megjelenjen. Emberi szervezetre gyakorolt hatásának felderítése rendkívül fontos feladat, *Perdichizzi és munkatársai* DNS bontó

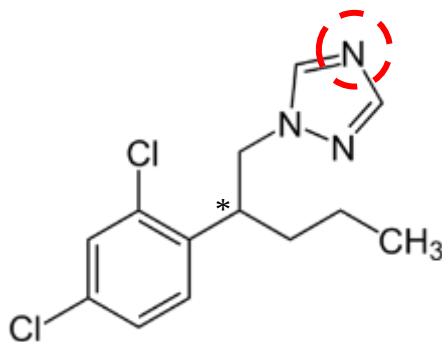
képességét tanulmányozták. T47D nevezetű emberi sejteket 24 órán keresztül 0,1-200 μM töménységű penkonazol oldatokban tároltak. 25 μM koncentrációnál még 80 %-os volt a túlélési ráta, 200 μM -nél 20 % alatti [27]. Az Európai Unió által meghatározott maximális penkonazol-tartalom szőlőre és az abból készülő borra 0,2 ppm. A triazol vegyület rossz biodegradációs tulajdonságai miatt rajta maradhat a növények felületén, ezért számos kutatás célja a különböző tisztítási módszerek eredményességének összehasonlítása. *Ye Li és munkatársai* almára permeteztek penkonazol oldatot, így vizsgálták a szer felezési idejét. A mintákon koncentrációja 0,9 mg kg⁻¹ értéknek adódott, 17-21 nap felezési időt határoztak meg. A bomlási folyamat egyrészt az almában található enzimek által ment végbe, másrészt a felületen lévő különböző mikroorganizmusok is hozzájárultak a penkonazol koncentrációjának csökkenéséhez [28, 29]. *Alessandra és munkatársai* a felületen megtapadt növényvédőszer lemoshatóságát tanulmányozták. Az ózonnal telített víz 65-80 %-ban távolította el a vegyszert, míg az egyéb kezelésekkel (tisztá víz, szappanos víz, savas víz) átlagosan 60-81 % közötti hatást értek el [30, 31].

Enantiomerpárok bioaktivitása és toxicitása

Az iparban szintetizált anyagok között számos királis vegyületet találunk, az enantiomerpárok (R és S izomer) tulajdonságai jelentősen különbözhetnek. A gyógyszeriparban az ilyen termékek sztereoszelektív előállítása rendkívül fontos feladat, mai napig aktívan kutatott. A permetszerek esetében más a helyzet, legtöbbször nem fordítanak figyelmet a vegyületek sztereoszelektív előállítására, racém elegyként kerülnek kereskedelmi forgalomba. Ez komoly problémát okozhat, ugyanis a növények felületéről felszívódott R és S izomer tulajdonsága és bomlási mechanizmusa eltérő lehet. A penkonazol is királis vegyület, *Ye Li és kutatótársai* munkájuk során UPLC-MS/MS módszerrel különítették el egymástól az enantiomereket. Az elválasztás után 4 különböző gombafajon – *Alternaria alternate f. sp. mali*, *Botryosphaeria berengeriana f. sp. piricola*, *Colletotrichum gloeosporioides*, és *Fusarium oxysporum* – tesztelték az izomerek gombaölő képességét. Eredményeik alapján az S enantiomer 1,8-4,4-szeres mértékben volt aktívabb az R párjánál. A *Daphnia magna* planktonfélével végzett vizsgálatok során is az S izomer toxicitása 50-szer nagyobb volt, mint az R izomeré [32].

Komplexképző tulajdonság

Az 1,2,4-triazol vegyületek pH=2,4 értéknél savasabb környezetben protonálódnak és 1H-1,2,4-triazol gyűrű keletkezik a 4N pozícióban. A termőföld pH tartalma 4-8 között mozoghat, ezért jellemzően protonmentes formában fordulnak elő ezek a vegyületek a környezetben [33]. A triazol gyűrű 4N atomja (2.4. ábra) képes koordinációs kötések létrehozására, a d-mező fémei is kapcsolódhatnak hozzá [34].



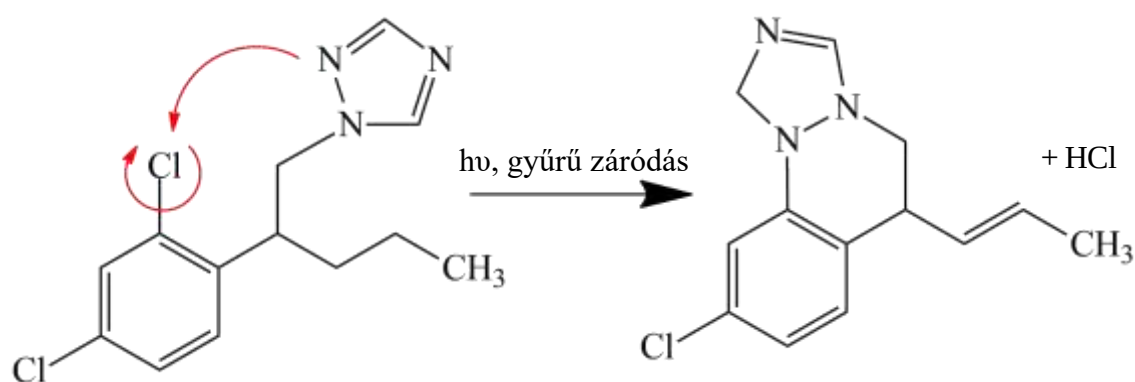
2.4. ábra: A 4N atom a triazol gyűrűben.

Kovač és munkatársai réz, illetve cink ionokkal végeztek komplexképző kísérleteket. Azért ezekre a fémekre esett a választásuk, mivel számos növényben, enzim katalizált reakciókban gyakran előfordulnak. A cink stabil komplexet hoz létre N-donor ligandumokkal [35]. Az ionok és a penkonazol koncentrációja egyaránt $5 \cdot 10^{-5}$ mol dm⁻³ volt, oldószerként etanol-víz 1:1 arányú keverékét alkalmazták. A fémionok jelenlétében számos komplex képződött: $[\text{Cu}(\text{Pen})_{1,2,3}]^+$, $[\text{M}(\text{Pen})_{3,4}]^{2+}$, $[\text{M}(\text{Pen})_{2,3}\text{Cl}]^+$, ahol M=Cu vagy Zn.

A vegyület bomlása

A hosszú felezési idő és a vízben történő oldódás miatt a penkonazol bejuthat a felszíni és felszín alatti vizekbe az esőzések során, illetve fel is halmozódhat a környezetben [36]. Karcinogén hatású, a halak ikráinak fejlődésére is veszélyes, ezáltal károsíthatja a vízi élővilágot [1]. Több kutatócsoport eltérő körülmények között tanulmányozta a fungicid fotolízissel és fotokatalízissel történő eltávolíthatóságát [37, 38]. *Hussein és munkatársai* napfénnel (különböző napszakokban és évszakokban), illetve UV fénnel 22,5 cm-ről ($\lambda=254$ nm) világították be a penkonazolt tartalmazó oldatokat. 4 óra alatt jelentős mértékű bomlást tapasztaltak, a képződő köztitermékeket nem azonosították [37]. Napfény hatására a kiindulási vegyület 18-19 %-ban bomlott el, míg UV fénnel történő besugárzásakor 32-44 %-os volt az átalakulás. A napból érkező 254 nm-es UVC sugárzást az ózon réteg nagyrészt kiszűri.

A folyamatot részletesebben *Voigt és munkatársai* tanulmányozták [39, 40]. Az általuk használt egyik fényforrás kisnyomású UVC higanylámpa (TNN 15/32, 15 W, 185 nm-580 nm), amely energiája döntő hányadát 254 nm-en sugározza, a másik, közepes nyomású UVA higanylámpa (TQ 150, 150 W, 315 nm-580 nm). A 10 perces kísérleteket egy literes reaktorban végezték el, a penkonazol koncentrációja 20 mg dm^{-3} volt, az oldatot folyamatos mágneses kevertetéssel homogenizálták. Bár az UVC fényforrás emissziós maximuma (254 nm) kívül esik a penkonazol abszorpciós tartományán (200 nm-230 nm), ennek ellenére a vegyület átalakult. A szerzők szerint a degradáció ebben az esetben indirekt módon mehetett végbe, azaz a víz fotolíziséből származó hidroxilgyökök indíthatták el a bomlást. A megállapítást az is alátámasztja, hogy különböző hidroxipenkonazol köztitermékek jelenlétét igazolták az oldatban. Az UVA lámpával folytatott kísérletek során a fungicid nem bomlott, hidroxiszármazékok sem képződtek. A fényforrás energiája nem elegendő a víz fotolíziséhez. Az UVC fénnel végzett bevilágítások alatt a hidroxileződött komponensek felhalmozódtak. A vegyületben található gyűrűk felnyílását szuperoxid-gyökanionok hiányában nem tapasztalták, de az oldat pH-ja nagymértékben csökkent. A kutatók kísérleti eredményeik alapján megállapították, hogy a gyűrűzáródáson túl egy C=C kettőskötés is kialakul a pentil lánc 3-as és 4-es pozíciójú szénatomjai között. Ez az átalakulás két hidrogénatom felszabadulásával jár, melyek közül az egyik a triazol gyűrű 3-as szénére kerül, a másik viszont a leszakadó klór atomra, hidrogén-kloridot képezve (2.5. ábra). A fotobomlás további szakaszában megvalósulhat a második klóratom leszakadása is.



2.5. ábra: A penkonazol degradációjának egyik lépése [39].

A bomlás csak egy bizonyos pontig folytatódik UV és látható fény fotolízissel, mivel a vegyület aromás gyűrűiben található kötések katalizátor alkalmazása nélkül nehezen szakadnak fel. Ennek oka, hogy a gyűrűfelnyílás csak aerob rendszerben, vagy olyan

adalékok (pl. H_2O_2) jelenlétében megy végbe, amelyek fotokatalitikus reakcióiban reaktív oxigéntartalmú részecskék (pl. $\cdot\text{O}_2^-$, $\text{HO}_2\cdot$, $\text{O}_2(^1\Delta_g)$) képződnek [41].

Garrido és munkatársai a fungicid napfény hatására bekövetkező bomlását tanulmányozták ZnO/Fibroin és TiO_2 /Fibroin fehérje részecskék jelenlétében [42]. A szennyező aktuális koncentrációját HPLC analízissel mérték. A penkonazol koncentrációja a kiindulási $0,1 \text{ mg dm}^{-3}$ értékről 180 perc alatt 20 %-ra csökkent ZnO és TiO_2 katalizátorokat tartalmazó szuszpenziókban. TiO_2 /Fibroin rendszerben a fotokatalízis az immobilizált katalizátorral csak 40 %-os hatékonyságú volt. A kutatás során intermedierek képződését nem vizsgálták.

2.3.1. Kereskedelmi forgalomban kapható permetszer

A kereskedelmi forgalomban kapható gombaölőszerek a hatóanyag mellett különböző adalékanyagokat, stabilizátorokat tartalmaznak, melyek segítik a növényvédőszer hatékony működését.

A TOPAS 100 EC növényvédőszer összetétele: penkonazol 10-20 (m/m) %; ciklohexanon 5-15 (m/m) %; kalcium-dodecil-benzén szulfonát 1-10 (m/m) %, 2-metilpropán-1-ol 1-5 (m/m) % (2.6. ábra).



2.6. ábra: Kereskedelmi forgalomban kapható gombaölőszér.

A legtöbb vegyület, amely a növényvédőszerben található ugyan csak kis koncentrációban jut a természetbe adott nagyságú terület permetezése esetén, de mégis nagy jelentőséggel bírnak az élővizek elszennyezésében.

A TOPAS vegyszer esetében a gyártó által előírt mennyiség almafélékre $0,5 \text{ liter vegyszer/hektár}$. Ez 5 mg m^{-2} mennyiségű penkonazolnak felel meg, 100 g dm^{-3} koncentrációjú növényvédőszer esetén.

2.1. Táblázat: TOPAS 100 EC gombaölőszert biztonságai adatlapja.

Kémiai név/összegképlet	Koncentráció (m/m) %	Biztonsági mondatok
penkonazol (C ₁₂ H ₁₅ Cl ₂ N ₃)	> 10	H302, H361, H400, H410, H411, H412, H361d
ciklohexanon (C ₆ H ₁₀ O)	10 – 20	H226, H302, H332, H312, H315, H318
kalcium-dodecylbenzén-szulfonát (C ₃₆ H ₅₈ CaO ₆ S ₂)	3 – 10	H315, H318
2-metilpropán-1-ol (C ₄ H ₁₀ O)	3 – 10	H226, H315, H318, H336, H335
propanol (C ₃ H ₈ O)	50 – 70	H225, H318, H332

* A H mondatok jelentése az 1. mellékletben található.

3. Célkitűzés

A Pannon Egyetem Környezeti és Szervetlen Fotokémiai Kutatócsoportjának munkatársai heterogén fotokatalízis alkalmazásával az elmúlt években szisztematikusan vizsgálták több modellvegyület, valamint különböző összetételű gyári szennyvizek fotodegradációját.

Napjainkban nagy gondot jelent a környezetbe jutó növényvédőszeresek ártalmatlanítása. Ezek a vegyületek az élő szervezetekbe kerülve különböző károsító hatásokat fejtenek ki, ezáltal jelentősen befolyásolják a környezet ökológiai működését is.

Kutatómunkám során hangsúlyt kívánok fektetni a kiválasztott fungicid fotokémiai tulajdonságainak tanulmányozására. Igyekszem feltárni, hogy a természetbe kerülése esetén hogyan viselkedne fény hatására (UV és Vis fotolízis).

Vizsgálom fotokémiai bonthatóságát heterogén fotokatalízissel (UV és Vis). Nagy hangsúlyt kívánok fektetni a bomlás során keletkező szervetlen és szerves vegyületek azonosítására.

Fontos feladatnak tartom a bomlási mechanizmus minél részletesebb feltárását, amelyhez különböző körülmények között tanulmányozom a degradációt.

Lényeges annak nyomon követése is, hogy a vegyület átalakulása során hogyan változik a környezetre gyakorolt hatása, azaz a bomlástermékek toxicitása.

A két nagyhatékonyságú eljárás – a heterogén fotokatalízis és az ózonizáció – kombinált alkalmazásával igyekszem a penkonazol bomlásának hatékonyságát növelni. Ahhoz, hogy az ózon szerepét feltárjuk, s megállapítsuk, hogy fellép-e szinergikus hatás – több szakirodalom is beszámol erről –, előkísérletek szükségesek (O_3 , $O_3 + UV$). Különböző kísérleti körülmények között vizsgálom a triazol vegyület átalakulását.

A penkonazol mint hatóanyag széles körben kutatott, viszont mindennapi használatban lévő permetszer formájában már lényegesen kevesebb információ található fotokémiai viselkedéséről. Célul tűztem ki a forgalmazott TOPAS 100 EC növényvédőszer fotokémiai tulajdonságainak feltárását is.

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált anyagok

Munkám során az alábbi, kereskedelmi forgalomban beszerezhető analitikai tisztaságú vegyszereket használtam további tisztítás nélkül:

- **Aldrich vegyszerek:** nátrium-hidrogén-karbonát (NaHCO_3), nátrium-karbonát (Na_2CO_3), nitroprussid-nátrium ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- **Degussa P25:** TiO_2 – a katalizátor ásványos összetétele az egyetemen mért röntgendiffrakciós elemzés alapján 77 % anatáz és 23 % rutil, fajlagos felülete $55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.
- **Merck vegyszer:** kálium-hidrogén-ftalát ($\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOK}$)
- **Molar vegyszer:** nátrium-dikloro-izocianurát ($\text{C}_3\text{Cl}_2\text{N}_3\text{NaO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- **PESTANAL[®] vegyszer:** penkonazol ($\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{N}_3$)
- **Reanal vegyszerek:** fenantrolin ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$), hangyasav (HCOOH), kálium-oxalát ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), nátrium-acetát (CH_3COONa), nátrium-szalicilát ($\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$), trikálium-citrát ($\text{K}_3\text{C}_6\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), vas(III)-klorid ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- **Supelco vegyszer:** acetonitril (CH_3CN)
- **VWR vegyszer:** ammónium-szulfát ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), kénsav (H_2SO_4)

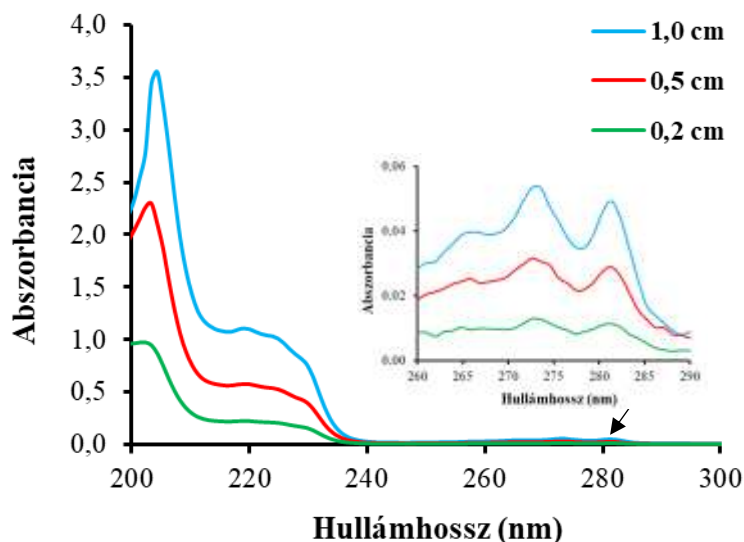
4.1.1. Saját előállítású anyagok

Kísérleteimhez Milli-Q rendszerrel kezelt, nagytisztaságú vizet használtam oldószerként.

A fényforrások intenzitásának meghatározásához szükséges komplexet (kálium-[trioxalato-ferrát(III)], $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) az alábbi módon állítottam elő: 4,14 g $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -ot feloldottam 8,2 cm^3 vízben (30 (m/m) %-os oldat), amelyhez kevergetés közben 4,38 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20 (m/m) %-os oldatát adagoltam. A keletkezett világos zöld színű oldatot jeges vízzel 10 °C-ra hűtöttem. A kivált kristályokat kis mennyiségű forró vízben újra feloldottam, majd szobahőmérsékleten állni hagytam az oldatot. A lassú kristályosodási folyamat során szép, nagyméretű zöld kristályos formában vált ki a $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. A komplex fényérzékeny, ezért barna üvegben tároltam felhasználásig [11].

4.1.2. Penkonazol modelloldat

Kísérleteim során 30 mg dm^{-3} koncentrációjú penkonazol oldattal dolgoztam. A kimért anyag oldásához melegítésre ($30\text{-}40^\circ\text{C}$), illetve több órás (4-6 óra) kevertetésre volt szükség, ezért egy-egy alkalommal nagyobb mennyiségű oldatot készítettem, amelyet felhasználásig hűtőben tároltam.

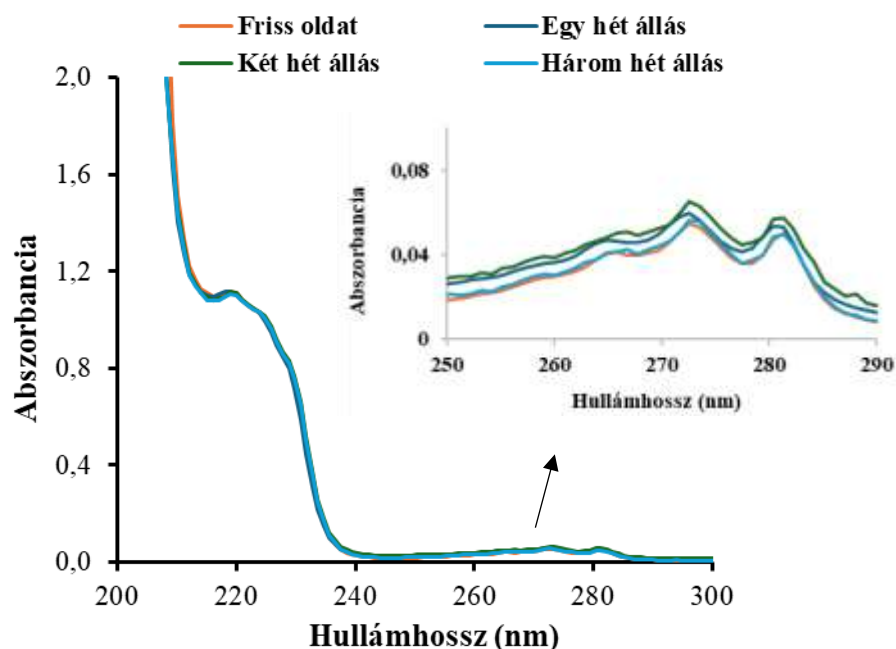


4.1. ábra: 30 mg dm^{-3} koncentrációjú penkonazol oldat színeképe.

A fungicid fényelnyelési színeképében található lokális maximumok: 205 nm, 220 nm és az aromás gyűrűre jellemző sávszerkezet 260-285 nm tartományban.

Ahhoz, hogy a moláris fényelnyelési együtthatókat pontosan megtudjuk határozni, figyelembe kell vennünk a Lambert-Beer törvény alkalmazhatósági korlátait: az abszorbancia adott hullámhosszon 0,1-2,0 tartományban mérhető kellő pontossággal. Ezért a 30 mg dm^{-3} koncentrációjú oldat esetén 205 nm-es hullámhossznál 0,2 cm-es, míg a másik kettőnél az 1 cm-es optikai úthosszúságú küvettában mért értékekből számoltam. Az aromás gyűrű tartományának jellemzésére a 273 nm-es hullámhosszt választottam ki. A meghatározás 4 különböző koncentrációjú oldatból kapott eredmények átlagával történt: $\varepsilon_{205}=45318 \text{ (M cm)}^{-1}$; $\varepsilon_{220}=10279 \text{ (M cm)}^{-1}$; $\varepsilon_{273}=476 \text{ (M cm)}^{-1}$

A kiindulási oldat eltarthatóságát, stabilitását több héten keresztül vizsgáltam. Laborban, mesterséges megvilágítási körülmények között; laborban, de sötétben; illetve hűtőben tároltam az oldat egy-egy részletét. A minták fényelnyelését hetente ellenőriztem. A 4.2. ábrán és a 4.1. táblázatban a hűtőben tárolt oldatra vonatkozó eredményeket hasonlítom össze. Az abszorbancia értékek közötti eltérések minimálisak, mérési hibán belüliek.



