



Eszterházy Károly Főiskola

*Természettudományi Kar
Élelmiszer tudományi Intézet*



**Eltérő típusú peszticidek oxidáció hatására végbemenő
degradációjának vizsgálata, a feltételezett mechanizmusok
feltárása**

**Szerző: Konkoly Benjámín
Környezettan BSc szak
III. évfolyam**

**Témavezetők: Dr. habil. Kiss Attila tanszékvezető főiskolai tanár
Dr. Virág Diána tudományos asszisztens**

TARTALOMJEGYZÉK

I. BEVEZETÉS.....	4
1. Agrokemikáliák, és a legfőbb növényvédelmi technikák	5
1.1. Peszticidek	5
1.2. Műtrágyák.....	5
1.3. Növénytermesztés során felhasznált természetes hatóanyagok.....	6
1.4. A növényvédelem és a termésnövelés XXI. századi módszerei, génmódosítás.....	6
2. Peszticidek osztályozása	7
3. Európa és Magyarország peszticid felhasználásának bemutatása	8
4. Élelmiszerbiztonság	9
5. Peszticidek sorsa a környezetben (biológiai degradáció és fizikai eltávolítás)	11
5.1. Peszticidek biológiai degradációja	11
5.2. Peszticidek eltávolítása fizikai módszerekkel	11
5.3. Peszticidek kémiai degradációja.....	12
6. Célkitűzések.....	12
II. IRODALMI ELŐZMÉNYEK.....	13
1. Peszticidek oxidációs degradációjának típusai	13
1.1. Hidrogén-peroxiddal történő oxidáció	13
1.3. Ózonizáció	14
1.4. Permanganátos oxidáció	14
1.5. Fotokémiai degradáció és fotooxidáció.....	14
3. Peszticidek degradációjára irányuló vizsgálatok rendszerező áttekintése	15
4. Peszticidek degradációs termékeik azonosítására irányuló vizsgálatok	19
III. ANYAG ÉS MÓDSZER.....	21
1. A vizsgált peszticidek tulajdonságainak összefoglalása	21

2. A vizsgált peszticidek szerkezeti képletei.....	23
3. Felhasznált vegyszerek, oldatok leírása	23
3.1. A felhasznált anyagok	23
3.2. Az oldatok elkészítésének módszerei	23
3.3. Mintavételezés	24
4. Az alkalmazott módszerek ismertetése	24
4.1. Spektrofotometria	24
4.2. Elválasztástechnikai módszerek	25
IV. EREDMÉNYEK.....	28
1. Fenton-reakció során alkalmazott oxidációs rendszerek redox potenciálja.....	28
2. Acetoklór oxidációjának mértéke különböző körülmények között	30
3. Prokloráz oxidációja különböző körülmények között	31
4. EPTC oxidációja különböző körülmények között	36
5. Az EPTC Fenton-reakció által kiváltott degradációjának a javasolt átalakulási sémája	42
6. Molinát oxidációja különböző körülmények között	44
7. A molinát Fenton-reakció által kiváltott degradációjának a javasolt, feltételezett átalakulási útvonala.....	49
V. ÖSSZEFOGLALÁS	52
VI. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	53
VII. IRODALMIJEGYZÉK.....	54

I. BEVEZETÉS

Napjaink legnagyobb kihívása a népesség drasztikus növekedésének eredményeként kialakuló növekvő élelmiszerigény, melyet a mezőgazdaság a termésmennyiségek bővítésével igyekszik kielégíteni. Ezen célt az elmúlt évtizedekben a vegyszeres növényvédelem fokozott alkalmazásával teljesítette az agrárium. A nagy mennyiségben és lehetőleg kiváló minőségben előállított élelmiszerek eltérő technológiai körülményeket, illetve feltételeket igényelnek, ami szükségszerű fejlesztéseket igényel a mezőgazdaságban és az iparban egyaránt. A hozam fokozása kémiai kezelések alkalmazásával (műtrágya, növényvédő szer) és genetikai módosításokkal (keresztezés, génmódosítás) érhető el. Ezen technológiai lépések alkalmazása nélkül Európában a kultúrnövények 20-40 %-a károsodna, illetve a termés hozam jelentősen csökkenhet. A modern technológiai eljárások ezen túlmenően hozzájárulnak az egységnyi termék előállításához szükséges költségek csökkentéséhez, melynek következtében a termelés gazdaságosabbá válik. A hagyományos agrotechnikai, mechanikai és biológiai eljárások háttérbe szorulásával Európában az intenzív vegyszeres védekezés vált uralkodóvá, megteremtve a modern mezőgazdálkodás alapjait, melynek azonban gazdasági előnyei mellett számos környezetvédelmi, élelmiszerbiztonsági és egészségügyi hatása is van.