4.2. ábra: A fényelnyelési színekép változása az oldat stabilitásának vizsgálata során (hűtőben tárolva).

4.1. táblázat: A fényelnyelési értékek összehasonlítása a jellemző hullámhosszakon (l=1 cm).

Hullámhossz	Friss oldat	Egy hét állás	Két hét állás	Három hét állás
220 nm	1,118	1,119	1,117	1,106
272 nm	0,054	0,059	0,064	0,056
281 nm	0,050	0,053	0,057	0,049

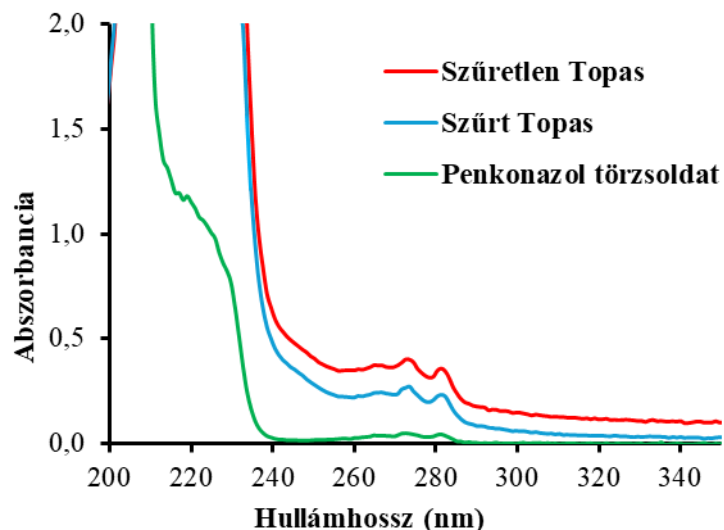
A fényelnyelés változása a másik két tárolás során is csak néhány %-os volt. Megállapítottam, hogy a vegyület hűtőben és szobahőmérsékleten, illetve laboratóriumi fényviszonyok között is stabil, nem bomlik állás közben.

4.1.3. TOPAS 100 EC modelloldat

A növényvédőszer vizsgálatokor a sűrű, enyhén barna színű szuszpenzióból törzsoldatot készítettem. Ezt úgy tettem, hogy 1 cm³ oldatot (c(penkonazol)=100 g dm⁻³) 500 cm³-re hígítottam, így olyan összetételű oldatot kaptam, amelyet a permetezéskor is használnak. A művelet nem igényelt melegítést vagy kevertetést, a permetszer könnyen elegyedett a vízzel. Az elkészült oldatot (c(penkonazol)=200 mg dm⁻³) felhasználásig hűtőben tároltam (a fényelnyelés nem változott).

A heterogén fotokatalitikus kísérletek során a bevilágított mintákat analitikai vizsgálatok előtt meg kell szűrni, hogy a folyadék fázist elkülönítsük a katalizátortól. Ellenőriztem,

hogy a szűrés – Millipore Millex-LCR 0,45 μm -es szűrő –, hogyan befolyásolja a hígított növényvédőszer koncentrációját, jellemző analitikai paramétereit.



4.3. ábra: A törzsoldatok fényelnyelési színekének összehasonlítása.

TOPAS 100 EC: $c(\text{penkonazol})=200 \text{ mg dm}^{-3}$, penkonazol: $c(\text{penkonazol})=30 \text{ mg dm}^{-3}$

A színek elemzésekor jól látható, hogy szűrés hatására a TOPAS 100 EC-t tartalmazó oldat fényelnyelése az aromás gyűrűre jellemző hármassávszerkezet tartományában (260-280 nm) csökken. Ennek egyik oka lehet, hogy az eltávolított adalékanyagok egy része aromásgyűrűt tartalmazó vegyület, másik oka valószínűleg az, hogy a vízben nem oldódó egyéb komponenseket is kiszűrtük, így a szuszpenzióból tiszta oldatot kaptunk. Ennek köszönhető, hogy megszűnt a fény szórása, a fényelnyelés értéke 0 közelében van 340 nm felett.

A permetszerből készült oldat koncentrációja (penkonazolra nézve) közel hatszor nagyobb, mint a csak a hatóanyagot tartalmazóé. Ha összevetjük a fényelnyelési értékeket (4.2. táblázat), akkor azt látjuk, hogy az aromás gyűrűre jellemző hullámhosszaknál az abszorbancia értékek aránya kb. 5,2, amely jó közelítéssel megegyezik a koncentrációviszonyokkal.

4.2. táblázat: A fényelnyelési értékek összehasonlítása a jellemző hullámhosszakon ($l=1$ cm).

Oldatok	272 nm	281 nm
Penkonazol [30 mg dm^{-3}]	0,0510	0,0456
Topas szűrt [200 mg dm^{-3}]	0,267	0,233
A(T)/A(P)	5,2	5,1

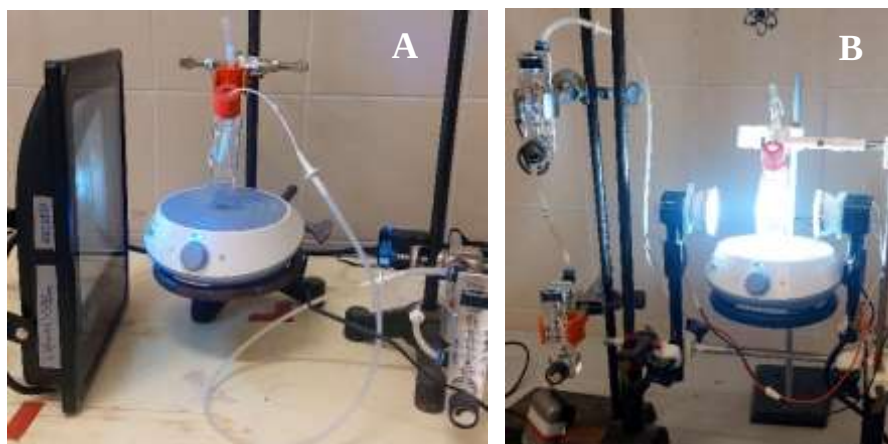
A 4.3. ábrán az is megfigyelhető, hogy a penkonazolra jellemző, 220 nm-es váll a permetszer oldatának színeképében nem látszik. A fényelnyelés értéke ebben a tartományban (200-240 nm) nagyobb, mint 2. Ennek oka egyrészt a penkonazol nagyobb koncentrációja (kb. hatszoros), másrészt az adalék anyagok fényelnyelése.

A növényvédőszer oldatának szűrésekor a kiindulási 5,09-es pH érték 4,74-re csökkent. A KOI (kémiai oxigén igény) változása nem jelentős: szűretlen oldat KOI értéke: 2130 mg dm^{-3} , a szűrt oldaté: 2010 mg dm^{-3} . Az eredményekkel összhangot mutatnak a TOC (teljes szerves széntartalom) értékek is: szűretlen oldatra TOC: $586,4 \text{ mg dm}^{-3}$, a szűrt oldatra TOC: $585,5 \text{ mg dm}^{-3}$. A KOI/TOC: 3,6 körüli érték. Az eredmények alapján megállapítható, hogy a szűréssel eltávolított szerves komponensek mennyisége minimális.

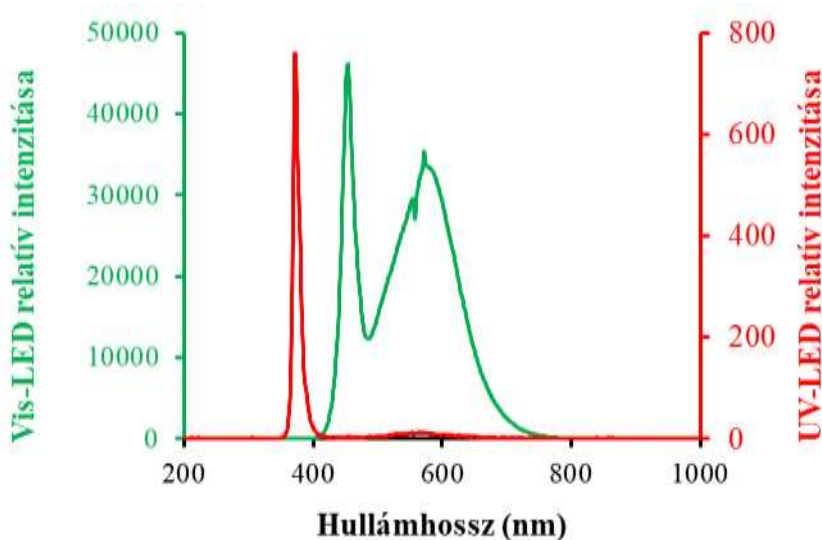
4.2. Fotokatalitikus vizsgálatok

4.2.1. Reaktor

A kísérleteket egy 80 cm^3 térfogatú, Duran üvegből készült reaktorban végeztem, melynek egyik csonkját mintavételre, míg a másik csonkot gázbevezetésre használtam (4.4. ábra). A gáz (Ar, levegő, O_3 /levegő) áramlási sebessége $10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ volt. Az oldatban a szuszpendált katalizátor kiülepedését a gáz buborékoltatás okozta bolygatás és mágneses kevertetés akadályozta meg. A reaktortól 10 cm-es távolságban helyezkedett el az UV LED (4.4/A. ábra), míg a két Vis LED és a reaktor távolsága 4-4 cm volt (4.4/B. ábra). A reakcióelegy hőmérséklete a bevilágítások folyamán nem változott szignifikánsan, 240 perc alatt mindösszesen 3-4 °C-kal emelkedett. A fényforrások kisugárzási színeképét a 4.5. ábrán tüntettem fel.

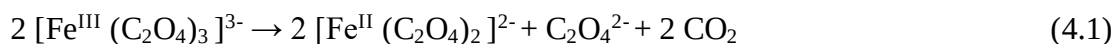


4.4. ábra: Kísérleti elrendezés UV (A) és Vis (B) fényforrással.



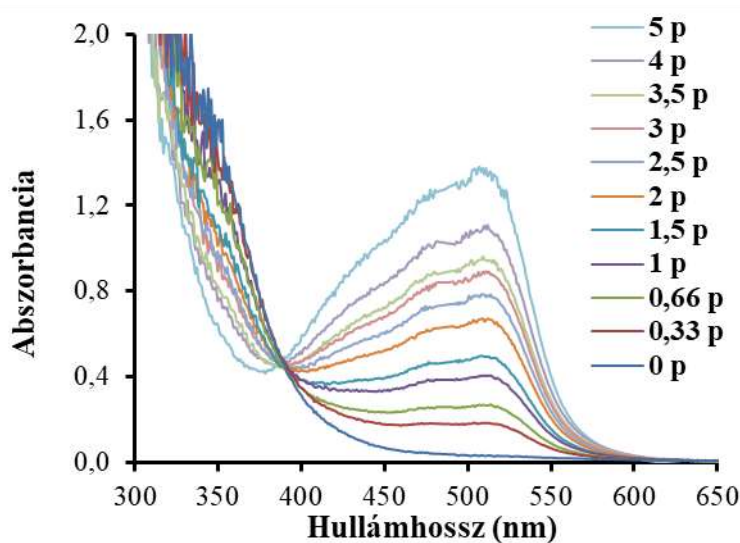
4.5. ábra: A fényforrások kisugárzási színeképei.

Ahhoz, hogy egy fotokémiai folyamatban feltárjuk a kvantitatív viszonyokat is, szükséges tudni az egységnyi idő alatt a reaktor térfogategységébe jutó fotonok mennyiségét. Az egyik leggyakrabban használt kémiai eljárás a ferrioxalát-aktinometria [43]. A fényérzékeny kálium-[trioxalato-ferrát(III)] vegyületet tartalmazó oldatban látható fény és UV sugárzás hatására a komplexionok fémcentruma vas(II)-vé redukálódik, miközben a ligandum szén-dioxiddá oxidálódik (4.1. egyenlet).



Az aktinometrást a lebontási kísérletekhez hasonló körülmények között végeztem: az oldatba $10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ sebességgel levegőt áramoltattam, valamint kevertettem is. A fényforrást a kísérlet megkezdése előtt 20 perccel bekapcsoltam, hogy állandósuljon a

fénykibocsátása és a hőmérséklete. A mérés során 80 cm³ aktinométer oldatot (0,006 mol dm⁻³ K₃[Fe(C₂O₄)₃]·3H₂O, 0,05 mol dm⁻³ H₂SO₄) világítottam be. A meghatározott ideig besugárzott mintákból 2 cm³-t 25 cm³-es mérőlombikba adagoltam, majd 5 cm³ acetát puffer oldattal (600 cm³ 1 mol dm⁻³ nátrium-acetát és 10 cm³ 20 (m/m) %-os kénsav elegye, 1 dm³-re kiegészítve desztillált vízzel) beállítottam az oldat pH-ját. Ezt követően 2 cm³, 0,1 (m/m) %-os fenantrolin vizes oldatát mértem be, amely a bevilágítás során képződő vas(II)ionokat (4.1. egyenlet) vörös színű trisz-fenantrolin komplexszé alakítja. A piros színű oldatot desztillált vízzel 25 cm³-re egészítettem ki, majd fénytől elzártan 20 percig állni hagytam. Az állási idő leteltével spektrofotométerrel felvettem a minták színeképét (4.6. ábra). Az 510 nm-en leolvasott abszorbancia értékeket ábrázoltam az idő függvényében (4.7. ábra).

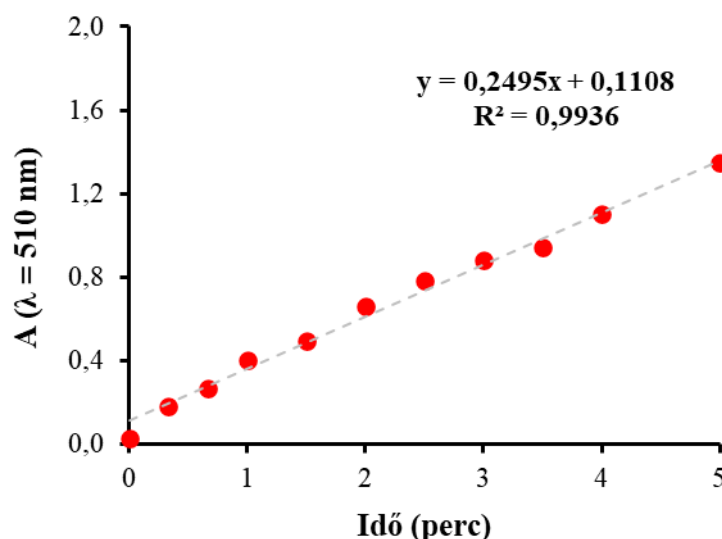


4.6. ábra: A fényelnyelési színekép változása az UV LED aktinometrázásakor.

A mért értékekre egyenest illesztettem, a meredekségből meghatároztam az időegység alatti abszorbancia-változást a hígított mintákban, melyből a Lambert-Beer törvény segítségével egyszerűen számítható a vas(II) koncentrációjának időbeni változása:

$$\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = \frac{1}{l \cdot \epsilon} \left(\frac{dA}{dt} \right) \quad (4.2)$$

Az egyenletben l az optikai úthossz (1 cm), ϵ a [tris(1,10-fenantrolin)-vas(II)] komplex moláris fényelnyelési együtthatója 510 nm-en, értéke: $\epsilon = 11000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [43]. Figyelembe véve a hígítást – 2 cm³ mintát hígítottam 25 cm³-re, azaz $h=12,5$ –, megkapjuk a vas(II)koncentrációjának növekedését.



4.7. ábra: Az abszorbancia értékek változása a bevilágítási idő függvényében (UV LED).

A keletkezési sebességből a fényáramsűrűség számolható:

$$I = \frac{1}{\Phi_{Fe(II)}} \cdot \frac{d[Fe^{2+}]}{dt} \quad (4.3)$$

A reaktorba érkező fotonok mennyiségének számításához szükséges tudni, hogy a fotonok hányad része hasznosul az egymást követő fotokémiai vagy fotofizikai folyamatokban, ezt a kvantumhasznosítási tényező ($\Phi_{Fe(II)}$) adja meg. Az UV LED 371 nm-nél mutat maximális intenzitást, ezen a hullámhosszon $\Phi_{Fe(II)} = 1,18$ [43], a látható fényt kibocsátó LED maximális intenzitása 453 nm-nél van, a kvantumhasznosítási tényező értéke 0,93 [43]. A fényforrások intenzitását havonta ellenőriztem, az ingadozás 4-5 %-os volt, a megadott értéket átlagolással határoztam meg.

A reaktor térfogat egységére eső foton mennyisége:

$$I \text{ (Vis LED } \lambda_{\max}=453 \text{ nm): } 5,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol foton dm}^{-3} \text{ min}^{-1},$$

$$I \text{ (UV LED } \lambda_{\max}=371 \text{ nm): } 2,34 \cdot 10^{-4} \text{ mol foton dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

4.2.2. Kísérleti körülmények

A heterogén fotokatalitikus kísérletek esetén a katalizátor koncentrációja 1 g dm^{-3} volt. A reaktor úrtartalma alapján (80 cm^3) szükséges katalizátor mennyiséget (80 mg) 10 cm^3 vízben 15 percig ultrahanggal kezeltem, így elősegítve a nagyobb aggregátumok szétesését. A 30 mg dm^{-3} koncentrációjú penkonazol törzsoldatból 70 cm^3 térfogatnyit adagoltam a 10 cm^3 ultrahangozott szuszpenzióhoz (a bevilágítandó oldatok kiindulási

penkonazol koncentrációja: $26,25 \text{ mg dm}^{-3}$, $9,23 \cdot 10^{-2} \text{ mmol dm}^{-3}$). Az összeöntést követően, a bevilágítás megkezdése előtt a szuszpenziót fénytől elzárva, 20 percig kevertettem homogenizálás és az adszorpciós-deszorpciós egyensúly elérése céljából. A besugárzás alatt a reakció sebességétől függően meghatározott időközönként 5 cm^3 mintát vettem. Millipore Millex-LCR $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ -es szűrő segítségével választottam el a szilárd fázist a folyadéktól.

Fotolízis során a fentiekben említett kísérleti körülményekkel vizsgáltam katalizátor nélkül, UV és látható fény LED-del a penkonazol degradálhatóságát. Ekkor 70 cm^3 30 mg dm^{-3} -es kiindulási oldatot hígítottam 10 cm^3 nagy tisztaságú vízzel (Milli-Q) a kezdeti koncentrációk egyenlősége végett.

A permetszerből készült oldat vizsgálatakor hasonló módon jártam el, azaz minden esetben 70 cm^3 törzsoldatot ($c(\text{penkonazol})=200 \text{ mg dm}^{-3}$) hígítottam 80 cm^3 -re.

4.2.3. Ózonizáció

Az általános mérési körülmények mellett a $10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ sebességgel áramló levegőből (79 % nitrogén, 21 % oxigén) LAB2B laboratóriumi ózongenerátorral állítottuk elő az ózont. A működése elve, hogy a rendszerbe vezetett levegő oxigénje ionizálódik a magas feszültségen előidézett koronakisülés során. Ez a reaktív oxigén egy másik oxigénmolekulával egyesülve ózont hoz létre. A folyamat villámcsapáskor is lejátszódik, amely során nagy mennyiségű ózon termelődik a levegőben.

Az ózongenerátorral különböző mennyiségű ózon állítható elő. Az egyes fokozatokhoz tartozó koncentrációkat a gáz kálium-jodid oldatban történő elnyeletésével határoztuk meg. A felszabaduló jód mennyiségét nátrium-tioszulfáttal titráltam meg. Az alkalmazott 5-ös fokozaton az ózon koncentrációja: $c(\text{O}_3) = 0,35 \text{ mmol min}^{-1}$.

A kísérleteket minden esetben körültekintéssel, elszívó fülke alatt végeztem.

4.2.4. UV-Vis fényelnyelés és pH-mérés

A minták fényelnyelését spektrofotometriás vizsgálattal elemeztem. A mérés elméleti háttere, hogy az elektronok energiái kvantáltak. Alapállapotban az elektronok a legalacsonyabb energiaszinten tartózkodnak, megfelelő hullámhosszú sugárzás hatására magasabb energiaállapotba kerülnek, az energiaállapottól és a kötéstől függően a π , illetve a σ pályákról a π^* vagy a σ^* pályára. A fenti jelenségen alapul az UV-látható abszorpciós spektroszkópia. A műszer által kibocsájtott elektromágneses sugárzás és az

anyag kölcsönhatását vizsgáljuk. A mérés során a mintát folytonos, változó hullámhosszúságú UV és látható fénnel sugározzuk be, majd a hullámhossz függvényében vizsgáljuk az elnyelt energiát [11]. A bevilágított minták fényelnyelési színeképét SCINCO S-3100 típusú spektrofotométerrel vettem fel 1 cm (indokolt esetben 0,5 cm és 0,2 cm) úthosszú kvarc küvettában.

A reakcióelegy pH-ját SP 10T elektróddal mértem, melyet egy Consort C561 készülékhez csatlakoztattam. A pH-mérőt minden mérés előtt 7 és 4 pH-jú pufferoldatokkal kalibráltam.

4.2.5. Teljes szerves széntartalom mérés

A minták teljes szerves széntartalmát (TOC) Shimadzu TOC-L készüléken határoztuk meg. $2 \times 50 \mu\text{l}$ minta injektálásával mértük a teljes széntartalmat (TC), valamint a szervesetlen széntartalmat (TIC), melyek különbsége megadja a TOC értéket. Kalibráló oldatokat a TC mérésekhez kálium-hidrogén-ftalát törzsoldatból, míg a TIC mérésekhez azonos koncentrációjú Na_2CO_3 -ot és NaHCO_3 -ot tartalmazó törzsoldatból készítettünk.

A mérés alapja, hogy a készülék a minták széntartalmát magas hőmérsékleten (680°C) katalitikus oxidációval CO_2 -dá alakítja, amely ún. nem diszperzív infravörös (NDIR) detektálással érzékelhető [44].

4.2.6. Folyadékkromatográfia

A folyadékkromatográfia vegyületek elválasztására és mennyiségi analízisére szolgáló eljárás, melyet a modellvegyület aktuális koncentrációjának meghatározása, valamint a képződő köztitermékek elválasztása és azok azonosítása céljából alkalmaztunk. A bevilágított mintákat fordított fázisú folyadékkromatográfiával elemeztem.

A fungicid és a köztitermékek mennyiségének mérését Shimadzu UFLC-20AD folyadékkromatográf készülékkel (HPLC-1) végeztem. Az elemzések során gradiens elúciót alkalmaztam – A eluens: 2 % acetonitril (ACN) + 98 % víz + 0,1 % HCOOH , B eluens: 100 % ACN + 0,1 % HCOOH – $0,5 \text{ ml perc}^{-1}$ áramlási sebesség mellett.