A peszticidek, ismertebb néven növényvédő szerek, nemcsak gazdasági jelentőséggel bírnak, hanem humán egészségügyi vonatkozásai is vannak. A kultúrnövények védelmén túl élősködők elleni védekezésre, mikrobák, ízeltlábúak és férgek által okozott vagy terjesztett betegségek visszaszorítására egyaránt alkalmazhatók. Előnyeik mellett azonban számos környezetkárosító hatásuk is ismert, fokozzák a talajeróziót, szennyezik a talaj- és felszíni vizeket, illetve az emberi szervezetbe bekerülve egészségügyi kockázatot jelentenek (mutagén-, teratogén-, karcinogén hatások, immunszuppresszió, allergia), ezért a növényvédő szerek vizsgálatára irányuló ökotoxikológiai kutatások elengedhetetlenek [1].

Nem csak az alapvegyületek, hanem azok környezeti hatásokra bekövetkező átalakulási folyamatai során keletkező bomlástermékei is jelentős fiziológiai hatásokat válthatnak ki. Ezen részletek vizsgálatára a korábbi kutatások kevésbé terjedtek ki, így az oxidációs átalakulások tanulmányozása új ismeretekkel gazdagíthatja a témakörben rendelkezésre álló tudásanyagot.

1. Agrokemikáliák, és a legfőbb növényvédelmi technikák

1.1. Peszticidek

A **peszticid** olyan vegyület, kémiai anyag vagy kémiai anyagok elegye, melyek alkalmazásának célja a kultúrnövények egészségének a védelme (mikroba, gomba, rovar, gyomnövények ellen), amely eredményeként a terméshozam növelhető. Ez a kártevő élőlények elriasztásával, távoltartásával, elpusztításával, bizonyos életfolyamataik gátlásával (idegrendszer, keringési rendszer, anyagcsere, szaporodás) lehetséges [2]. A növénytermesztés során a termés mennyiségét és minőségét különböző kártevők csökkenthetik, melyek lehetnek növények (gyomok), állatok (rovarok) és gombák. Ezek alapján sorolhatók az erre a célra speciálisan kialakított vegyületek az alábbi csoportokba: herbicid, inszekticid, fungicid stb. A növényvédő szerek azonban nemcsak a kártevőkre (gyomok, rovarok) hatnak, hanem a kultúrnövényekre, a hasznos rovarokra, halakra és madarakra is. Rajtuk keresztül pedig a táplálékláncon végighaladva eljutnak ezen szerek és szermaradványok az emberig is. A kijuttatott mennyiség egy része (10-60 %) a kijuttatás helyétől akár 300 m-re is elsodródhat és szennyezheti az ott lévő területeket (erdők, vizes élőhelyek, települések). A célszervezeteken kívül a növényvédő szerek egyéb biológiai és ökológiai rendszerekbe bejutva fejthetik ki káros hatásukat, melyek környezeti és egészségügyi kockázatot jelentenek[3], továbbá a felszíni és felszín alatti vízkészletekbe bekerülve elszennyezhetik azokat. A peszticidek szakszerűtlen, esetleg hosszantartó alkalmazása környezetterhelő hatású, ezekben az esetekben a szennyezett víz tisztítása igen nagy költséggel jár.

1.2. Műtrágyák

A mezőgazdálkodásban a növényvédelmen kívül a talaj tápanyagpótlása is fontos, melyet nagyipari mezőgazdasági termelés során műtrágyák alkalmazásával valósítanak meg. A termőföldek fokozott igénybevétele miatt a tápanyag tartalmuk csökken, amely megfelelő pótlás hiányában a termőföld részleges vagy teljes kimerüléséhez is vezethet [4]. A műtrágya használat hátránya lehet, hogy ha több kerül az adott területre, mint amit az ott termelt növények igényelnek, előnytelen folyamatokat indíthatnak el, például a növények által fel nem vett makroelemek (pl.: N, K, Ca, Mg) eltolhatják a talaj ionegyensúlyát, amely a flóra pusztulását és a talaj szerkezeti változását (pl.: szikesedés) okozhatják. A peszticidekkel

együtt alkalmazott műtrágyák a növényvédő szerek szorpciós képességét csökkenthetik, ezért nagyobb körültekintéssel kell alkalmazni őket, mint a szerves trágyákat [5].