Az elúciós program:

0 perc: 89 % A, 11 % B	14 perc: 89 % A, 11 % B
10 perc: 5 % A, 95 % B	18 perc: 89 % A, 11 % B
13 perc: 5 % A, 95 % B	

Az alkalmazott Phenomenex márkájú Kinetex C18 típusú kolonna 100×3 mm nagyságú volt, töltetének szemcsemérete $2,5 \mu\text{m}$. A kolonnatér hőmérséklete 40°C volt, $20 \mu\text{l}$ mintát injektáltam és a detektálás 201 nm -en történt. Különböző koncentrációjú penkonazol oldatokkal készítettem kalibrációs görbét, melyet a kezelt mintákban a vegyület aktuális koncentrációjának meghatározására használtam.

A köztitermékek azonosítását egy másik, tömegspektrométerrel csatolt HPLC (HPLC-2) berendezéssel végeztük az egyetem Analitikai kutatócsoportjával együttműködésben. A készülék egy Waters Acquity UPLC, mely PDA (diódasoros) és QDA detektorral rendelkezik. Az MS ionizáció pozitív üzemmódban történt. A HPLC berendezés elemei: automata injektor, kvaterner pumpa, termosztálható kolonna tér és diódasoros detektor. Kutatócsoportunk készülékével (HPLC-1) a penkonazol retenciós ideje: $9,3 \text{ perc}$, a tömegspektrométerrel kapcsolt készüléknél (HPLC-2) a modellvegyület retenciós ideje $8,3 \text{ perc}$. A mérésekhez ugyanazt a kolonnát alkalmaztuk, s az elválasztási módszer is azonos volt, így az eltérés oka a műszerek különbözőségében keresendő, elsősorban az oszlopon kívüli térfogat határozza meg.

4.2.7. Ionkromatográfia

Az ionkromatográfia nagyhatékonyságú analitikai módszer, ionok mennyiségi és minőségi meghatározására alkalmas. Az elválasztás az egyes ionok és az állófázis közötti kölcsönhatásokon alapul.

Az ionkromatográfiás méréseket az egyetem Analitikai kutatócsoportjával együttműködve hajtottuk végre. A Dionex DX-500 típusú ionkromatográfhoz AS50 automata mintaadagoló, termosztálható oszloptér és vezetőképességmérő detektor kapcsolódott. Mozgófázisként 10 mM koncentrációjú KOH-ot alkalmaztunk $0,4 \text{ ml min}^{-1}$ térfogatárammal. Dionex IonPac AG14 ($4 \times 50 \text{ mm}$) guard kolonnával dolgoztunk 30°C hőmérsékleten. $25 \mu\text{l}$ mintát adagoltunk, az elemzés 22 percig tartott. A mintákat nagy tisztaságú vízzel történő $2,5$ -szörös hígítással készítettük elő. A klorid- és nitráttartalmat öt pontos kalibráló egyenes felhasználásával számítottuk, két párhuzamos injektálásra kapott minta-csúcsterület átlagából.

4.2.8. Ammónia meghatározás

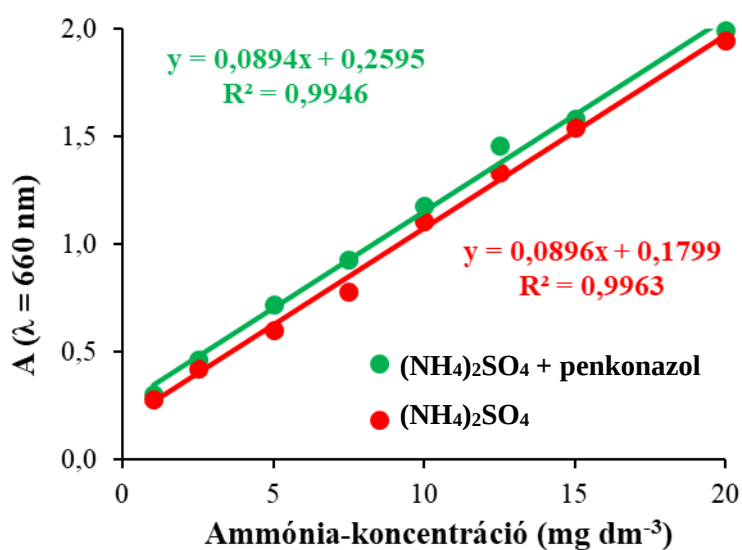
A bevilágított minták ammónia tartalmát spektrofotometriás módszerrel határoztam meg. Az ammónia oldatban ionos formában, ammónium ionként van jelen, amely lúgos közegben fenol-vegyületekkel katalizátor (pl. nitroprussid-nátrium) jelenlétében

reakcióba lép. Kékes színű (reagens sárga színe miatt zöld lesz a minta) indofenol származék keletkezik, amelynek fényelnyelése fotométerrel mérhető [45].

Felhasznált reagentek:

- „A”: nátrium-szalicilát ($C_7H_5NaO_3$), trikálium-citrát ($K_3C_6O_7 \cdot H_2O$), nitroprussid-nátrium ($Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$) vizes oldata
- „B”: nátrium-dikloro-izocianurát ($C_3Cl_2N_3NaO_3 \cdot 2H_2O$) lúgos oldata

A két reagensből (A és B) $0,2-0,2 \text{ cm}^3$ térfogatnyit adagoltam 2 cm^3 mintához, majd 30 perc várakozás után felvettem a fényelnyelési színeképeket $0,5 \text{ cm}$ úthosszú küvettában SCINCO S-3100 típusú spektrofotométerrel. Ez idő alatt a minták zöld színűek lettek, a szín mélysége az ammóniumion koncentrációval arányos. Az analitikai mérőgörbe elkészítéséhez $(NH_4)_2SO_4$ különböző koncentrációjú vizes oldatát alkalmaztam (4.8. ábra).



4.8. ábra: Kalibrációs görbe ammóniatartalom meghatározására.

Megvizsgáltam, hogy a penkonazol befolyásolja-e az ammónia meghatározását. Ezért változó molarányú, állandó össznitrogén koncentrációjú $(NH_4)_2SO_4$ -penkonazol oldatokat készítettem, melyeket az előző részben leírtakkal azonos módon elemeztem. A két görbe meredeksége azonos, abszolút értékeinek eltérése mérési hibán belüli. Az eredmények jól mutatják (4.8. ábra), hogy a fungicid vegyület nitrogén atomjai nem érzékenyek az alkalmazott reagentsekre. A spektrofotometriás módszer megfelelő a bevilágított minták elemzésére. Minden mérés előtt több pontos kalibrációt végeztem.

4.2.9. Toxicitás vizsgálata

Szakmai munkám szempontjából fontos kérdés, hogy a bomlás során képződő intermedierek a környezetre gyakorolt hatás alapján nagyobb problémát okoznak-e, mint a kiindulási vegyület. Erre a kérdésre a választ a minták toxicitásának vizsgálatával kerestük meg.

Tesztorganizmusként *Vibrio fischeri* mélytengeri, lumineszcens baktériumokat alkalmaztunk, melyek nem patogének, így a mérések során a fertőzés veszélye elkerülhető. Másik fontos előny, hogy az általuk kibocsátott fény intenzitásának rögzítésével biológiai aktivitásuk egyszerűen nyomon követhető [46]. A mérés elve, hogy a baktériumok képesek fényt emittálni a citoplazmában végbemenő oxidációs folyamatok által. Különböző fehérje-vegyületekből a fotogenáz enzim előállítja a luciferint, ami oxigén jelenlétében a luciferáz enzim közreműködésével oxiluciferinné oxidálódik, miközben fényt bocsát ki (450-490 nm hullámhossz-tartományban). Szennyező anyagok ezt a folyamatot többféle módon is befolyásolhatják, kémiai szerkezetüktől és tulajdonságaiktól függően gátolhatják az enzim térszerkezetének megváltozását vagy a lejátszódó reakciót.

A vizsgálatok során a Hach Lange Kft (Németország) által tenyésztett LUMISTOX *Vibrio fischeri* baktérium törzset használtuk. A fagyasztva érkező kitt – felhasználásig a mélyhűtőben tároltuk – 20 adag (kisüvegekben) lumineszcens baktériumot, 250 cm^3 rekonstitúciós oldatot, illetve 50 cm^3 7,5 tömegszázalékos NaCl oldatot tartalmazott. A 250 cm^3 rekonstitúciós oldatot 20 részre osztottuk, így minden baktérium adag felélesztéséhez $12,5\text{ cm}^3$ oldat állt rendelkezésre. Pontos összetétele nem ismert, a gyártótól származó információ alapján: 7-es pH-jú oldat, amely glükózt és nátrium-kloridot tartalmaz. A 7,5 (m/m) %-os NaCl oldatból hígítással készítettünk 2 (m/m) %-os oldatot, mellyel a tengervizet helyettesítettük.

A fagyasztott baktériumokat és a rekonstitúciós oldatot a mérés előtt ki kellett olvasztani. Ehhez a két üvegcsővet 10-15 percre kb. 150 cm^3 vízbe tettem, a főzőpohárban 5 percenként cseréltem a vizet. A kiolvasztás ideje a környezeti hőmérséklet függvényében változott. A felélesztéshez a $12,5\text{ cm}^3$ rekonstitúciós oldatból 2 cm^3 -t rámértem a szárított baktériumtörzsre, $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on 10-15 percig állni hagytam. Ezután a maradék rekonstitúciós oldattal belemostam a baktérium-szuszpenziót a 15 cm^3 -es üvegcsőbe, majd további 1 cm^3 2 (m/m) %-os NaCl oldattal hígítottam. Ezt követően a

kész elegyet 15 °C-on 40 percig inkubáltam. A gyártó a „felélesztett” baktériumok élettartamát 15 °C-on 3 órában állapította meg.

Az inkubációs idő letelte után a minták 200 µl térfogatához 300 µl baktériumszuszpenziót adagoltam és mértem a baktériumok életképességével arányos emisszió intenzitását az érintkeztetés után 30 perccel. A minták analízise Toxalert 100 készülékkel történt, a készülék az intenzitást RLU (Relative Light Unit) értékben adja meg. A mérési sorozatban a referencia oldat 200 µl Milli-Q vizet és 300 µl baktérium szuszpenziót tartalmazott. A baktériumok relatív bomlását a (4.4.) egyenlet alapján határoztam meg:

$$\text{Relatív bomlás (\%)} = \frac{I(\text{kontroll}(t)) - I(\text{minta}(t))}{I(\text{kontroll}(t))} * 100 \quad (4.4)$$

Ahol $I(\text{kontroll}(t))$ a referencia oldat emisszió intenzitása, azaz a baktériumok biológiai aktivitásának mértéke, míg az $I(\text{minta}(t))$ az adott mintára vonatkozó érték a megfelelő időpillanatban.

4.2.10. Kémiai oxigén igény vizsgálata (KOI)

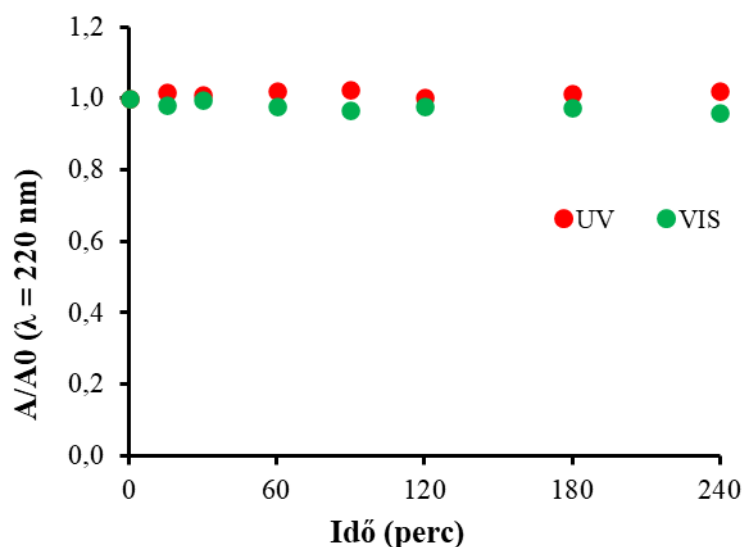
A kémiai oxigénigény (KOI) a vízben lévő oxidálható szerves anyagok mennyiségéről nyújt információt, értéke az 1 dm³ térfogatú vízminta által redukált oxidálószerrel egyenértékű oxigén tömegét jelenti. Mintáim kémiai oxigénigényének méréséhez különböző KOI tartományú gyári Lovibond küvettákat használtam. 1 cm³ mintát és 1 cm³ MilliQ-vizet adagoltam a 3 cm³ reagens oldathoz, amely higany(II)-szulfát és tömény kénsavban oldott ezüstkatalizátort tartalmazó kálium-dikromát elegye. A küvetták tartalmát 2 órán keresztül 150 °C-on roncsoltam, végül szobahőmérsékletre hűtve Lovibond SpektroDirect típusú luminométerrel mértem a KOI értékeket.

5. Kísérleti eredmények és értékelésük

5.1. Penkonazol degradációja

5.1.1. Fotolízis

A penkonazol fotokémiai stabilitását UV (LED $\lambda_{\max} = 371$ nm) és látható fény (LED $\lambda_{\max} = 453$ nm) fotolízissel vizsgáltam. A minták fényelnyelési színe mindkét esetben változatlan maradt. A pH és TOC értékek ingadozása mérési hibán belüli (kb. ± 2 %) volt. A folyadékkromatográfiás elemzés adatai is alátámasztották az előbbi analitikai módszerek eredményeit, azaz a modellvegyület egyik általam alkalmazott kísérleti körülmény között sem bomlott, koncentrációjának ingadozása minimális (kb. ± 3 %) volt.



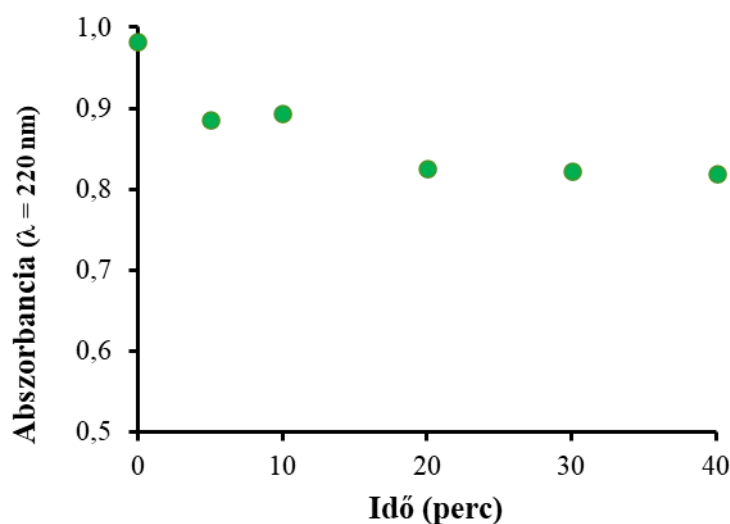
5.1. ábra: Az abszorbancia változása UV és Vis fotolízis során.

Az eredmények megegyeznek *Voigt és munkatársai* tapasztalataival, azaz a penkonazol degradációja jelentősen függ a fényforrás hullámhosszától és intenzitásától [39]. Kísérleteinkben a penkonazol UV fény ($\lambda_{\max} = 254$ nm) hatására szerkezeti átalakuláson esett át, a vízből keletkező hidroxilgyökökkel reagálva hidroxileződött. Nagyobb hullámhosszú ($\lambda_{\max} = 313$ nm), kisebb energiájú besugárzás során nem bomlott a vegyület. Az általam használt UV LED emissziójának maximuma 371 nm-nél található, míg a Vis LED-é 453 nm-nél.

5.1.2. Heterogén fotokatalízis

Adszorpció

A heterogén fotokatalízisnél az adszorpció fontos lépés a vegyület reakcióiban, ezért kísérleteim során meghatároztam a modellszennyező felületi megkötődésének mértékét. A titán-dioxid katalizátor nagy fajlagos felülete miatt ($55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) hatékonyan képes adszorbeálni a szerves vegyületeket. A penkonazol megkötődését a katalizátor felületén 40 perces méréssel vizsgáltam. A reaktorban fénytől elzárva keverttem a reakcióelegyet és $10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ sebességgel vezettem keresztül az oldaton a levegőt. Így hasonló mérési körülményeket teremtettem, mint a bevilágítás során. 20 perc alatt az abszorbancia értékek közel 20 %-kal csökkentek, ezután már csak kismértékben változott az oldat fényelnyelése (5.2. ábra). Ez azt jelenti, hogy az adszorpciós-deszorpciós egyensúly eléréséhez körülbelül 20 perc szükséges.

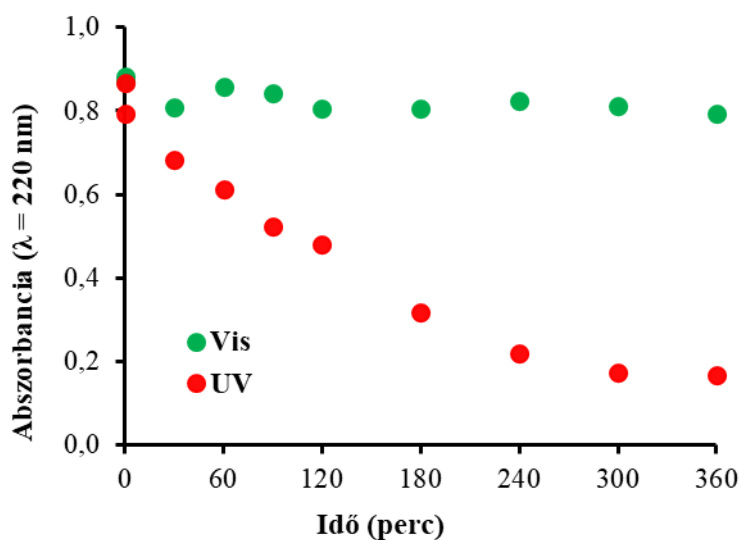


5.2. ábra: A fényelnyelés változása 220 nm-en az adszorpciós-deszorpciós egyensúly kialakulásakor.

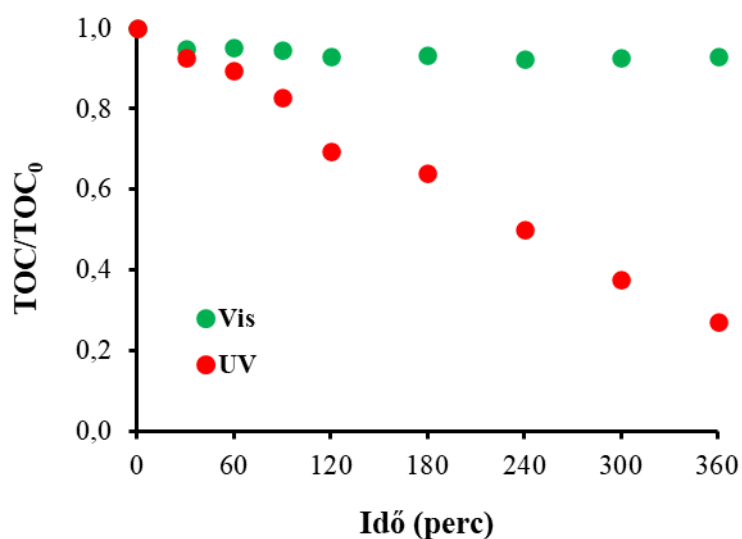
A katalizátor felületén a molekulák mennyiségét, nemcsak a fajlagos felület, hanem az adott molekula mérete is befolyásolja. A felületen oxigén és víz molekulák is egyaránt megkötődhetnek, tovább csökkentve a penkonazol számára rendelkezésre álló helyet. A fungicid adszorpciója során bekövetkező koncentráció-változás ismeretében meghatároztam az adott kísérleti körülmények között adszorbeálódott vegyület mennyiségét: 1 g katalizátor felületén 5,82 mg penkonazol kötődött meg.

UV és Vis fotokatalízis összehasonlítása

Az adszorpciós-deszorpciós egyensúly elérése után látható fénnel történő besugárzás esetén az oldat fényelnyelése nem változott, míg UV fény hatására gyorsan csökkent (5.3. ábra).



5.3. ábra: A fényelnyelés változása UV és Vis fotokatalízis esetén 220 nm-en.



5.4. ábra: TOC eredmények összehasonlítása a heterogén fotokatalitikus kísérletek során.

A TOC mérés a fotokatalitikus folyamatok jellemzésére alkalmas analitikai módszer, segítségével a bomlás jól nyomon követhető. A szerves vegyületek mineralizációjának egyik terméke a szén-dioxid, amely a folyamat során távozik az oldatból, azaz csökken a reakcióelegy szerves széntartalma. Az 5.4. ábrán a titán-dioxid jelenlétében végrehajtott

kísérletek során mérhető TOC-változást hasonlítottam össze. UV fénnel gerjesztve a katalizátort az oldat szerves széntartalma 6 óra bevilágítás alatt 70 %-kal csökkent, míg látható fényt alkalmazva, mindössze 5 %-os a változás, mérési hibán belüli.

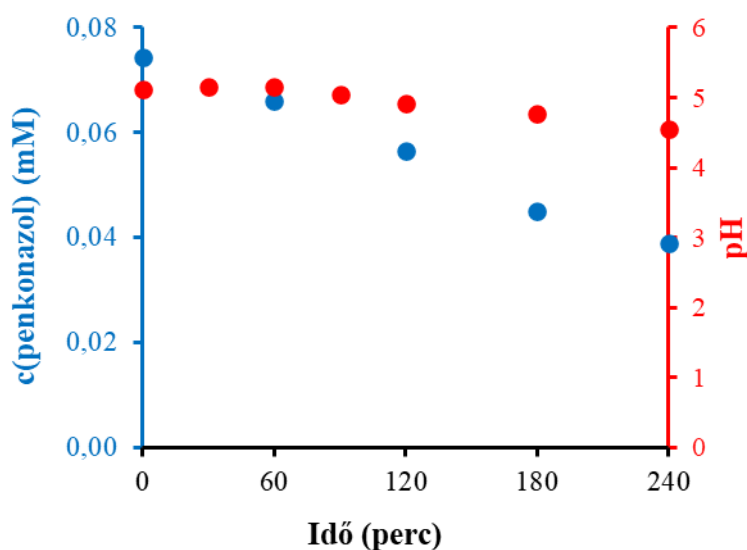
A P25 TiO_2 katalizátor csak UV fénnel gerjeszthető, emiatt a látható fénnel végrehajtott heterogén fotokatalitikus kísérletekben a vegyület nem módosult. Az eredmények jól igazolják, hogy a TiO_2 katalizátor UV tartományban hatékony fotokatalizátor, jelenlétében a penkonazol mineralizálható.

5.1.3. UV fotokatalízis

A kiválasztott gombaölőszer fotokatalitikus degradálhatóságát aerob és anaerob körülmények között is megvizsgáltam. Céлом a bomlási mechanizmus minél részletesebb feltárása volt, s annak kiderítése, hogy milyen folyamatokra számíthatunk, ha a fotokémiai eljárást oxigén jelenlétében, illetve annak hiányában hajtjuk végre. Az eredményeket dolgozatomban ezen fejezetében ismertetem.

A fotokatalitikus bomlás nyomon követése

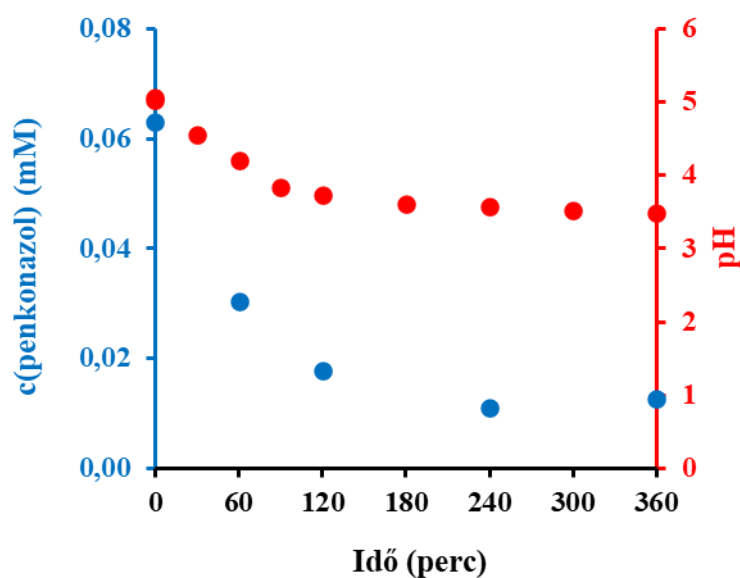
A penkonazol aktuális koncentrációját HPLC analízissel határoztam meg. Argon atmoszférában a modellvegyület koncentrációja 240 perc alatt kb. 46 %-kal csökkent, kezdeti bomlás sebessége $1,53 \cdot 10^{-4} \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ volt (5.5. ábra), amelyet az idő – intenzitás grafikon pontjaira történő polinom illesztéssel határoztam meg.



5.5. ábra: A penkonazol degradációját kísérő változások az idő függvényében UV heterogén fotokatalízis alkalmazásakor argon atmoszférában.

A polinom fokszámát úgy választottam meg, hogy az illesztett görbe elsőrendű tagjának együtthatója 5-6 %-ban megegyezzen bármely nagyobb fokszámú polinom elsőfokú tagjának együtthatójával. A lejátszódó folyamatokat a folyadékfázis enyhe savasodása kísérte. A kiindulási 4,94-es értékről 4 óra alatt a pH 4,34-re csökkent, azaz 0,6-del változott (5.5. ábra).

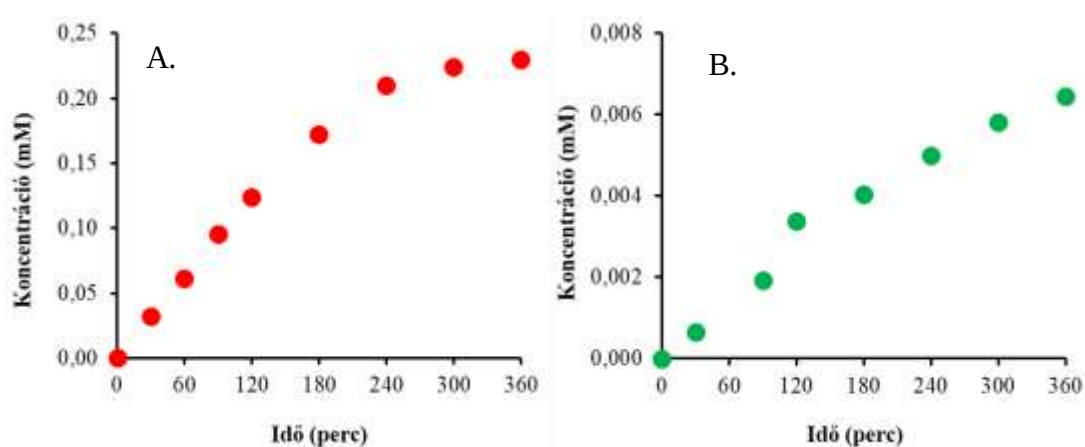
Levegővel kevertetve a szuszpenziót a kiindulási vegyület koncentrációja gyorsan csökkent, 240 perc alatt értéke elérte a kimutathatósági határt, kezdeti bomlási sebessége $7,68 \cdot 10^{-4} \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ volt (5.6. ábra). Ez közel ötszöröse az anaerob körülmények között meghatározható sebességnek. A folyadék fázis pH-ja az első négy órában viszonylag gyorsan csökkent (1,48-dal), tovább folytatva a kísérletet már alig változott (5.6. ábra).



5.6. ábra: A penkonazol degradációját kísérő változások az idő függvényében UV heterogén fotokatalíziskor levegő atmoszférában.

Mivel magyarázható, hogy a degradáció mértéke argon atmoszférában jóval kisebb, mint levegő jelenlétében? Az egyik igen jelentős ok, hogy kevesebb oxidáló gyök képződik. A víz és a lyuk reakciójában ugyan keletkezik hidroxilgyök (2.7. reakció), de oxigén hiányában nem képződnek egyéb oxigén-tartalmú aktív gyökök (például szuperoxid-gyökanion), amelyek hatékonyan reagálhatnának a modellvegyülettel. Másik fontos tényező, hogy a penkonazol és a fotoindukált részecskepár közötti töltésátmenet kismértékű.

Mi okozza az oldat savasodását? Valószínűleg több folyamat együttes hatásáról van szó. Egyik lehetséges magyarázat, hogy a penkonazol funkciós csoportjai (a benzolgyűrűhöz kapcsolódó klóratomok, illetve a triazol gyűrűben található nitrogének) a bomlás során az oldatba jutva erős savak, sósav és salétromsav képződését idézik elő. A feltételezés helyességének ellenőrzése céljából ionkromatográfiával meghatároztuk a klorid- és nitrátionok koncentrációjának időbeni alakulását a levegő atmoszférában végzett kísérlet során (5.7. ábra). Az anaerob bevilágítások mintáiban a nitrátion koncentrációja nem érte el a kimutathatósági határt. A kloridionra kapott értékek nagyon kicsik ($< 10^{-6}$ M), a mérési hibával összemérhetők, ezért bemutatásuktól eltekintek.



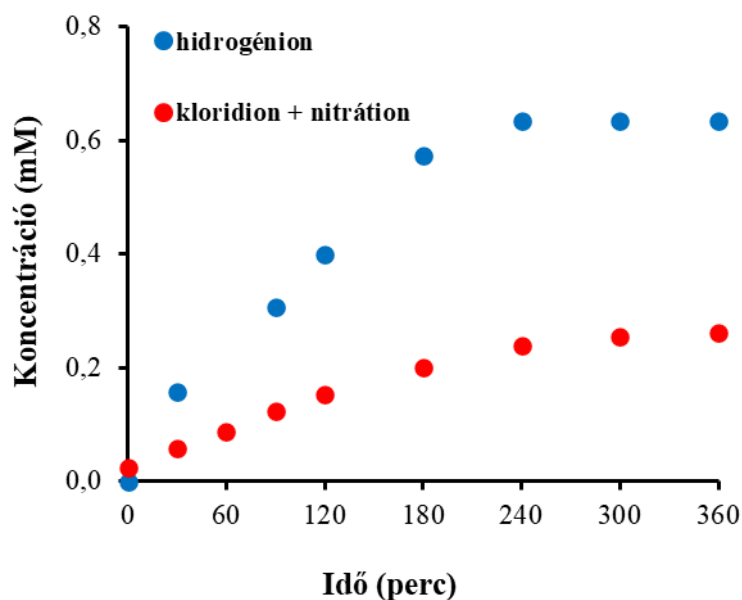
5.7. ábra: A kloridionok (A) és a nitrátionok (B) koncentrációjának változása levegő atmoszférában végzett kísérletek során.

Levegő bevezetése mellett a kloridion mennyisége az oldatfázisban gyorsan nőtt, kezdeti képződési sebessége $1,04 \cdot 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$. 5 órás besugárzás után a szervesetlen ion koncentrációja $0,21 \text{ mmol dm}^{-3}$, s ezt követően már nem változott (5.7/A. ábra). Ez azt jelenti, hogy a kiindulási vegyületből $c(\text{penkonazol})_0 = 9,23 \cdot 10^{-2} \text{ mmol dm}^{-3}$ gyakorlatilag sztöchiometrikus mennyiségben képződött. A kísérlet végső szakaszában a szuszpenzióban jelenlévő szerves köztitermékek már nem tartalmaznak klórt. A néhány százalékos többlet feltételezhetőleg a mintatartók üvegfaláról származhatott. Esetünkben a mosogatásra használt Milli-Q vízben is kimutatható kis mennyiségben kloridion, amelyet a nagy érzékenységű ionkromatográf képes detektálni, ez minimális torzulást okozhat a mérésben.

A nitrátion mennyisége lassan nő az oldatban, 360 perces bevilágítás után koncentrációja mindösszesen csak $0,0064 \text{ mM}$, kezdeti képződési sebessége $3 \cdot 10^{-5} \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$

(5.7/B. ábra). Ez az eredmény azt sugallja, hogy a vegyület degradációjakor a nitrogéntartalomból első lépésben nem nitrátion képződik.

Az 5.8. ábrán a pH értékekből számított hidrogénionok mennyiségét és a képződő szervesetlen ionok össz mennyiségének időbeni alakulását hasonlítom össze. Jól látható, hogy a koncentráció változások tendenciája közel azonos, de az is megállapítható, hogy nemcsak a szervesetlen savak képződése okozza az oldatfázis savasodását. A kémhatás megváltozásához a 2.2.1. fejezet 2.7-es egyenlete alapján a katalizátor felületén adszorbeálódó víz molekulák és a fotogenerált lyuk reakciója is hozzájárulhat.



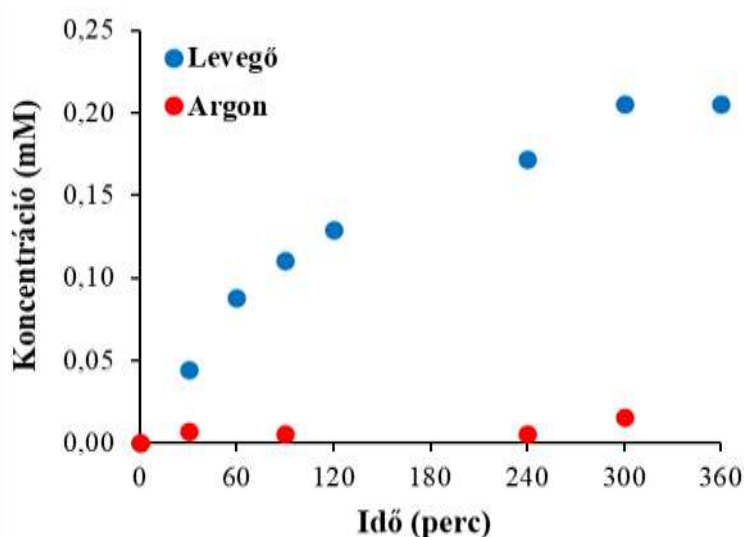
5.8. ábra: A H^+ ion és a szervesetlen ionok koncentráció változásának összehasonlítása a levegő bevezetéssel végzett bevilágítás során.

Nitrogén-mérleg

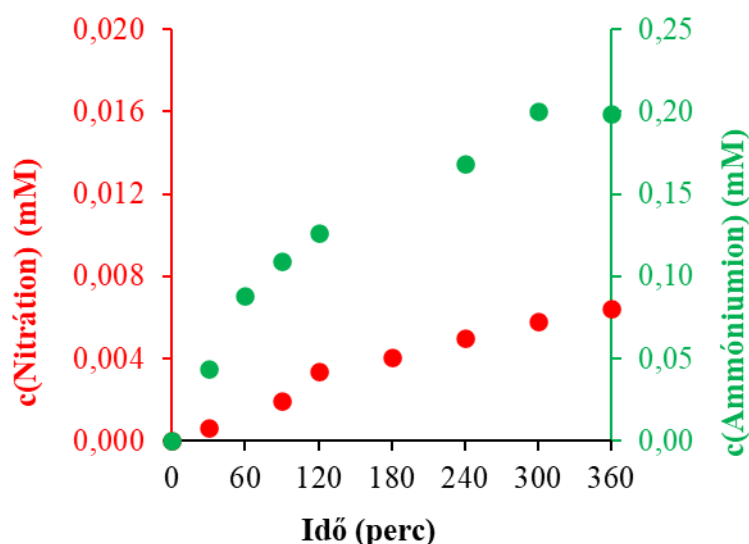
Levegővel kevertetett rendszerben a penkonazol 240 perc alatt gyakorlatilag teljesen elbomlott (5.6. ábra), míg anaerob körülmények között koncentrációja kb. 46 %-kal csökkent (5.5. ábra). A triazol gyűrű nitrogénjeiből csak kis mennyiségű nitrátion képződött (5.7/B. ábra). Milyen nitrogén-tartalmú termékek megjelenésével kell számolnunk? Elképzelhető, hogy elemi állapotú nitrogén keletkezik, s távozik a reakcióelegyből, vagy fotoredukcióval ammónia is képződhet, amely ammóniumionként lehet jelen az oldatban. Az ammónia (ammóniumion) fotokatalitikus reakciókban nitráttá oxidálódhat.

Első lépésben a feltételezésünk szerint képződő ammóniumion kimutatásával és koncentrációjának meghatározásával próbálkoztam spektrofotometriás módszerrel (4.2.8. fejezet). Az eredményeket az 5.9. ábrán mutatom be.

Anaerob körülmények közötti degradációkor minimális mennyiségű NH_3 képződött. A levegő jelenlétében végzett fotokatalitikus kísérletek során az ammónia koncentrációja kezdetben gyorsan nőtt – kezdeti képződési sebessége: $5,92 \cdot 10^{-4} \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ –, 120 perces bevilágítást követően már lassabb a növekedés. A koncentráció-idő függvény telítési jelleget mutat a bevilágítás teljes tartamát tekintve.

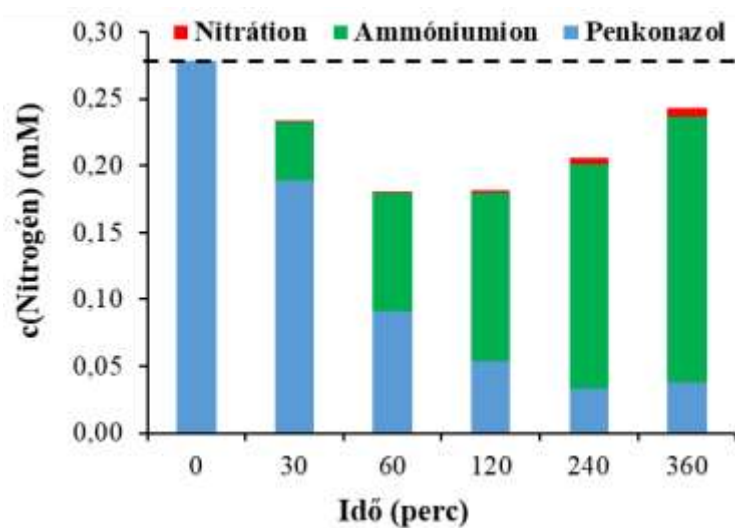


5.9. ábra: Ammóniumion koncentrációjának változása levegő és argon atmoszférában lejátszódó fotokatalízis során.



5.10. ábra: Az ammóniumion és a nitrátion koncentrációjának összehasonlítása.

Az eddigi eredmények alapján valószínűsítjük, hogy az ammónia (ammóniumion) keletkezése, majd oxidációja nitráttá, illetve nitráttá párhuzamosan lejátszódó folyamatok. A bevilágítás 5. órájában, amikor már a kiindulási vegyület koncentrációja minimális, illetve a közttermékek degradációja is előrehaladott, megnő az ammónia oxidációjának valószínűsége. A szervetlen kation mennyisége alig változik (telítési jellegű, esetleg enyhe csökkenést mutat), míg a nitrátióé nő (5.10. ábra).

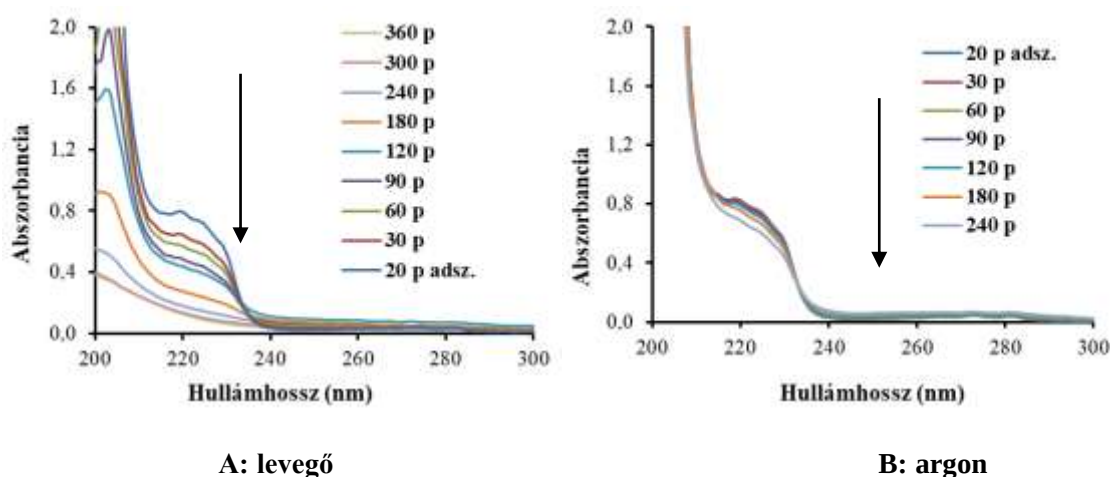


5.11. ábra: Nitrogén-mérleg a levegő jelenlétében végzett fotokatalízis során.

Az 5.11. ábra a nitrogén-mérleg alakulását mutatja a levegővel kevertetett rendszerben végrehajtott fotokatalíziskor. A 0,093 mM koncentrációjú penkonazol kiindulási oldat háromszoros mennyiségű nitrogént tartalmazott (0,279 mM). A bevilágított minták nitrogén-tartalmának kiszámításakor figyelembe vettem a penkonazol aktuális koncentrációját, illetve a meghatározott ammóniumion és nitrátion koncentrációkat. Jól látható, hogy a nitrogén-mérlegben néhány esetben jelentősebb, 30-35 %-os „hiány” is tapasztalható. Ennek egyik oka, hogy a fotokatalitikus folyamatokban keletkező nitrogéntartalmú szerves közttermékek koncentrációját nem tudjuk mérni (nem ismert a közttermékek összetétele, nincsenek megfelelő sztenderdek), másrészt a spektrofotometriás ammónia meghatározási módszer hibáját is figyelembe kell venni. Az eredmények alapján elmondható, hogy a feltételezésünk, miszerint a fotokémiai bomlás során ammónia keletkezik a penkonazolból, helyes.

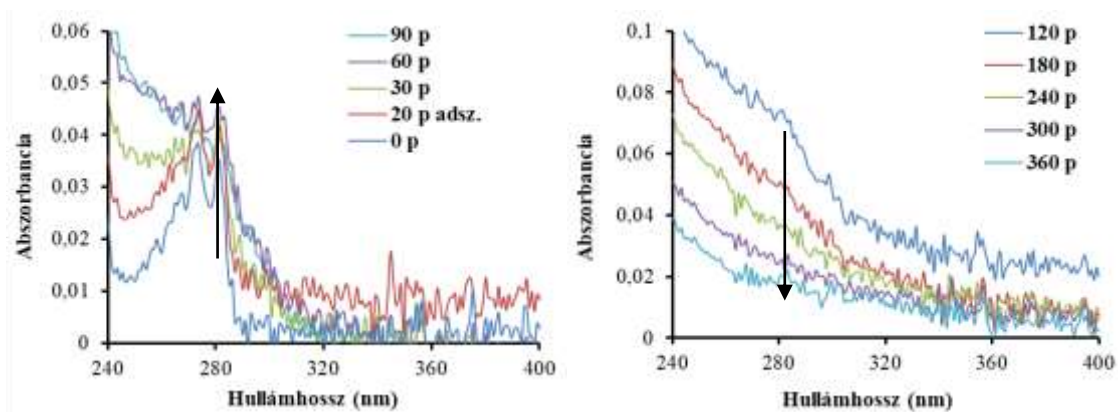
Spektrális változások

Az 5.12/A. ábrán bemutatott spektrumon jól látható, hogy az aerob körülmények között bevilágított minták fényelnyelése a 200-240 nm-es tartományban csökken. Ez a kiindulási vegyület jelentős mértékű átalakulására utal. Az is megfigyelhető, hogy a fényelnyelési görbék jellege kissé módosul, ami azt sugallja, hogy a fotokémiai és termikus reakciók során keletkező intermedierek is mutatnak fényelnyelést az adott tartományban. 240 perces besugárzást követően kicsi az abszorbancia, azaz a fényelnyelő vegyületek mennyisége csekély a reakcióelegyben. Argon atmoszférában végzett kísérletek során a bevilágított minták fényelnyelése a 200-240 nm-es tartományban csak kismértékben változik (5.12/B. ábra), például 220 nm-en 240 perc alatt 0,147-dal csökken. Ezek a színképi változások a penkonazol kismértékű átalakulására utalnak.