1.3. Növénytermesztés során felhasznált természetes hatóanyagok

Terméshozam fokozása **növekedésgyorsító-szerek** alkalmazásával is elérhető. Ezek a növényekben normál körülmények között is jelen levő hormonok több életműködés szabályzását végzik: növekedés, a gyökér, szár, levél, virág, termés kialakulása [6]. Az alkalmazott hormonfajta lehet auxin (hajtások és gyökér növekedés fokozó), gibberellin (szártagok megnyúlását fokozó), citokinin (sejtosztódást serkentő), abszizinsav (termés/levél lehullást elősegítő), etilén (termésérés gyorsító).

1.4. A növényvédelem és a termésnövelés XXI. századi módszerei, génmódosítás

A XXI. század modern mezőgazdaságának egyik új módszere a **GMO (Genetically Modified Organism)** technológia, azaz genetikailag módosított szervezetek alkalmazása a növénytermesztésben[7]. A genetikailag módosított növények ellenállóbbak a kártevőkkel szemben, azaz kevesebb mennyiségű, de speciálisabb növényvédő szer felhasználásával termelhetők. A GMO növények környezeti és ökotoxikológiai hatásai még nem ismertek, ezért nagy volumenű előállításuk, illetve emberi fogyasztásuk előtt kiterjedt vizsgálatok elvégzése szükséges [8]. A genetikailag módosított növények megoldást jelenthetnek a túlnépesedés okozta táplálékhiányra, hiszen az általuk biztosított növelt terméshozam, fokozott vitamintartalom (pl.: egyes rizsfajták esetében), javított olaj-összetétel (pl.: szója) és megváltoztatott keményítőstruktúra (pl.: burgonya fajták) segítségével a bizonyos területeken megjelenő vagy rendszeresen előforduló hiánybetegségek kezelhetők. Hátrányuk, hogy csökkenhet a biodiverzitás a kultúrnövények között, a kártevők rezisztensé válhatnak, csökkenhet az élelmiszer ellátás biztonsága, mivel a genetikailag módosított növények érzékenyebbek lehetnek a környezeti változásokra (pl.: a vízhiány), továbbá ismeretlen átkelesztőzések jöhetnek létre. [9] A génmódosítás etikai problémákat is eredményezhet, a természetben elő nem forduló variációk létrehozása károsíthatja a természetes flórát, ami beláthatatlan következményekkel járhat. Emberekre gyakorolt hatásaik még nem teljesen ismertek (pl. allergia, toxicitás), ezért erre a mezőgazdasági ágazatra irányuló kutatások napjainkban igen nagy teret nyertek az élelmiszerbiztonság területén. Jelenleg Európa több országában is törvényileg szabályozott a genetikailag módosított növények mezőgazdasági

célú alkalmazása, Magyarországon termesztésük tiltott. Továbbá, a magyar jogszabályok értelmében minden forgalomba kerülő élelmiszeren jelölni kell, amennyiben a gyártás során génmódosított élelmiszer alapanyagot használtak fel [10].

2. Peszticidek osztályozása

A peszticidek hatóanyagait több szempont figyelembe vétele szerint rendezik csoportokba, például az UNITAR, a Kagan, a Reigart és Roberts- féle javaslatok általánosan elfogadottak. A leggyakoribb a hatásmechanizmus, a kémiai szerkezet, a célcsoport, az oldhatóság, a perzisztencia alapján történő besorolás [11].

Hatásmechanizmus szerint a növényvédő szer lehet:

- **anyagsereblokkoló** (szerves klór-vegyületek, nehézfémek)
- **idegrendszerkárosító** (szerves foszfátok, karbamátok)
- **fotoszintetikus elektrontranszport-gátló** (tirazinok, tiokarbamátok)
- **véralvadásgátló** (kumarin származékok)
- **fulladást okozó ill. légzésgátló** (nitrofenol származékok, ásványi olajok)
- **kitinszintézisgátló** (benzoilkarbamidok, triflumuron, teflubenzuron)

Vegyületcsoportok és nemzetközi rövidítésük:

- | | |
|---------------------------------|------------------------------------|
| • arzén-vegyületek (AS) | • szerves foszfátok (OP) |
| • biperidilium származékok (BP) | • szerves ón-vegyületek (OT) |
| • karbamátok (C) | • fenoxi-ecetsav származékok (PAA) |
| • kumarin származékok (CO) | • pirazolok (PZ) |
| • réz-vegyületek (CU) | • piretroidok (PY) |
| • higany-vegyületek (HG) | • triazin származékok (T) |
| • nitrofenol származékok (NP) | • tiokarbamátok (TC) |
| • szerves klór-vegyületek (OC) | |

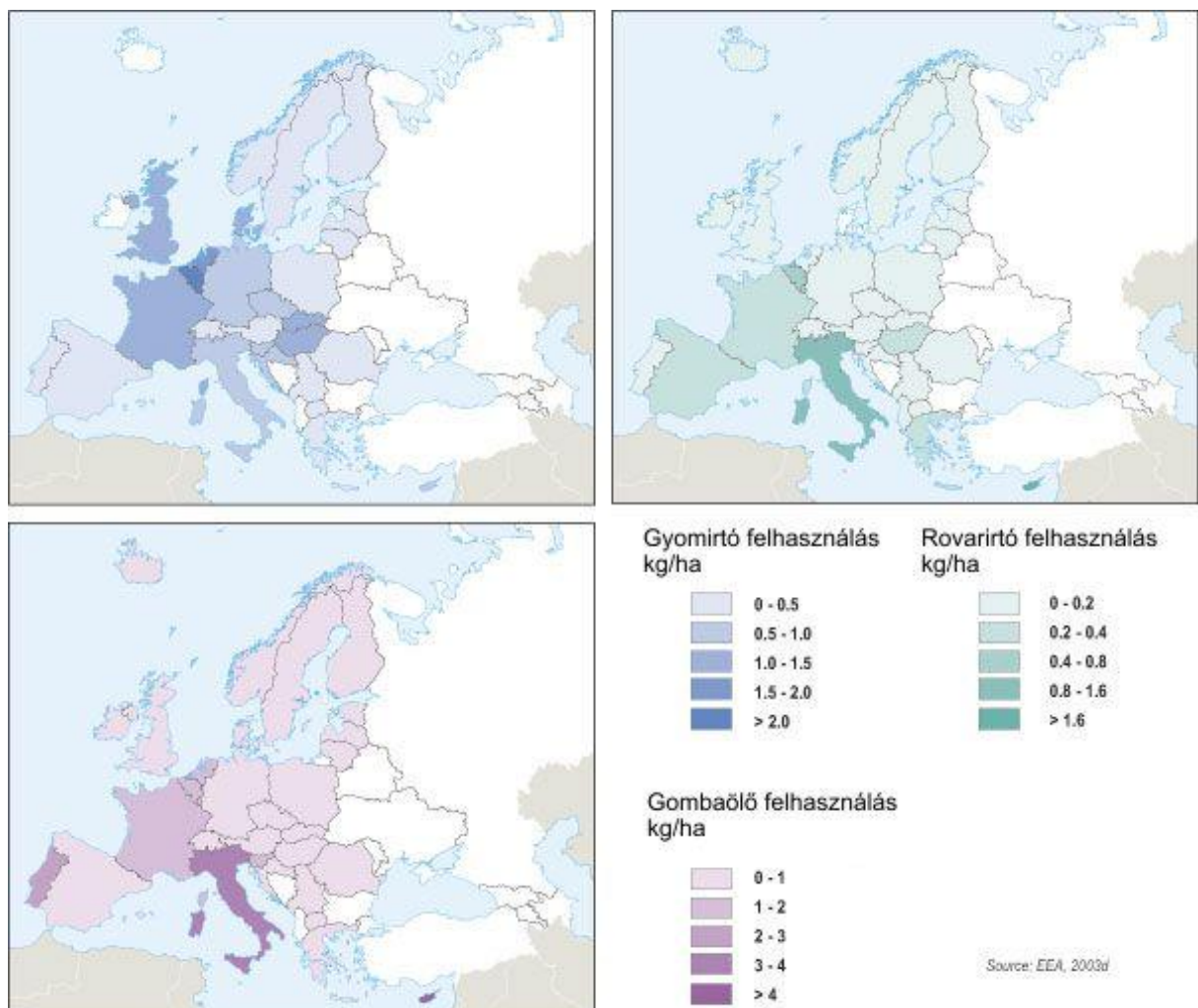
Célcsoportok és nemzetközi rövidítésük:

- | | |
|--|--|
| • aficid (levéltetű irtó) = AP | • fungicidek (gombaölőszerek) = F |
| • akaricidek (atkaölők) = AC | • herbicidek (gyomirtók) = H |
| • baktericidek (fertőtlenítők) = B | • inszekticidek (rovarölőszerek) = I |