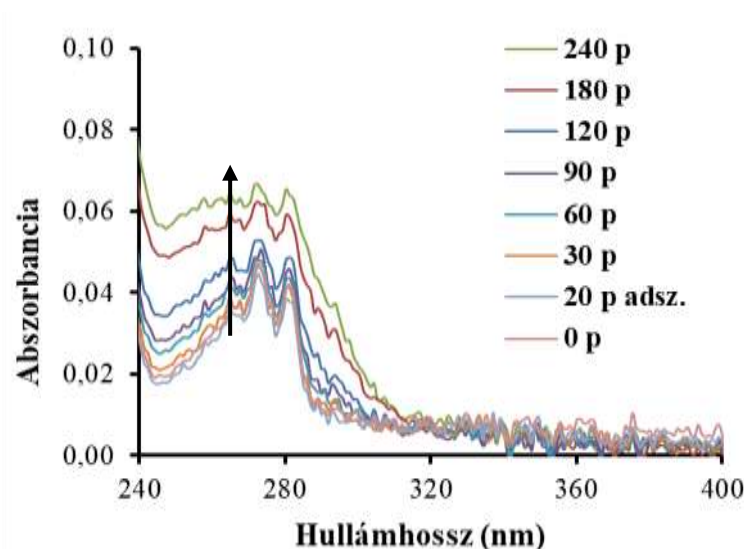


5.12. ábra: A fényelnyelés változása különböző gázzal kevertetett rendszerekben lejátszódó fotokatalízis során (optikai úthossz 1 cm).

A vegyület fényelnyelési színképében a 250-320 nm közötti tartományban, az aromás rendszerre jellemző $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenethez tartozó sáv a reakcióelegy bevilágításakor jellegzetes változást mutat (5.13/A. ábra) a levegőben végzett kísérleteknél. A fényelnyelés nő, a finom sávszerkezet fokozatosan eltűnik, 295 nm-nél új váll jelenik meg a korábbi 272 és 281 nm-es lokális maximumok mellett, majd 120 perc után csökken a fényelnyelés. Anaerob fotokatalíziskor a színképi változások kisebb mértékűek a vizsgált tartományban (250-320 nm), a fényelnyelés a 240 perces bevilágítás során végig fokozatosan nő (5.13/B. ábra).



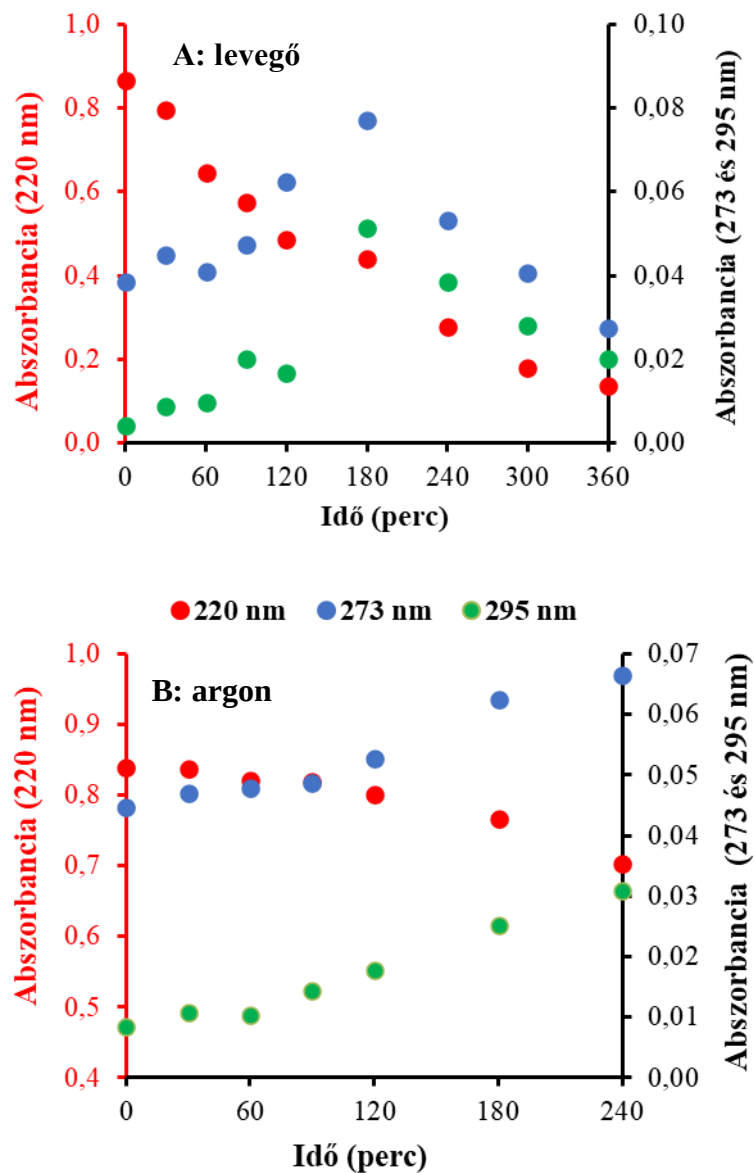
A: levegő



B: argon

5.13. ábra: A fényelnyelés változása a 250-320 nm-es tartományban (optikai úthossz 1 cm).

A modellvegyülethez tartozó sávoknál (220 nm és 273 nm) és a fotokatalízis során képződő köztitermékekre jellemző „új vállnál” (295 nm) a fényelnyelési értékeket a különböző kísérleti körülmények között az 5.14. ábrán hasonlítottam össze. Az aromás gyűrűre jellemző tartományban tapasztalt abszorbancia-növekedés oka, hogy a keletkező köztitermékek – vélhetően „hidroxi-aromás vegyületek” – fényelnyelése intenzívebb, mint a kiindulási vegyületé. Koncentrációjuk, azaz fényelnyelésük növekedése kompenzálja az eredeti sáv csökkenését. A 290 nm körül mérhető abszorbancia-növekedés valószínűleg hidroxipenkonazol köztitermékek képződésére utal. Mindezek alapján azt mondhatjuk, hogy a hidroxileződött intermedierek argon atmoszférában lassabban keletkeznek, s csak felhalmozódnak (5.14/B. ábra), míg levegővel telített reakcióelegyekben gyorsan képződnek és el is bomlanak (5.14/A. ábra).



5.14. ábra: Fényelnyelés változása a jellemző hullámhosszakon különböző kísérleti körülmények között.

Mi alapján feltételezzük, hogy a színképi változások az aromás gyűrű hidroxileződésére utalnak? Kutatócsoportunk tagjai korábban részletesen vizsgálták a fenilalanin [41] és a benzolszulfonsav [47] fotokatalitikus degradációját, mindegyik esetben hasonló színképi változásokat figyeltek meg. A képződő intermedierek azonosítását megkönnyítette, hogy a hidroxí-származékok (4-hidroxí-fenilalanin (tirozin) és 4-hidroxí-bezolszulfonsav) kereskedelemben kaphatók. Fényelnyelési színképüket felvéve, majd kiszámolva a moláris fényelnyelési együtthatókat, mindkét esetben igaznak bizonyult, hogy a

hidroxileződött vegyületek moláris fényelnyelési együtthatója jelentősen nagyobb, mint a kiindulási vegyületé [41, 47].

Köztitermékek

A bemutatott színekpi változások, a szerves ionok képződése, az oldat pH változása különböző szerves köztitermékek képződését és bomlását sugallja.

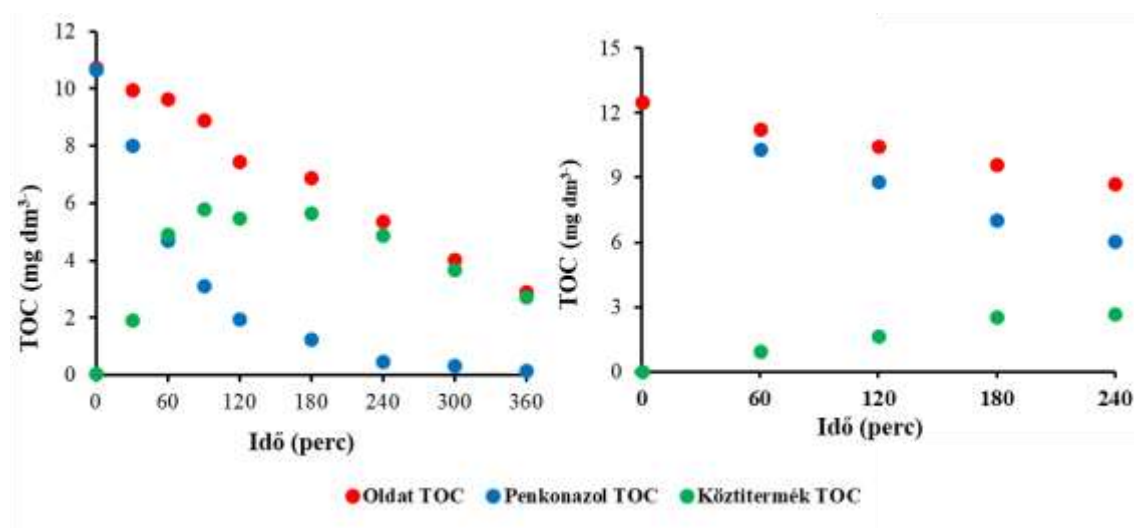
A modellvegyület aktuális koncentrációjából kiszámoltam a penkonazolhoz tartozó TOC értéket, melyet kivontam az oldat teljes szerves széntartalmából, így megkaptam a köztitermékek TOC értékét, melyet ábrázoltam a bevilágítási idő függvényében. Az 5.15. ábrán jól látható, hogy a vegyület mineralizációja argon atmoszférában lassabb, mint levegővel telített rendszerekben. Az utóbbi esetben a kiindulási komponens TOC tartalma már a 240. percnél gyakorlatilag elérte a kimutathatósági határt.

Az oldat TOC-csökkenési sebességei:

argon atmoszférában: $0,0158 \text{ mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$,

levegő atmoszférában: $0,0224 \text{ mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$.

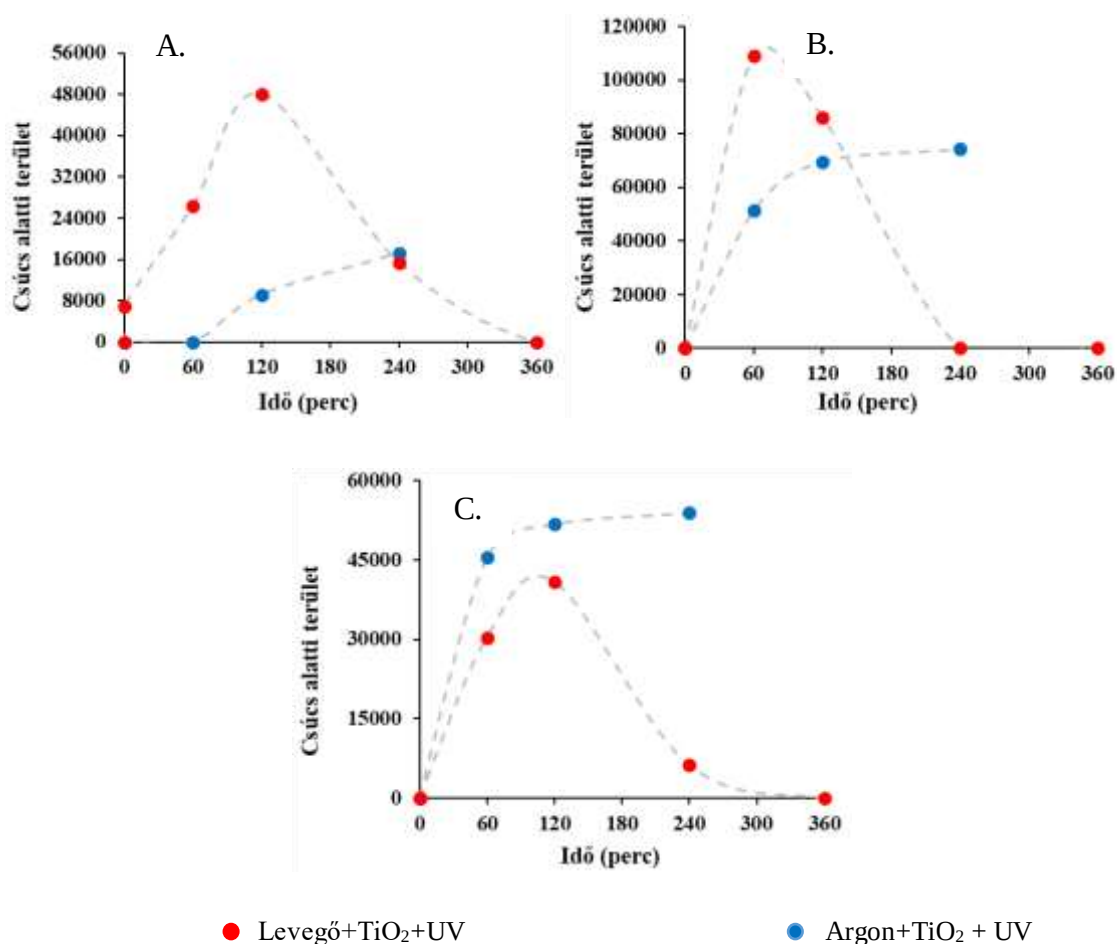
A 4 órás bevilágítás alatt a szén-tartalmú köztitermékek argon atmoszférában csak képződnek, míg levegő jelenlétében már 120-180 perc után csökken mennyiségük, azaz gyorsan degradálódnak.



5.15. ábra: Szén-tartalmú köztitermékek koncentráció változása az idő függvényében.

Köztitermékek azonosítása

A penkonazol aktuális koncentrációját HPLC analízissel határoztam meg, a besugárzott minták kromatogramjain a kiindulási anyagra jellemző 9,3 perces retenciós idejű (t_R) csúcs mellett (HPLC-1), újabb csúcsok megjelenését is tapasztaltam. Az ismeretlen vegyületek sztenderdként nem álltak rendelkezésünkre, így kalibrációs görbe készítése nem volt lehetséges. Ennek hiányában a csúcs alatti területből a pontos koncentráció nem számítható ki, de nagysága arányos a kérdéses komponens mennyiségével. A különböző gázokkal (argon/levegő) kevertetett fotokatalitikus rendszerek mintáiban megjelenő köztitermékek közül néhány mennyiségének időbeni alakulását mutatom be dolgozatomban ezen fejezetében.

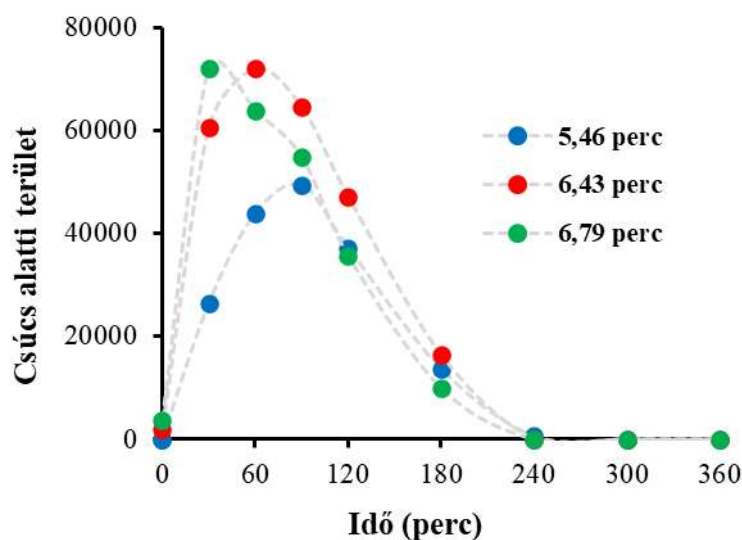


5.16. ábra: 6,46 perc (A) 7,33 perc (B), 8,17 perc (C) retenciós idejű köztitermékek összehasonlítása argon és levegő atmoszférában lejátszódó fotokatalízis során (HPLC-1).

Az argon atmoszférában végrehajtott fotokatalízis során a kiindulási komponens koncentrációja kis mértékben csökkent (5.5. ábra), csekély mennyiségű szén-tartalmú szerves vegyület keletkezett (5.15. ábra). Ezen eredményekkel összhangban a

kromatogramokon is csupán néhány köztitermék ($t_R = 6,46$ perc, $7,33$ perc, $8,17$ perc) jelent meg, kis csúcs alatti területtel (5.16. ábra). Az intermedierek mennyisége a bevilágítás 240 perce alatt fokozatosan nőtt, a felhalmozódás sebessége nagyobb volt, mint az esetleges bomlásé. Levegő jelenlétében megvalósuló folyamatok során a hasonló retenciós idejű komponensek nagyobb mennyiségben keletkeztek, illetve nemcsak képződtek, hanem gyorsan bomlottak is (5.16. ábra).

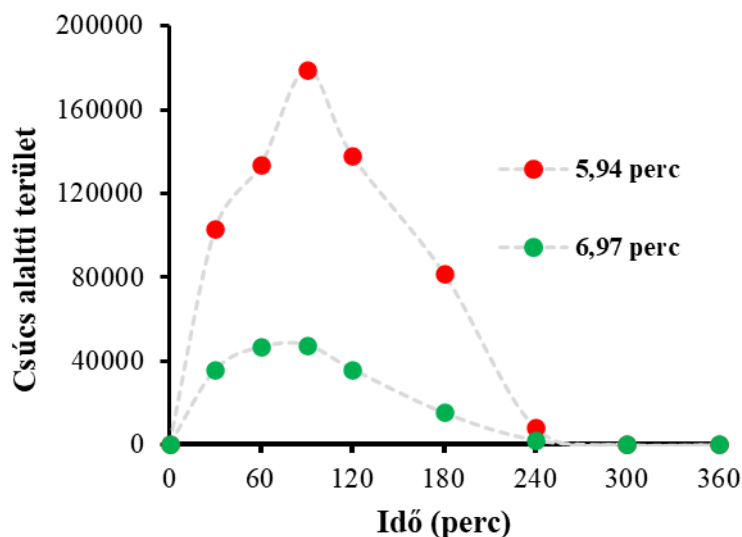
A köztitermékek azonosításához a levegő atmoszférás fotokatalízis mintáit használtuk fel. A méréseket az Analitikai kutatócsoport segítségével végeztük el a HPLC-2 készülékkel, melyhez tömegspektrométer csatlakozott, a penkonazolra jellemző csúcs retenciós ideje $8,3$ perc (tömegspektruma a 2. melléklet a. ábráján látható). A kromatogramokon $5,46$ (HPLC-1: $6,46$); $6,43$ (HPLC-1: $7,33$); $6,79$ (HPLC-1: $8,17$) perces retenciós időknél megjelenő vegyületek m/z értéke $301,18$ (pozitív üzemmódban), így molekulatömegük 300 g mol^{-1} , ha $z = 1$ (5.17. ábra, tömegspektrumuk a 2. melléklet b-d. ábráin látható).



5.17. ábra: $301,18 \text{ } m/z$ értékkel rendelkező köztitermékek csúcs alatti területei az idő függvényében (keringetett gáz: levegő, HPLC-2).

A 3 köztitermék ($m/z = 301,18$) szerkezeti izomerjei egymásnak, melyek a penkonazolból (moláris tömege 284 g mol^{-1}) hidroxileződés útján keletkeztek. Az is megállapítható, hogy levegő jelenlétében gyorsan tovább alakuló intermedierek, 240 perc után már nem mutathatók ki a reakcióelegyben. A vegyület tovább hidroxileződhet – dihidroxi-penkonazol intermediereket is azonosítottunk kismennyiségben, tömegspektrumuk a 2. melléklet e-f. ábráin látható –, vagy leszakadhat a molekuláról egy klór, de akár a triazol

gyűrű is degradálódhat. A retenciós idő a molekulához kapcsolódó funkciós csoportok elhelyezkedésétől függ, minél polárisabb a vegyület, retenciós ideje annál nagyobb. Mindezeket figyelembe véve megállapítható, hogy a polárisabb hidroxipenkonazolok képződése kedvezményezett ($t_R = 6,43$ perc (7,33-HPLC-1), $t_R = 6,79$ perc (8,17-HPLC-1)) (5.17. ábra). Ez érvényes az argon jelenlétében elvégzett fotokatalízis során lejátszódó folyamatokra (5.16/B és 5.16/C. ábra) is.

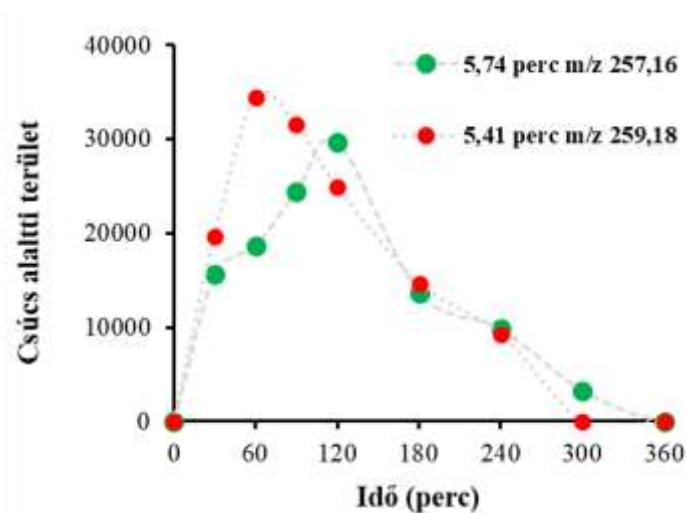


5.18. ábra: 299,18 m/z értékű köztitermékek csúcs alatti területei az idő függvényében (keringetett gáz: levegő, HPLC-2).

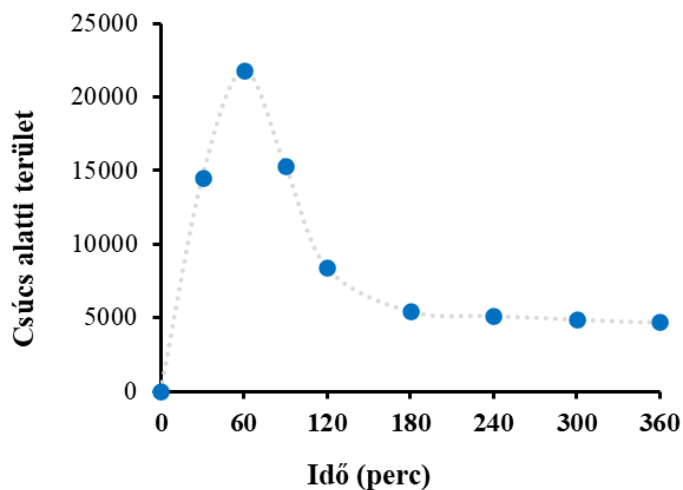
A minták elemzését tovább folytatva egyéb intermedierek megjelenését is detektáltuk (5.18. ábra). A 299,18 m/z értékkel rendelkező köztitermékek (moláris tömeg 298 g mol⁻¹, tömegspektrumuk a 2. melléklet g-h. ábráin látható) szintén szerkezeti izomerei egymásnak, viszont ebben az esetben a polárisabb forma kisebb mennyiségben képződött (5.18. ábra). A vegyületek az előbbi, hidroxileződött származékok (moláris tömeg 300 g mol⁻¹) egy telítetlen kötést tartalmazó változatai is lehetnek, pontos szerkezetüket nem tudtuk meghatározni. Ilyen komponenseket az argonos mintákban nem találtunk.