- **larvicidek** (lárvaölőszerek) = **L**
- **miticidek** (atkaölőszerek) = **(MT)**
- **molluscicidek** (puhatestűirtók) = **M**
- **rodenticidek** (rágcsálóirtók) = **R**
- **nematocidek** (féregirtók) = **N**

3. Európa és Magyarország peszticid felhasználásának bemutatása

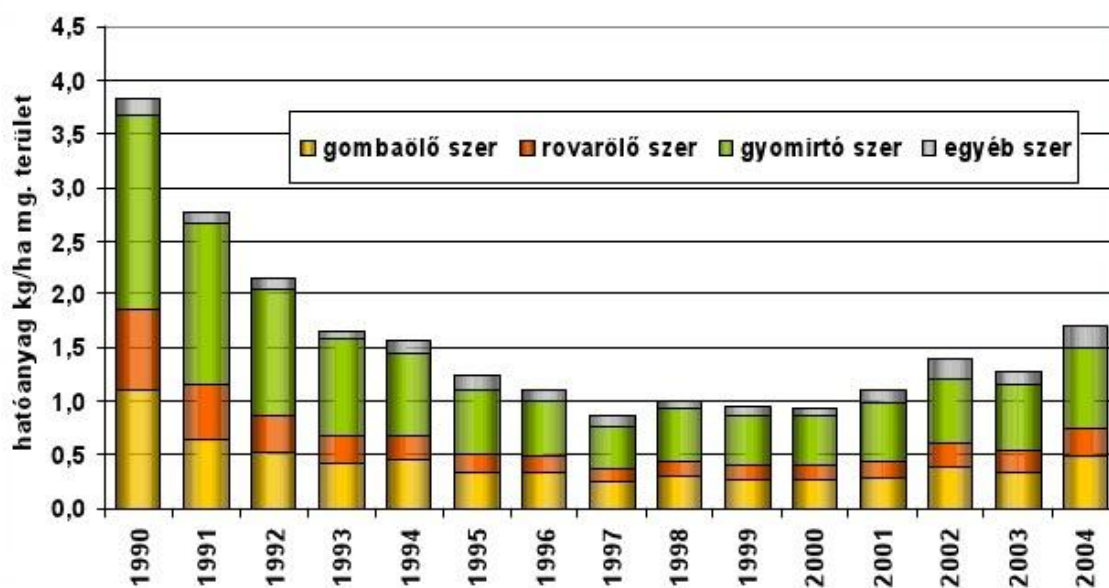
Magyarországon a 90-es évek elején drasztikusan visszaesett a peszticidek felhasználása (7 kg/ha-ról 1,4 kg/ha-ra). Ennek következtében megváltozott a mezőgazdaság struktúrája és kisebb gazdaságok jöttek létre, melyek a költséghatékony termelésre törekedtek, azonban a vegyszeres növényvédelmet ismerő szakemberek hiányában a magyar mezőgazdálkodásra a helytelen peszticid használat lett jellemző [12]. Hazánk a 2004-es Európai Unióhoz való csatlakozást követően az uniós növényvédő szerekre vonatkozó szabályozásait vette át, melyeknek célja az emberi egészség és a környezet védelme [13].



1. ábra. Európa peszticid felhasználása

Az Európai Unió területén 2010-ben 3766 készítmény volt forgalomban (1. ábra), ebből 868 újonnan került regisztrálása a REACH rendszer által, viszont 792 növényvédő szer nem kapott használati engedélyt, melynek kiadásakor elsősorban ökotoxikológiai és környezeti hatásokat, következményeket vizsgálnak [14].

Magyarországon jelenleg tizenkét hatóanyag használata tiltott (2,4,5-T, Aldrin, Arzén, DDT, Dieldrin, Dinoszeb, Dinoszeb-acetát, Hexaklorobenzén, Hexaklorociklohexán, Kaptafol, Klorobenzilát, Monokrotofosz) – ezek között három rákkeltő hatású található. A tiltott szereken kívül bizonyos szerek felhasználása korlátozott (Alaklór, Metil-paration, Poliklórozott terfenilek) vagy szigorúan korlátozott (Nikotin, Paraquat diklorid). Hazánkban a peszticidek használatát további szabályozás alá vetik oly módon, hogy meghatározzák a célprogram (integrált szántóföldi, tanyás gazdálkodás... stb.) és az ahhoz tartozó növénykultúra csoport (kalászosok, kukorica, ipari növények, zöldségfélék, gyümölcs félék, egyéb növények... stb.) szerint milyen növényvédő szer hatóanyagok használhatók a termőföldön (2. ábra) [15].