A HPLC kromatogramokon (HPLC-2) megjelenő egyéb köztitermékek közül az 5,74 perces – $m/z = 257,16$, moláris tömege 256 g mol⁻¹, tömegspektruma a 2. melléklet i. ábráján látható – és az 5,41 perces ($m/z = 259,18$, moláris tömege 258 g mol⁻¹) retenciós idejűekhez tartozott viszonylag nagyobb csúcs alatti terület (5.19. ábra). Mindkettő gyorsan tovább alakuló komponensnek tekinthető. Intenzitásuk maximumát a 60. percen

($t_R = 5,41$ perc), illetve a 120. percben ($t_R = 5,74$ perc) érik el, a bevilágítás további szakaszában mennyiségük csökken. A kutatás jelenlegi szakaszában az összetételüket még nem sikerült megállapítani.

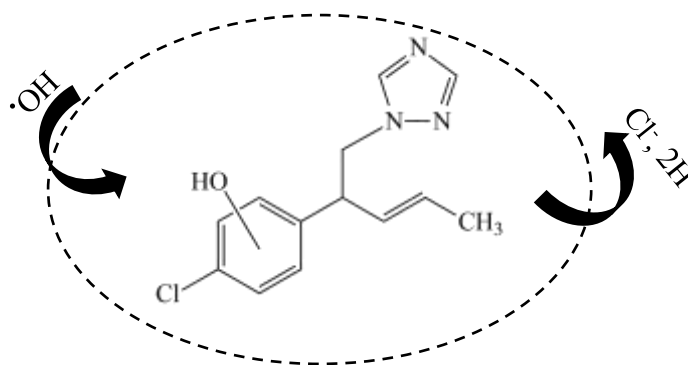


5.19. ábra: Köztitermékek mennyiségének időbeni alakulása (keringetett gáz: levegő, HPLC-2).



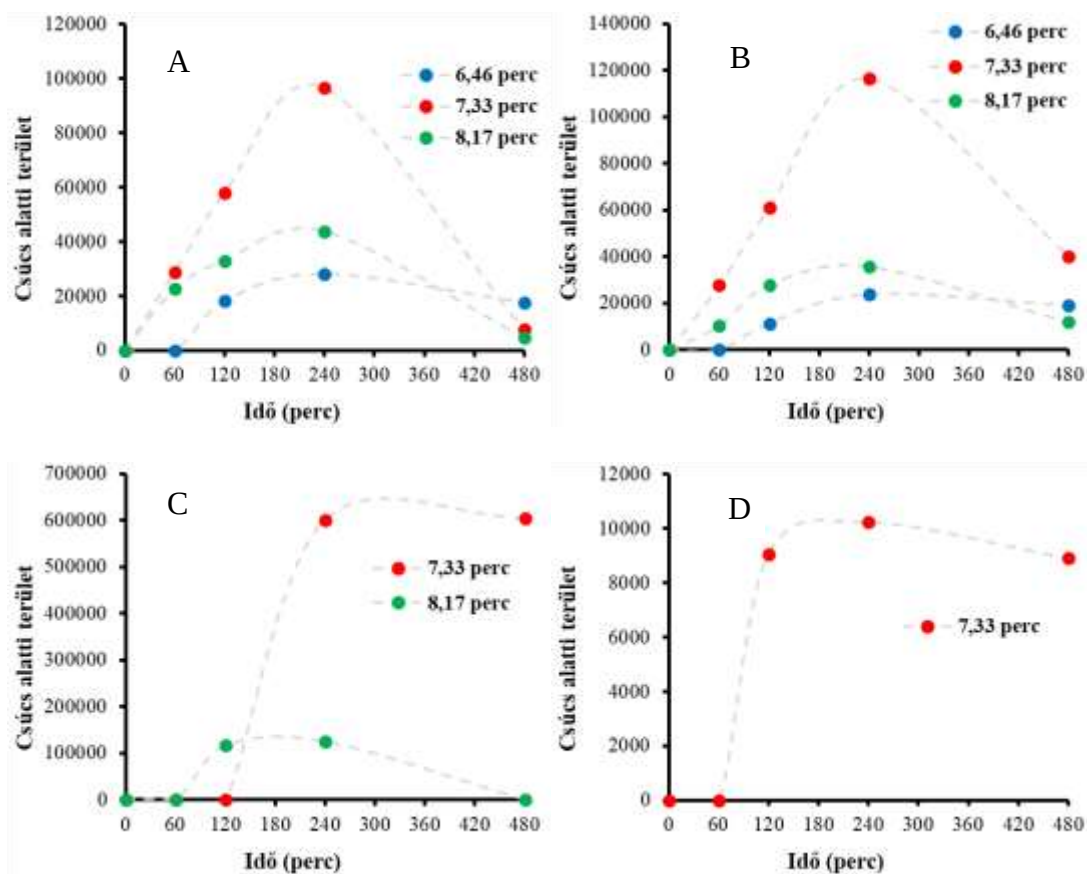
5.20. ábra: $t_R = 5,09$ perc, 265,34 m/z értékkel rendelkező degradációs termék mennyiségének időbeni alakulása (keringetett gáz: levegő, HPLC-2).

Az 5.20. ábrán bemutatott $m/z = 265,3$ köztiterméket – moláris tömege 264 g mol⁻¹, tömegspektruma a 2. melléklet j. ábráján látható – *Voigt és munkatársai* is azonosították [34], és javaslatot tettek a szerkezetére. A degradáció folyamán a penkonazol elveszíti egy klórját, majd a vegyület hidroxileződik és dehidrogéneződik (5.21. ábra).



5.21. ábra: Penkonazol átalakulása.

Az intermedier képződését a korábbi eredményeink is alátámasztják, hiszen igazoltuk a kloridionok jelenlétét a modellvegyület levegővel kevertetett rendszerben történő fotokatalitikus bontásakor. Argon atmoszférában csak kismértékű hidroxileződést tapasztaltunk, klórt vesztített intermedier jelenlétét nem tudtuk kimutatni.



5.22. ábra: A hidroxileződött közttermékek intenzitásának változása (HPLC-1).

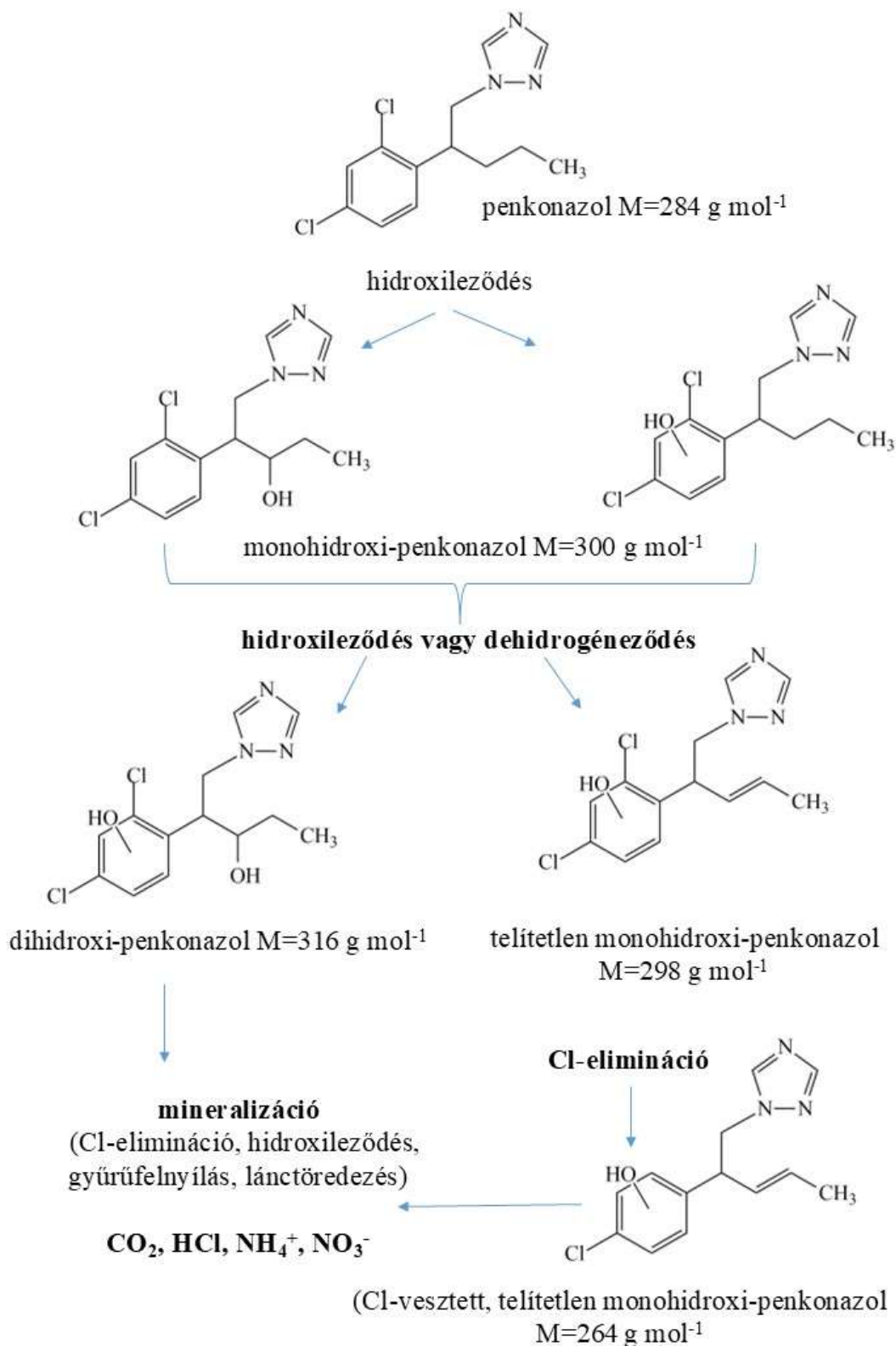
(A – 190 nm); (B – 205 nm); (C – 220 nm) (D – 273 nm).

A hidroxileződés végbe mehet a benzol gyűrű valamely sp^2 szénatomján, de valamely sp^3 szénatomon is megtörténhet, ennek meghatározása, bizonyítása nem egyszerű feladat. A vegyület hidroxileződése és a gyűrűk felnyílása a bonyolult fotokémiai és termikus reakciók következtében többféle úton is lejátszódhat.

A kutatócsoport rendelkezésére álló készülék (HPLC-1) diódasoros UV-Vis detektorának köszönhetően különböző hullámhosszakon (a penkonazolra jellemző sávoknál) is rögzíteni tudtuk a változásokat a bevilágított mintákban. A korábbiakban sikeresen azonosított hidroxí-vegyületekre ($m/z = 301,18 - 6,46$; $7,33$; és $8,17$ perc) meghatározott intenzitás értékeket (csúcs alatti területeket) az 5.22. ábrán hasonlítottam össze.

Jól látható, hogy 190 és 205 nm-en mindhárom vegyület detektálható. Intenzitás értékük gyorsan nő, majd csökken, azaz gyorsan tovább is alakuló vegyületek. 220 nm-en történő detektáláskor már csak két köztitermék jelenik meg, míg 273 nm-nél, az aromás gyűrűre jellemző fényelnyelési sávnál kimutatható mennyiségben csak a $7,33$ perces retenció idejű izomer intenzitásának változása rögzíthető. Ez azt jelenti, hogy ez az izomer biztosan az aromás gyűrűn hidroxileződött. A további két vegyületről ($6,46$ perc; $8,17$ perc) hasonló kijelentés a kutatás jelenlegi szakaszában biztonsággal nem tehető.

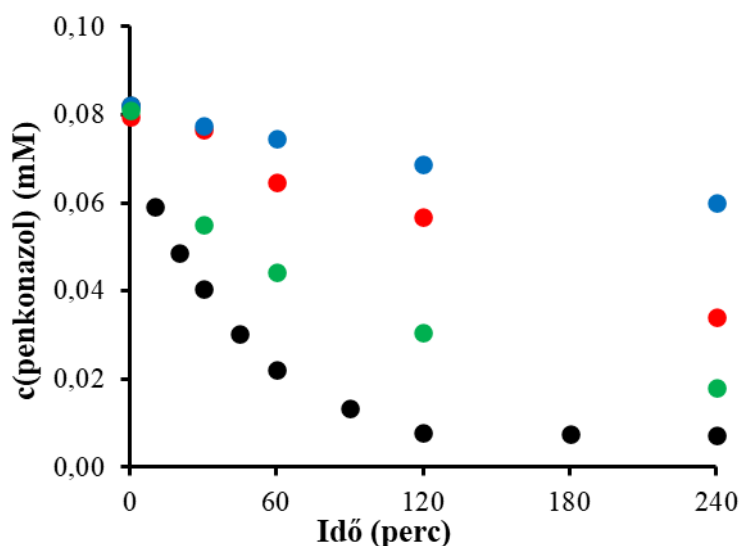
A folyadékkromatográfiás elemzések eredményeit figyelembe véve az 5.1. sémán tüntettem fel a penkonazol fotokatalitikus bomlásának főbb lépéseit és a jelentősebb köztitermékeket.



5.1. séma: Javasolt reakcióút a penkonazol heterogén fotokatalitikus bontásakor lejátszódó folyamatokra.

5.2. Az ózonizáció és a heterogén fotokatalízis kombinációja

Kutatómunkám következő szakaszában tanulmányoztam a két nagyhatékonyságú oxidációs eljárás – a heterogén fotokatalízis és az ózonizáció – kombinált alkalmazását. Az előkísérletek során megvizsgáltam, hogy az ózon különböző körülmények között (bevilágítás nélkül, illetve UV fénnel együttesen) hogyan reagál a modellvegyülettel. A fungicid koncentrációja az ózonos kezelés esetén 240 perc alatt kb. 12 %-kal csökkent, kezdeti bomlási sebessége $9,17 \cdot 10^{-5} \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ volt (5.23. ábra).



5.23. ábra: A penkonazol koncentrációjának változása különböző kísérleti körülmények között.

● O₃/levegő ● O₃/levegő + UV ● levegő + TiO₂ + UV ● O₃/levegő + TiO₂ + UV

Az ózon vagy a vizes közegben belőle keletkező aktív gyökök reagáltak a kiindulási vegyülettel. UV fénnel megvilágítva az ózonos levegővel kevertetett reakcióelegyben 240 perc alatt a szennyezőanyag mennyisége 25 %-kal csökkent (5.23. ábra), kezdeti bomlási sebessége $1,91 \cdot 10^{-4} \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ -nek adódott. Valószínűleg az UV fény megnövelte az O₃ bomlási sebességét, megnőtt a különböző aktív gyökök mennyisége, így megnövekedett a kiindulási vegyület bomlási sebessége is. Ha a katalizátort tartalmazó szuszpenzió kevertetésére használt levegőt átvezettük az ózongenerátoron, azaz a gázelegy ózont is tartalmazott, akkor jelentősen megnőtt a penkonazol bomlási sebessége (5. 23. ábra):

levegő + TiO₂ + UV: $7,68 \cdot 10^{-4} \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$,

O₃/levegő + TiO₂ + UV: $1,23 \cdot 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$.

A fungicid mennyisége a reakcióelegyben már kétórás bevilágítás után elérte a kimutathatósági határt az alkalmazott HPLC analízis során.

Az eredmények értékelésekor arra is kíváncsiak voltunk, hogy a két módszer együttes alkalmazásakor fellép-e szinergikus hatás, azaz az egyedi hatékonyságuk összege hogyan viszonyul a kombinált eljárás hatékonyságához?

Az ózonos fotolízisre ($1,91 \cdot 10^{-4} \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$) és a heterogén fotokatalízis kísérletre meghatározott $7,68 \cdot 10^{-4} \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ kezdeti bomlási sebességek összege $9,59 \cdot 10^{-4} \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$. Értéke kisebb, mint a kombinált eljárásakor kapott eredmény ($1,23 \cdot 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$), azaz az általunk alkalmazott kísérleti körülmények között a két módszer kombinációjakor kismértékű szinergikus hatás lép fel (5.1. táblázat).

5.1. táblázat: Az ózonnal kevertetett rendszerekben tapasztalt kezdeti bomlási sebességek.

Kezdeti bomlási sebességek	[mmol dm ⁻³ min ⁻¹]
O ₃ /levegő	$9,17 \cdot 10^{-5}$
O ₃ /levegő + UV	$1,91 \cdot 10^{-4}$
levegő + TiO ₂ + UV	$7,68 \cdot 10^{-4}$
O ₃ /levegő + TiO ₂ + UV	$1,23 \cdot 10^{-3}$
Összesített hatás	$9,59 \cdot 10^{-4}$



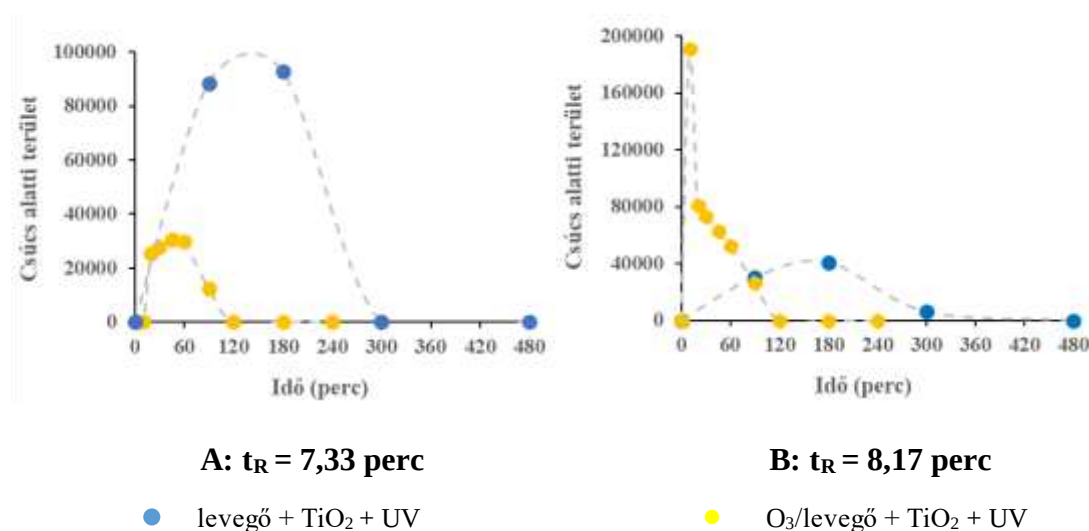
Katalizátort nem tartalmazó reakcióelegyekben a szerves széntartalom nem változott, mineralizáció nem történt. TiO₂-tartalmú szuszpenziókban gyorsan csökkent a TOC értéke.

5.2. táblázat: Köztitermékek megjelenése különböző körülmények között.

Retenció idő (perc)	O ₃ /levegő	O ₃ /levegő+UV	levegő+TiO ₂ +UV	O ₃ /levegő+TiO ₂ +UV
6,46	✗	✗	✓	✓
6,57	✗	✗	✓	✓
6,97	✗	✗	✓	✓
7,09	✗	✗	✓	✓
7,14	✗	✓	✗	✗
7,27	✗	✓	✓	✓
7,33	✗	✗	✓	✓
7,53	✗	✓	✗	✓
7,95	✗	✓	✓	✓
8,17	✗	✓	✓	✓

A minták folyadékkromatográfiás elemzésekor (HPLC-1) számos köztiterméket mutattunk ki. Az 5.2. táblázatban tüntettem fel, hogy az adott retenciós idővel jellemezhető vegyület milyen kísérleti körülmények között keletkezett a penkonazol degradációja során.

A köztitermékek közül a korábban hidroxipenkonazolként azonosított két izomer (7,33 perc, 8,17 perc (HPLC-1)) mennyiségének időbeni változását a titán-dioxidot tartalmazó szuszpenziókban az 5.24. ábrán hasonlítottam össze.



5.24. ábra: A hidroxileződött köztitermékek koncentrációjának változása különböző kísérleti körülmények között.

Mindkét hidroxiszármazék gyorsan képződött, majd degradálódott is, gyakorlatilag 2 óra alatt az ózon-tartalmú szuszpenziókban koncentrációjuk a kimutathatósági határ alá csökkent (5.24. ábra).

Ez az eredmény is azt valószínűsíti, hogy a két eljárás kombinációjakor, nemcsak a hidroxilgyök képződési sebessége nő meg, hanem az ózon általi hatékony elektronbefogás következtében olyan oxigén-tartalmú aktív gyökök képződnek, melyek kiemelkedő jelentőségűek a mineralizáció folyamatában. Az argon atmoszférában végzett kísérletek bizonyították, hogy a hidroxilgyök támadása az aromásgyűrűn nem eredményezi annak felnyílását (hidroxiszármazékok felhalmozódtak). A gyűrűfelnyílás kulcsfontosságú lépése a hidroxileződött származékok és az oxigén-tartalmú, aktív részecskék ($\cdot\text{O}_2^-/\text{HO}_2\cdot$ és/vagy $\text{O}_2(^1\Delta\text{g})$) reakciója [41].

5.3. TOPAS 100 EC permetszer degradációja

5.3.1. Fotolízis

A penkonazol mint hatóanyag széles körben kutatott vegyület, viszont mindennapi használatban lévő növényvédőszer formájában már lényegesen kevesebb információ található fotokémiai viselkedéséről.

A fotokémiai stabilitás vizsgálatok az eredmények alapján megállapítottam, hogy UV és látható fényben a penkonazol nem bomlik (5.1. ábra). A TOPAS 100 EC permetszer hígított (permetezéskor használatos koncentrációjú) oldatának Vis és UV fénnel történő 4 órás bevilágításakor hasonló eredményt kaptam, a minták fényelnyelése nem változott, HPLC analízis során a penkonazol mennyisége állandó értéket mutatott. A növényvédőszer fény hatására nem degradálódott. A kísérletek elvégzésekor érdekes jelenséget tapasztaltam, az oldat kevertetésekor és levegő áramoltatáskor erőteljesen habzott, ugyanis a gombaölőszer nagy mennyiségű felületaktív anyagot, kalcium-dodecilbenzén-szulfonátot tartalmaz (2.1. táblázat).

5.3.2. Heterogén fotokatalízis

A penkonazol felületi megkötődésének vizsgálatok a kísérleti eredmények alapján megállapítottam: kb. 20 perc szükséges az adszorpciós-deszorpciós egyensúly kialakulásához, s ez idő alatt a vegyület 20 %-a adszorbeálódott a katalizátor felületén (5.2. ábra). A permetszer vizes oldatában a szerves széntartalom 576 mg dm^{-3} -ről 448 mg dm^{-3} -re csökkent 20 perc alatt, azaz kb. 22 %-os a felületi megkötődés mértéke (TOC-tartalom tekintetében).

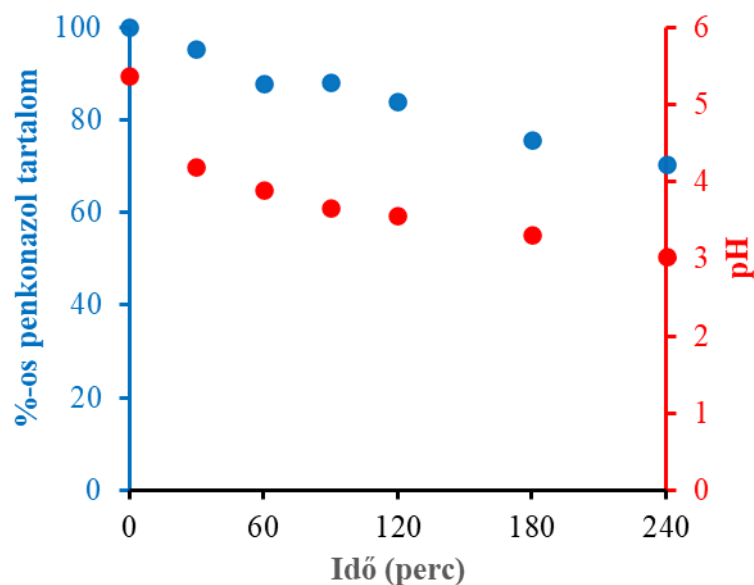
Vis Fotokatalízis

Látható fénnel gerjesztve a TiO_2 katalizátort tartalmazó szuszpenziót, a bevilágított minták fényelnyelése, a reakcióelegy szerves széntartalma, illetve KOI értéke sem változott, azaz a permetszer látható fényre nem érzékeny.

5.3.3. UV Fotokatalízis

UV fénnel megvilágítva a TOPAS 100 EC hígított oldatát, a penkonazol mennyisége gyorsan csökkent (5.25. ábra), 4 óra alatt kb. 30 %-a bomlott el. Ezzel párhuzamosan a folyadékfázis pH-ja is jelentős mértékben változott, a kiindulási 5,37-es értékről 3,0-as értékre. A savasodás mértéke a bevilágítás kezdeti szakaszában gyors – 60 perc alatt

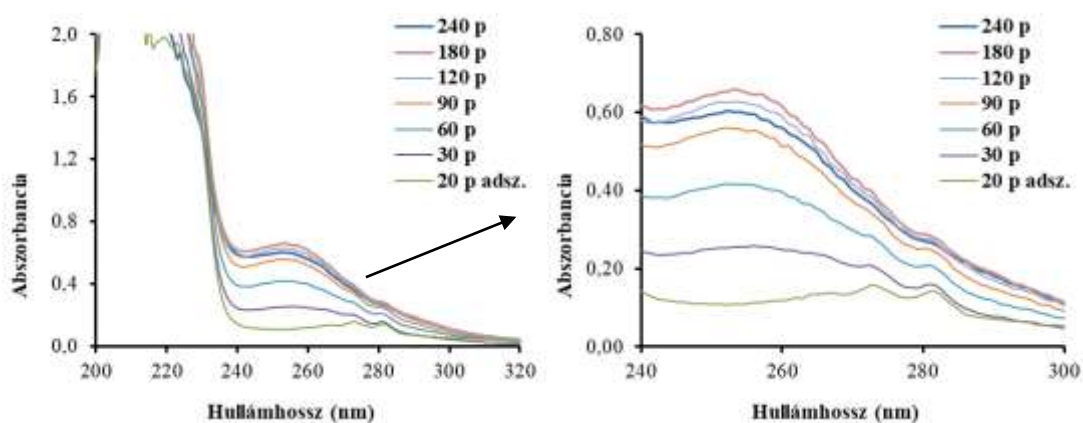
$\Delta pH = 1,54$ –, majd tovább folytatva a kísérletet csökkent a változás mértéke: 3 óra alatt $\Delta pH = 0,83$.



5.25. ábra: A növényvédőszer oldat penkonazol tartalmának csökkenése az idő függvényében.
 $c_0(\text{penkonazol}) = 200 \text{ mg dm}^{-3}$

A permetszer oldatának KOI értéke a heterogén fotokatalízis során (4 óra alatt) 1696 mg dm^{-3} -ről (az adszorpció után) 1510 mg dm^{-3} -re csökkent, miközben a szerves széntartalom alig változott. Ez azt jelenti, hogy a kiindulási komponensek ugyan átalakultak, de mineralizáció nem történt.

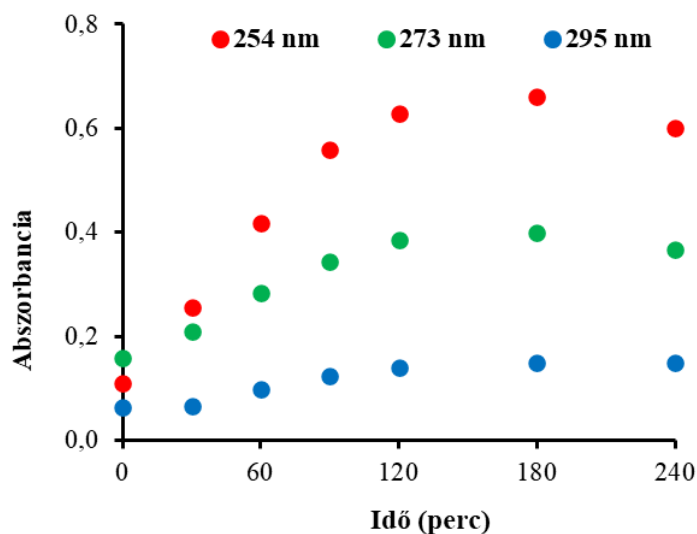
Spektrális változások



5.26. ábra: Fényelnyelési színek alakulása az UV fotokatalízis során.

Az UV fénnel történő fotokatalízis alatt a bevilágított minták fényelnyelése a 240-320 nm tartományban kezdetben fokozatosan nőtt (5.26. ábra), 254 nm-es hullámhossz maximummal új sáv alakult ki. Három óra után csökkent a fényelnyelés

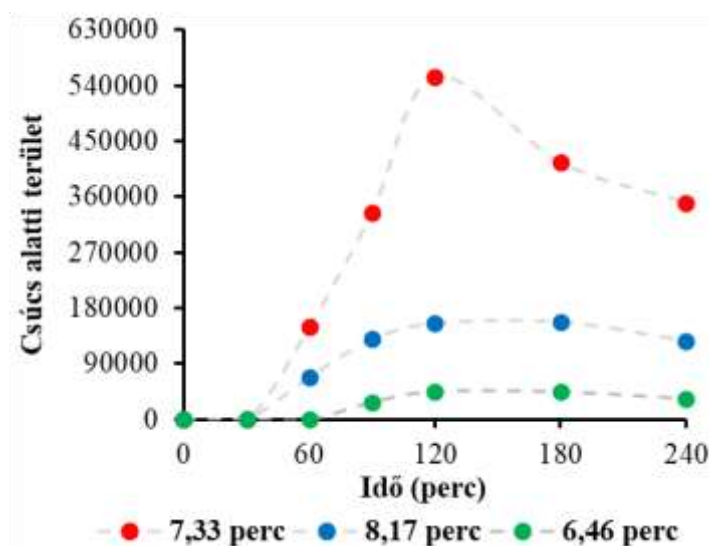
mértéke (5.27. ábra). A tapasztalt változások (273 nm és 295 nm) a korábbiakban látottak alapján a benzol gyűrű hidroxileződését sugallják. Az új sáv (254 nm) megjelenése a különböző adalék anyagok átalakulásával magyarázható.



5.27. ábra: Spektrális változások a jellemző hullámhosszakon (levegő+TiO₂+UV).

Képződött köztitermékek

A HPLC-1 készülékkel végeztem el a minták folyadékkromatográfiás vizsgálatát, a penkonazol retenciós ideje 9,3 perc-nek adódott. A korábbi eredményeket figyelembe véve (5.2.4. fejezet) a permetszer oldatának bevilágított mintáiban sikeresen azonosítottam 3 hidroxipenkonazol vegyületet (t_R = 6,46 perc, 7,33 perc, 8,17 perc) (5.28. ábra).



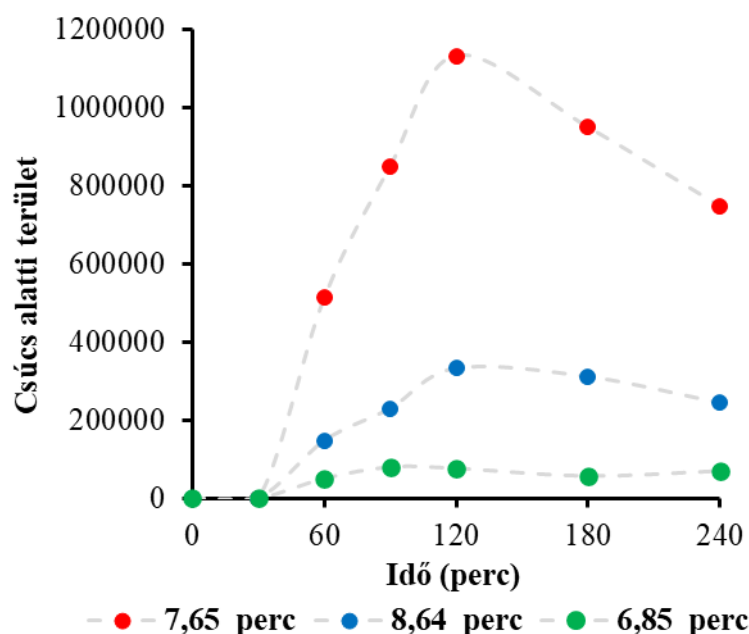
5.28. ábra: A 301 m/z értékű köztitermékek mennyiségének időbeli változása.

A bevilágítás 120 percéig fokozatosan nőtt mindhárom izomer mennyisége, majd ezt követően már bomlásuk a meghatározó, így koncentrációjuk csökkent.

A növényvédőszer oldata a penkonazonon kívül számos más szerves vegyületet is tartalmaz, amelyek szintén reakcióba léphetnek a fotokatalízis során keletkező aktív részecskékkel. A fényelnyelési színeképekben megjelenő új sáv már sugallta ezen vegyületek reakcióját, a hatóanyag vizsgálatánál ehhez hasonló változást nem tapasztaltunk.

A kromatogramok elemzésekor a már említett hidroxi-köztitermékeken kívül 9 további új intermediert találtam, retenciós idejük 5-9 perc közé esett. A számos vegyület közül azt a 3-at választottam ki, amelyek nagy csúcs alatti területtel rendelkeztek (5.29. ábra). 120 percig mennyiségük fokozatosan nőtt, majd ezután már csökkent. Ez azt jelenti, hogy a kísérlet ezen szakaszában bomlási sebességük nagyobb, mint a keletkezési sebességük.

A forgalmazott növényvédőszer a TOPAS 100 EC fotokatalitikus vizsgálatokor kapott eredményeket összegezve megállapítható, hogy a napsugárzás UV tartománya általi besugárzás hatására különböző vegyületek keletkezésével kell számolnunk a természetben is.



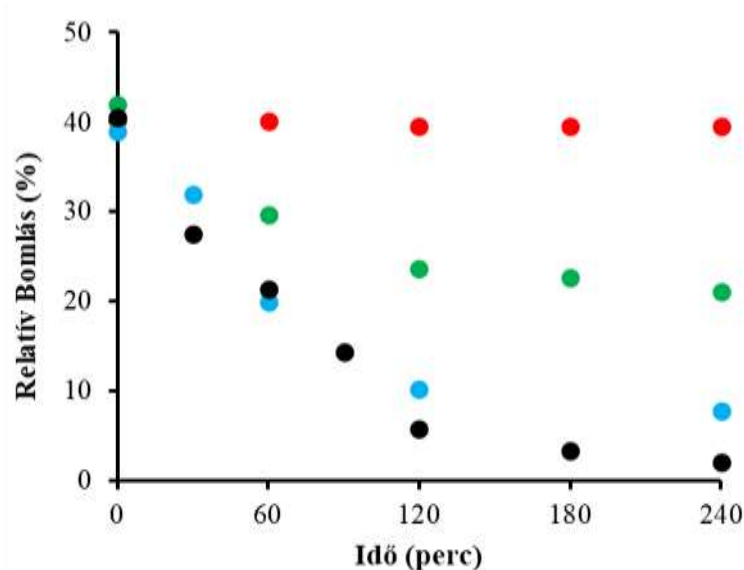
5.29. ábra: Néhány köztitermék mennyiségének alakulása a TOPAS 100 EC fotokatalízisekor.

5.4. Ökotoxicitási eredmények

Penkonazol

Ha valamilyen kezelést alkalmazunk szennyező anyagok eltávolítása, megsemmisítése céljából, fontos megvizsgálni a bomlástermékek környezetre gyakorolt hatását [48, 49]. Munkám során a 4.2.9. fejezetben leírtaknak megfelelően végeztem el a különböző kísérleti körülmények között bevilágított minták toxicitásának meghatározását. Az alkalmazott módszerrel, arra kapunk választ, hogy az adott minta milyen mértékben gátolja a *Vibrio fischeri* mélytengeri baktériumok biológiai aktivitását 30 perces érintkeztetés alatt. A mért lumineszcencia értékekből meghatározható a relatív bomlás (4.4. egyenlet), az eredményeket az 5.30. ábrán mutatom be.

UV fénnel megvilágítva a permetszer oldatát nem történt degradáció, a vegyület koncentrációja nem változott (5.1. ábra), ennek megfelelően a minták toxicitása sem csökkent (5.30. ábra). Heterogén fotokatalitikus kísérletek során a fungicid koncentrációja az alkalmazott gáztól függően változott (5.5. ábra, 5.6. ábra), miközben köztitermékek keletkeztek. A bevilágított minták toxicitása minden esetben fokozatosan csökkent. Ez azzal magyarázható, hogy egyrészt csökkent a kiindulási, toxikus komponens koncentrációja, másrészt a keletkezett intermedierek nem voltak toxikusak, nem gátolták a baktériumok életképességét.



5.30. ábra: A különböző körülmények között kezelt minták toxicitásának változása.

● UV ● Argon + TiO₂ + UV ●levegő + TiO₂ + UV ●O₃/levegő + TiO₂ + UV

TOPAS 100 EC

A TOPAS 100 EC permetezéskor alkalmazott koncentrációjú oldata, a kísérletek kiindulási oldata nagy toxicitású, a baktériumok relatív bomlási százaléka 75-80 közötti volt. Ezt a magas értéket okozhatják a különböző adalékanyagok is, illetve azt is figyelembe kell venni, hogy a permetszer oldatában nagy a penkonazol koncentrációja. UV és Vis fotolízis során a permetszerkomponenseinek mennyisége nem változott, ennek megfelelően a minták toxicitása sem.

Ha a katalizátort tartalmazó szuszpenziót Vis LED-del világítottuk be, a növényvédőszer oldatában átalakulást, bomlást nem tapasztaltunk, a minták toxicitása nem változott.

UV fotokatalízissel mind a penkonazol mennyisége, mind az adalékanyagok koncentrációja csökkent a bevilágítás alatt a TOPAS 100 EC oldatában. A teszt baktériumok relatív bomlása 75 %-ról 85 %-ra nőtt 4 órás besugárzás során. Valószínűsíthető, hogy az adalékanyagokból képződő különböző intermedierek okozhatták a növekedést, ugyanis a penkonazol esetében meghatároztam, hogy a belőle képződött köztitermékek kevésbé toxikusak, mint a kiindulási vegyület (5.30. ábra).

A 4 órás bevilágítási idő nem elegendő ahhoz, hogy kellő mértékű átalakulás történjen, és a toxicitás csökkenését tapasztaljuk, a növényvédőszer lebonthatóságának teljes körű vizsgálatához hosszabb idejű bevilágítás szükséges.

6. Összefoglalás

Tudományos diákköri munkámat a Környezeti és Szervetlen Fotokémia Kutatócsoportban végeztem, a penkonazol és a kereskedelmi forgalomban kapható penkonazol hatóanyagot tartalmazó TOPAS 100 EC permetszer fotokémiai stabilitását tanulmányoztam.

A degradáció vizsgálata UV és látható fény fotolízissel, heterogén fotokatalízissel, illetve ózonizálással kombinált heterogén fotokatalízissel történt.

- Látható és UV fénnel végre hajtott fotolízis során a penkonazol, illetve a TOPAS 100 EC permetszerből hígítással készített oldat nem bomlott az általam alkalmazott kísérleti körülmények között. Detektálható mennyiségű köztitermék nem keletkezett.
- Titán-dioxid katalizátoron az adszorpciós-deszorpciós egyensúly eléréséhez 20 perc szükséges. Mindkét vizsgált oldat esetében 20 perc alatt a kiindulási anyag kb. 20 %-a kötődött meg a katalizátor felületén.
- Látható fénnel végzett heterogén fotokatalitikus kísérletekben nem történt bomlás.
- A TiO_2 katalizátor UV fénnel gerjeszthető, ilyen körülmények között már 4 óra alatt (levegő jelenlétében) a kimutatási határ alá csökkent a penkonazol koncentrációja, a csak hatóanyagot tartalmazó oldatban. TOPAS 100 EC hígított oldatában 4 óra alatt a penkonazol kb. 30 %-a bomlott el.

A penkonazol mineralizációja során lejátszódó folyamatok az oldat pH-jának csökkenését idézték elő.

- Ionkromatográfiás vizsgálatokkal bizonyítottuk, hogy a penkonazol klórtartalmából képződő sósav a folyadékfázis savasodásához jelentősen hozzájárult.
- A vegyületből sztöchiometrikus mennyiségű klorid keletkezett.

Igazoltuk, hogy a penkonazol triazol gyűrűjének nitrogénjeiből a fotokémiai folyamatok során ammónia képződött, amely lassú oxidációs folyamatban nitráttá oxidálódott.

Izomer hidroxi-penkonazol vegyületek jelenlétét mutattuk ki a heterogén fotokatalitikus bomlási folyamat köztitermékei között.

- Argon atmoszférában végzett kísérletek során a hidroxi-származékok felhalmozódtak. Levegővel történő kevertetéskor a keletkezett hidroxi-intermedierek degradálódtak is.

Bizonyítottuk, hogy a kombinált eljárás (O₃/levegő + TiO₂ + UV), nemcsak a hidroxilgyök képződési sebessége nő meg, hanem az ózon általi hatékony elektronbefogás következtében olyan oxigén-tartalmú aktív gyökök ($\cdot\text{O}_2^-/\text{HO}_2\cdot$ és/vagy O₂(¹Δg)) képződnek, amelyek kiemelkedő jelentőségűek a mineralizáció folyamatában, azaz az intermedierek bomlásában fontos szerepet játszanak.

Vibrio fischeri mélytengeri baktériumok alkalmazásával kimutattuk, hogy a penkonazol fotokémiai degradációja során a teszt organizmusokra káros intermedierek nem képződnek. A TOPAS 100 EC oldatában a baktériumok relatív bomlása 75 %-ról 85 %-ra nőtt 4 órás besugárzás során. Valószínűsíthető, hogy az adalékanyagokból képződő különböző intermedierek toxikus tulajdonságúak.

7. Felhasznált irodalmak

- [1] Aksakal, F. I., & Ciltas, A. (2018). Developmental toxicity of penconazole in Zebrafish (*Danio rerio*) embryos. *Chemosphere*, 200, 8-15.
- [2] Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., & Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis today*, 53(1), 51-59.
- [3] Valicsek, Z., Szabóné Bárdos, E., Fodor, L., & Horváth, O. (2021). Fotoindukált folyamatok homogén és heterogén rendszerekben: spektroszkópia, fotolízis és fotokatalízis. *Magyar kémiai folyóirat – kémiai közlemények* (1997-), 127(3-4), 118-125.
- [4] Oro, J., & Holzer, G. (1979). The photolytic degradation and oxidation of organic compounds under simulated martian conditions. *Journal of Molecular Evolution*, 14, 153-160.
- [5] Farkas Luca „Vákuum-ultraibolya tartományban sugárzó fényforrások jellemzése, hatékonyságuk vizsgálata szerves szennyezők lebontásában” 16-18. old (Doktori (PhD) értekezés, Szegedi Tudományegyetem 2024).
- [6] Gonzalez, M. G., Oliveros, E., Wörner, M., & Braun, A. M. (2004). Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 5(3), 225-246.
- [7] Fujishima, A., Rao, T. N., & Tryk, D. A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, 1(1), 1-21.
- [8] Habibi, M. H., Tangestaninejad, S., & Yadollahi, B. (2001). Photocatalytic mineralisation of mercaptans as environmental pollutants in aquatic system using TiO_2 suspension. *Applied Catalysis B: Environmental*, 33(1), 57-63.
- [9] Kedves, E. Z., Székely, I., Baia, L., Baia, M., Csavdári, A., & Pap, Z. (2019). The comparison of the photocatalytic performance shown by TiO_2 and TiO_2/WO_3 composites a parametric and kinetic study. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19(1), 356-365.

- [10] Klára, Pap Zsolt–Hernádi. "Heterogén katalizátorok a víztisztításban." Magyar Kémikusok Lapja (2000): 370 - 373.
- [11] Fónagy, O. „Heterogén fotokatalízisen alapuló vízkezelési eljárások vizsgálata és fejlesztése. A heterogén fotokatalízis hatékonyságának növelése és a fotoindukált elektronok, szuperoxid-gyökanionok meghatározására alkalmas módszerek fejlesztése” (Doktori (PhD) értekezés, Pannon Egyetem 2021).
- [12] Ákos, K. „Hidrogénfejlesztés Nemesfémekkel Módosított Felületű TiO_2 Fotokatalizátorok Alkalmazásával” (Doktori (PhD) értekezés, Szegedi Tudományegyetem 2014).
- [13] Gyula, H. „Fotokémiai folyamatok vizsgálata TiO_2 hordozós katalizátorokon” (Doktori (PhD) értekezés, Szegedi Tudományegyetem 2013).
- [14] Xu, T., Cai, Y., & O'Shea, K. E. (2007). Adsorption and photocatalyzed oxidation of methylated arsenic species in TiO_2 suspensions. *Environmental science & technology*, 41(15), 5471-5477
- [15] Honda, H., Ishizaki, A., Soma, R., Hashimoto, K., & Fujishima, A. (1998). Application of photocatalytic reactions caused by TiO_2 film to improve the maintenance factor of lighting systems. *Journal of the Illuminating Engineering Society*, 27(1), 42-49.
- [16] Virág, D. „Pesztcidek fotodegradációs mechanizmusának elemzése és lehetséges biológiai hatásának modellezése.” (TDK dolgozat, Eszterházy Károly Katolikus Egyetem 2009)
- [17] Horváth M., Bilitzky L., Hüttner J.: *Az ózon*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest (1976)
- [18] Li X., Chen W., Ma L., Wang H., Fan J., „Chemosphere”, 195 2018 336
- [19] Kasprzyk-Hordern B., Ziólek M., Nawrocki J., „Appl. Catal. B Environ”, 46 2003 639
- [20] Dombi A., Ilisz I.: „Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások a környezeti kémiában”, A kémia újabb eredményei, sorozat, 86. kötet Akadémiai Kiadó, Budapest, (2000)

- [21] Ning, B., Graham, N., Zhang, Y., Nakonechny, M., & Gamal El-Din, M. (2007). Degradation of endocrine disrupting chemicals by ozone/AOPs. *Ozone: Science and Engineering*, 29(3), 153-176.
- [22] Sanchez L., Peral J., Domenech X., „Appl. Catal. B: Environ”., 19 1998,
- [23] Kerc A., Bekbolet M., Saatcio A. M., „Ozones Sci.” Eng., 25 2003 497
- [24] Ilisz I., Bokros A., Dombi A., „Ozones Sci. Eng.”, 26 (2004) 585
- [25] Li L., Zhu W., Chen L., Zhang P., Chen Z., „J. Photocem. Photobiol”. A: Chem., 175 2005 172
- [26] Li, Y., Han, L., Wang, B., Zhang, J., & Nie, J. (2022). Dynamic degradation of penconazole and its effect on antioxidant enzyme activity and malondialdehyde content in apple fruit. *Scientia Horticulturae*, 300, 111053.
- [27] Perdichizzi, S., Mascolo, M. G., Silingardi, P., Morandi, E., Rotondo, F., Guerrini, A., ... & Colacci, A. (2014). Cancer-related genes transcriptionally induced by the fungicide penconazole. *Toxicology in vitro*, 28(1), 125-130.
- [28] Chandra, S., & Roychoudhury, A. (2020). Penconazole, paclobutrazol, and triacontanol in overcoming environmental stress in plants. Protective chemical agents in the amelioration of plant abiotic stress: biochemical and molecular perspectives, 510-534.
- [29] Zhang, B. B., Guo, J. Y., Ma, R. J., Cai, Z. X., Yan, J., & Zhang, C. H. (2015). Relationship between the bagging microenvironment and fruit quality in ‘Guibao’ peach [*Prunus persica* (L.) Batsch]. *The Journal of Horticultural Science and Biotechnology*, 90(3), 303-310. ISO 690
- [30] Rodrigues, A. A. Z., de Queiroz, M. E. L. R., Faroni, L. R. D. A., Prates, L. H. F., Neves, A. A., de Oliveira, A. F., ... & Zambolim, L. (2021). The efficacy of washing strategies in the elimination of fungicide residues and the alterations on the quality of bell peppers. *Food Research International*, 147, 110579.
- [31] Heshmati, A., Nili-Ahmadabadi, A., Rahimi, A., Vahidinia, A., & Taheri, M. (2020). Dissipation behavior and risk assessment of fungicide and insecticide residues in grape under open-field, storage and washing conditions. *Journal of cleaner production*, 270, 122287.

- [32] Li, Y., Nie, J., Zhang, J., Xu, G., Zhang, H., Liu, M., ... & Yin, N. (2022). Chiral fungicide penconazole: Absolute configuration, bioactivity, toxicity, and stereoselective degradation in apples. *Science of the Total Environment*, 808, 152061.
- [33] Konášová, R., Dytrtová, J. J., & Kašička, V. (2015). Determination of acid dissociation constants of triazole fungicides by pressure assisted capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 1408, 243-249.
- [34] Dytrtova, J. J., Fanfrlík, J., Norková, R., Jakl, M., & Hobza, P. (2014). Theoretical insight into the stabilization of triazole fungicides via their interactions with dications. *International Journal of Mass Spectrometry*, 359, 38-43.
- [35] Kovač, I., Jakl, M., Fanfrlík, J., Andrushchenko, V., & Jaklova Dytrtova, J. (2020). Complexation and stability of the fungicide penconazole in the presence of zinc and copper ions. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 34(9), e8714.
- [36] Gomez, C. L., Marinov, D., Sanseverino, I., Navarro, C. A., Niegowska, M., Porcel, R. E., & Lettieri, T. (2020). Selection of substances for the 3rd Watch List under the Water Framework Directive.
- [37] Sayed, M. A., Hussein, I. H., & Mahfouz, M. A. (2020). Effect of direct sunlight and UV- rays on degradation fo bupirimate, penconazole and profenofos. *Fayoum Journal of Agricultural Research & Development/Mağallaı Al-Fayūm lil Buḥūt wa Al-Tanmiyyaı Al-Zirā'ıyyaı*, 34(1).
- [38] Aliste, M., Pérez-Lucas, G., Vela, N., Garrido, I., Fenoll, J., & Navarro, S. (2020). Solar-driven photocatalytic treatment as sustainable strategy to remove pesticide residues from leaching water. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 7222-7233.
- [39] Voigt, M., Wellen, N., Dluziak, J. M., Langerbein, V., & Jaeger, M. (2022). Photoinduced degradation of three azole compounds from 3rd EU watchlist monitored by high-resolution higher-order mass spectrometry–Part I: A mechanistic study. *Environmental Advances*, 9, 100288.
- [40] Voigt, M., Dluziak, J. M., Wellen, N., Langerbein, V., & Jaeger, M. (2023). Photoinduced degradation of three azole compounds from 3rd EU watchlist monitored by high-resolution higher-order mass spectrometry–part II A critical in

- silico ecotoxicity assessment and application of ecotoxicity equivalents. *Environmental Advances*, 11, 100356.
- [41] Szabó-Bárdos, E., Somogyi, K., Törő, N., Kiss, G., & Horváth, A. (2011). Photocatalytic decomposition of l-phenylalanine over TiO₂: Identification of intermediates and the mechanism of photodegradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(3-4), 471-478.
- [42] Garrido, I., Aznar-Cervantes, S., Aliste, M., Yáñez-Gascón, M. J., Vela, N., Cenis, J. L., ... & Fenoll, J. (2020). Photocatalytic performance of electrospun silk fibroin/ZnO mats to remove pesticide residues from water under natural sunlight. *Catalysts*, 10(1), 110.
- [43] Hatchard, C. G., & Parker, C. A. (1956). A new sensitive chemical actinometer-II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 235(1203), 518-536.
- [44] Károly, M. „Titán-dioxid nanorészecskék és titán-dioxid/rétegszilikát adszorbens-fotokatalizátor rendszerek előállítása és minősítése” (Doktori (PhD) értekezés, Szegedi Tudományegyetem 2003).
- [45] MSZ ISO 7150-1:1992
- [46] Kulcsár Petra „Fotokatalitikus öntisztuló felületek antibakteriális tulajdonságának vizsgálata” (Diplomadolgozat, Pannon Egyetem 2018)
- [47] Szabó-Bárdos, E., Markovics, O., Horváth, O., Törő, N., & Kiss, G. (2011). Photocatalytic degradation of benzenesulfonate on colloidal titanium dioxide. *Water research*, 45(4), 1617-1628.
- [48] Hensen, B., Olsson, O., & Kümmerer, K. (2020). A strategy for an initial assessment of the ecotoxicological effects of transformation products of pesticides in aquatic systems following a tiered approach. *Environment international*, 137, 105533.
- [49] Komárek, M., Čadková, E., Chrástný, V., Bordas, F., & Bollinger, J. C. (2010). Contamination of vineyard soils with fungicides: a review of environmental and toxicological aspects. *Environment international*, 36(1), 138-151.

8. Mellékletek

1. melléklet: TOPAS 100 EC növényvédőszer komponenseinek biztonsági mondatai.

H226 Tűzveszélyes folyadék és gőz.

H302 Lenyelve ártalmas.

H312 Bőrrel érintkezve ártalmas.

H315 Bőrirritáló hatású.

H318 Súlyos szemkárosodást okoz.

H319 Súlyos szemirritációt okoz.

H332 Belélegezve ártalmas.

H335 Légúti irritációt okozhat.

H336 Álmoságot vagy szédülést okozhat.

H361d Feltehetően károsítja a születendő gyermeket.

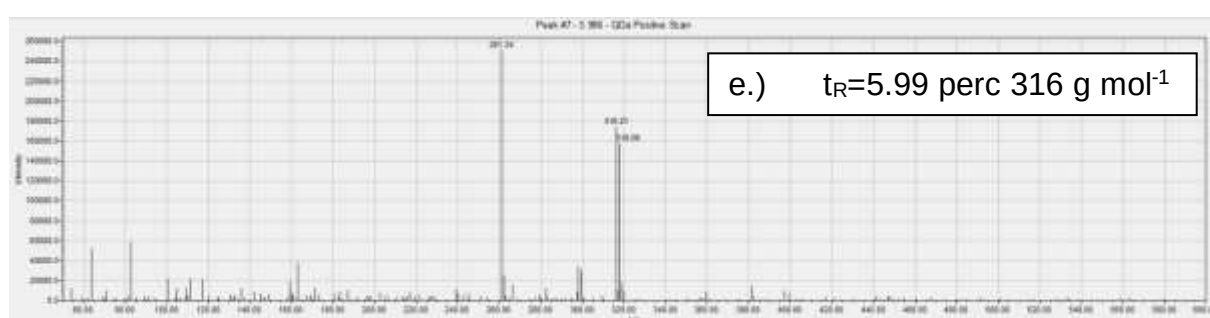
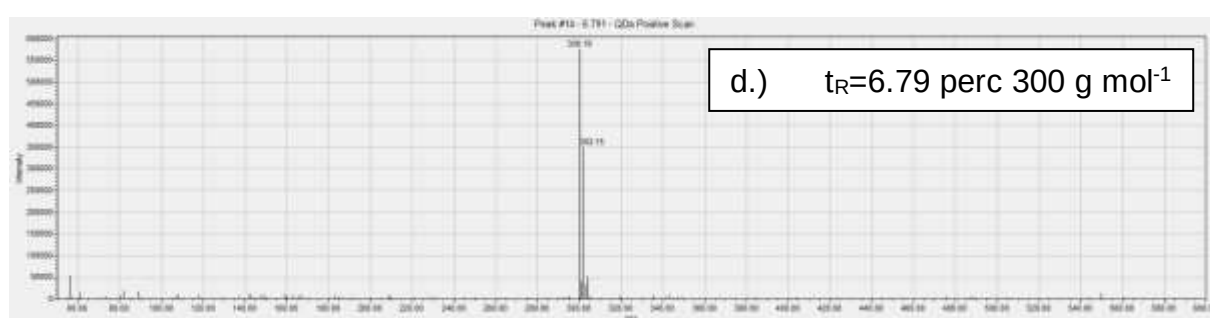
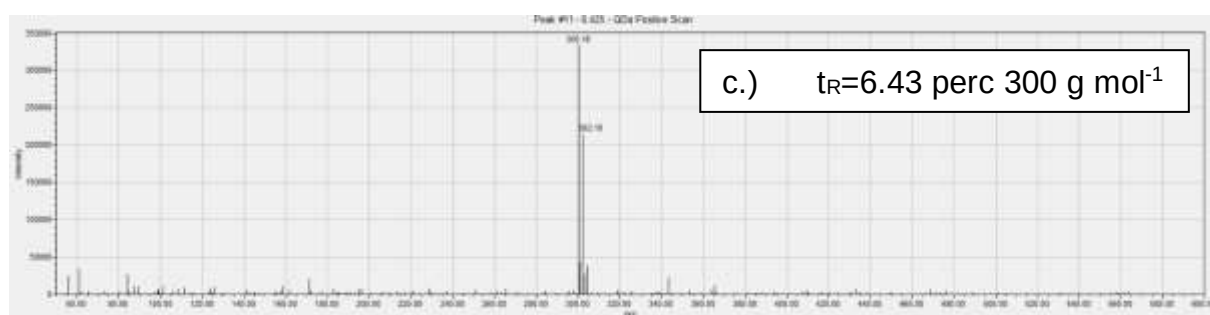
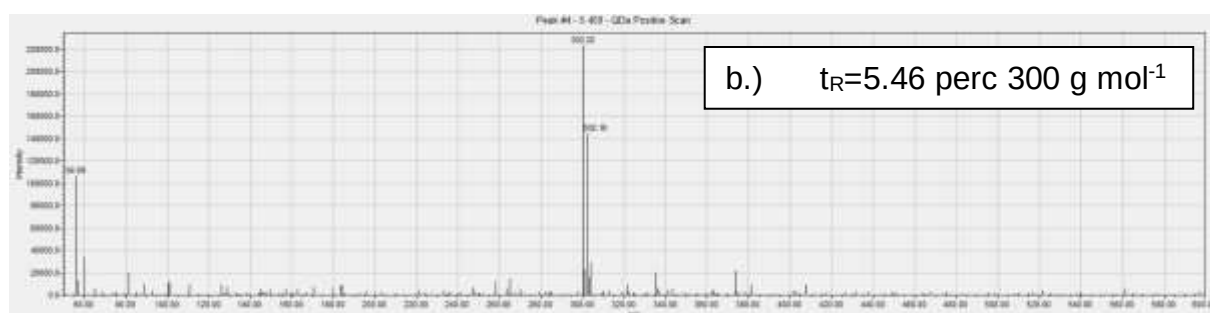
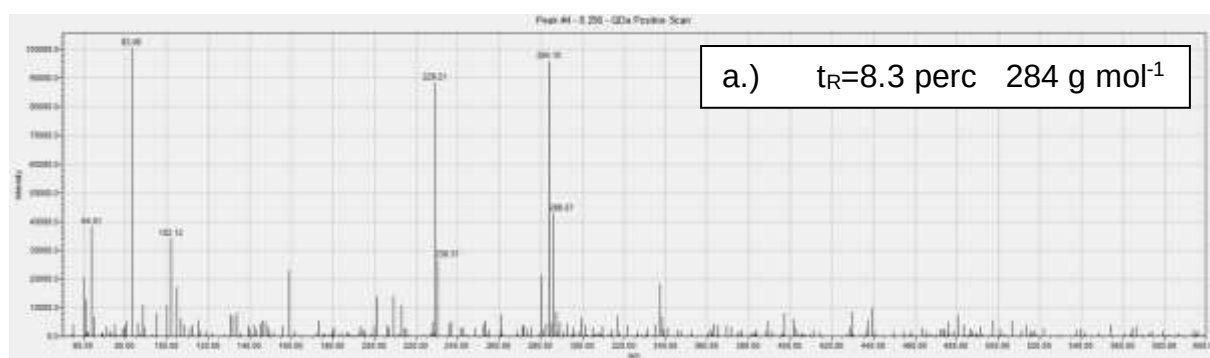
H400 Nagyon mérgező a vízi élővilágra.

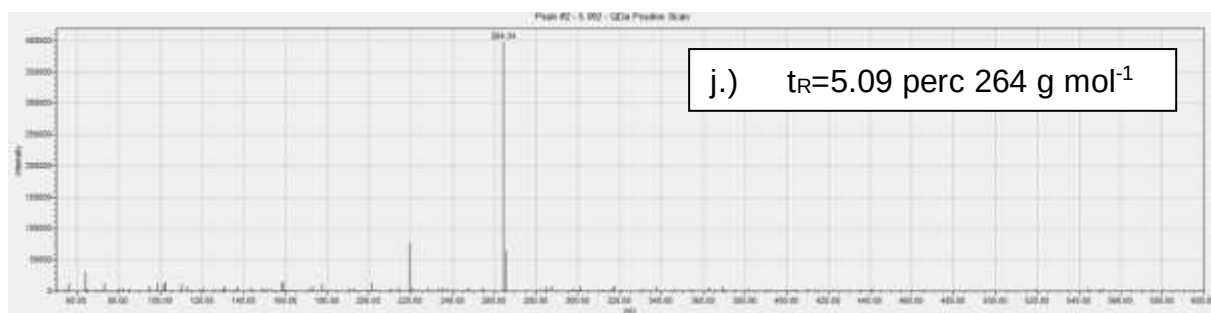
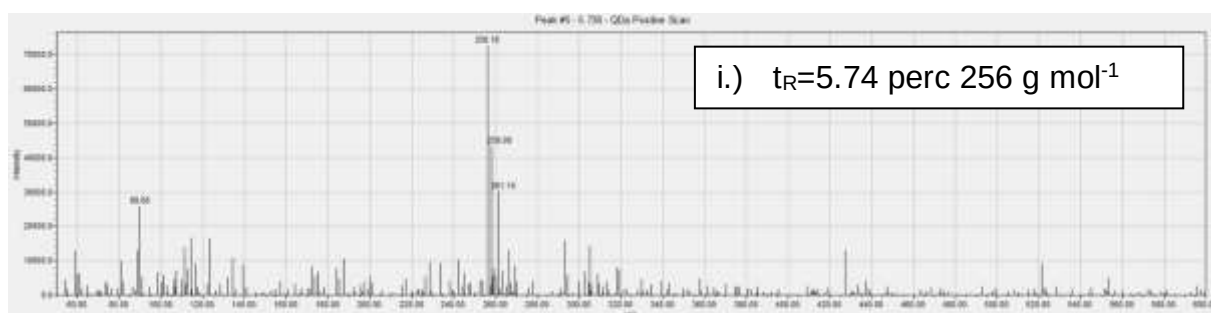
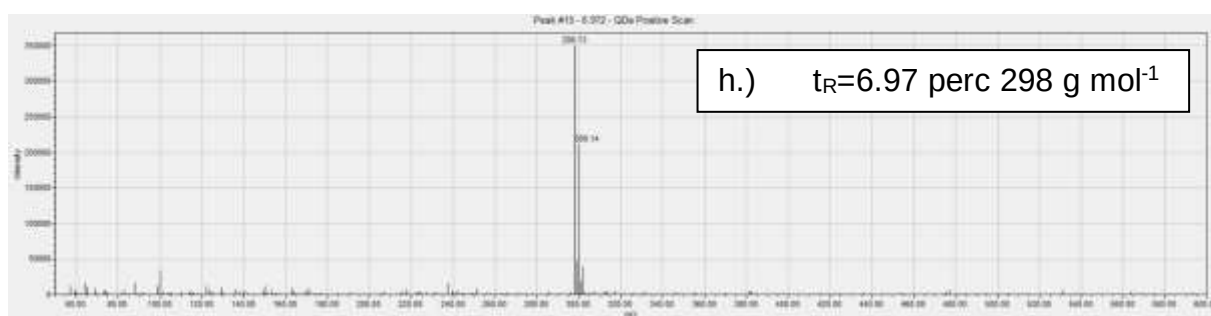
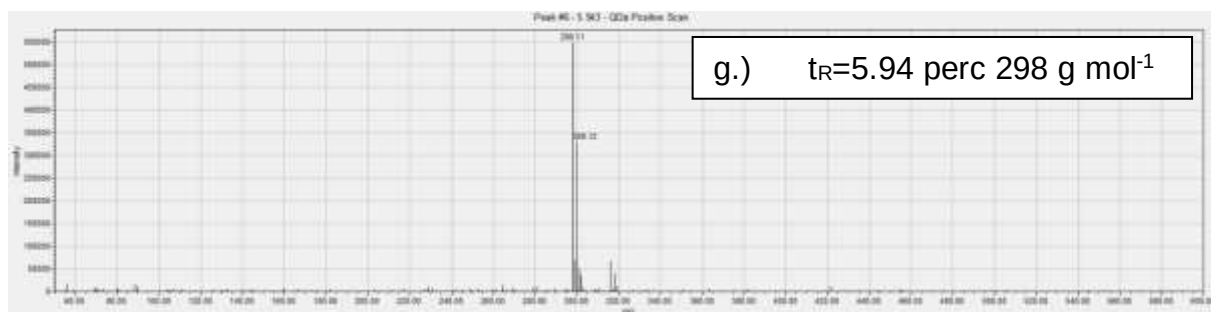
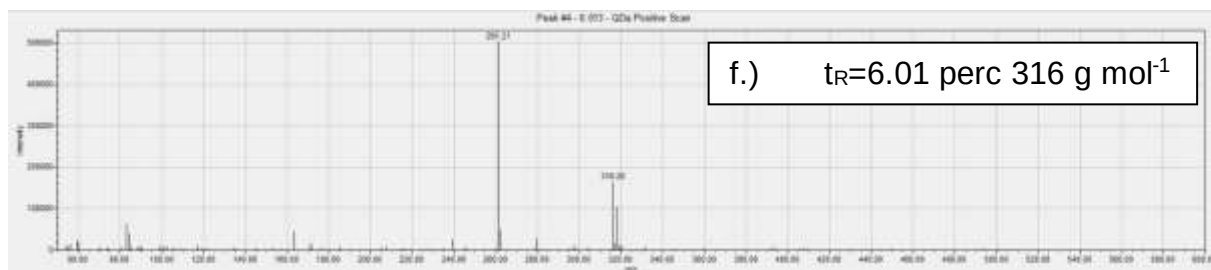
H410 Nagyon mérgező a vízi élővilágra, hosszan tartó károsodást okoz.

H411 Mérgező a vízi élővilágra, hosszan tartó károsodást okoz.

H412 Ártalmas a vízi élővilágra, hosszan tartó károsodást okoz.

2. melléklet: A kiindulási vegyület és a képződött intermedierek tömegspektrumai.





9. Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni a segítséget témavezetőimnek, Dr. Zsirkáné dr. Fónagy Orsolyának és Szabóné dr. Bárdos Erzsébetnek.

Köszönetemet szeretném kifejezni Ringné Nyári Edinának a TOC-mérésekben való közreműködéséért.

Köszönöm Dr. Farsang Evelinnek a HPLC-MS, Dr. Lukács Dianának az ionkromatográfiás mérésekben nyújtott segítségüket.

Veszprém, 2024. december 11.