2. ábra. Magyarország peszticid felhasználása (Környezet statisztikai évkönyv – 2005)

4. Élelmiszerbiztonság

Az Európai Unióban az élelmiszerek biztonsága elsőrendű prioritást élvez, továbbá fogyasztók is elvárják, hogy az élelmiszerek ne tartalmazzanak egészségükre káros anyagokat, így peszticideket sem. Az élelmiszerbiztonság egy feltételrendszert jelent, melynek, ha minden pontja teljesül, akkor az élelmiszer nem ártalmas az egészségre és az

életminőségre, nem okoz kárt a fogyasztó egészségében. A termelőknek és a folyamatot ellenőrző hatóságoknak (Magyarországon a NÉBIH hatásköre) a feladata, hogy garantálják a lakossághoz kerülő élelmiszerek biztonságát, megfelelő minőségét és tápértékét, melyeknek megfelelő az élvezeti értéke. Az EU élelmiszerbiztonsági politikájának alapja „a termőföldtől az asztalig” minden folyamatot lefedő ellenőrzés (HACCP, RASFF, REACH), amely magában foglalja az ellátási lánc teljes skáláját. [16]

Az Európai Unióban forgalomba kerülő élelmiszerekre számos szabály vonatkozik. Általános szabványok érvényesek az adalékanyagokra, ízesítőkre, szennyező anyagokra (növényvédő szermaradékok), címkézésre, tápértékre, higiéniára, ellenőrzésre és az élelmiszerekkel érintkező anyagokra. Az élelmiszer előállításban és forgalmazásban fontos szerepet játszanak kémiai anyagok, mivel az élelmiszer-adalékanyagok meghosszabbítják eltarthatóságukat, a szín és aromaanyagok vonzóbbá teszik a termékeket. Ezek mellett számos szennyezőanyag (pesticidek, állatgyógyászati készítmények, antibiotikumok, gyártás során az élelmiszerrel vagy a gyártóeszközökkel érintkező anyagok, pl.: fertőtlenítő szerek) lehet jelen az élelmiszerekben. Ezen komponensek élelmiszerekben előforduló megengedett maximális mennyiségét (1. táblázat) jogszabályokban foglalt határértékekben határozzák meg élelmiszercsoporttól (zöldségek, gyümölcsök, állati eredetű termékek, stb...), alcsoporttól (bogyósok, csonthéjasok, hüvelyesek, belsőségek, tejtermékek...stb.), forgalomba hozatali formától (friss-, fagyasztott-, szárított-, konzerv termékek) függően, továbbá a fogyasztók oldaláról megközelítve például korcsoport szerinti csoportosítás is létezik (csecsemők, idősök) [17].

1. táblázat. Peszticid maradékokra vonatkozó határértékek (mg/kg)

Név	Gyümölcsök	Zöldségek	Gabonafélék	Kávé, tea	Fűszerek	Cukortermő növények	Húsfélék	Állati eredetű termékek
2,4,5-T	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	-	-
Acetoklór	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Alaklór	0,05	0,1	0,05	0,05	0,05	0,05	0,01	0,01
Aldrin	0,01	0,01	0,01	0,02	0,1	0,01	0,2	0,006
Atrazin	0,05	0,05	0,1	0,1	0,1	0,05	-	-
DDT	0,05	0,05	0,5	0,5	1	0,05	1	0,05
Dieldrin	0,01	0,01	0,01	0,02	0,1	0,01	0,2	0,006
Dinoszeb	0,05	0,05	0,01	0,1	0,1	0,05	0,01	0,01
EPTC	0,01	0,01	0,01	0,05	0,05	0,01	0,02	0,02

HCB	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,2	0,01
HCH	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	-	-
Kaptafol	0,02	0,02	0,05	0,1	0,1	0,02	0,01	0,01

5. Peszticidek sorsa a környezetben (biológiai degradáció és fizikai eltávolítás)

A peszticidek alkalmazásuk során szennyezhetik az atmoszférát, litoszférát, hidroszférát és bioszférát. Kijuttatásukat követően a legtöbb esetben a talaj az első közeg ahol stabilitásuktól függően hosszabb-rövidebb ideig tartózkodnak, és itt fejtik ki elsődleges hatásaikat. A célcsoportra való hatást (gyomok, kártevők elpusztítása) követően jelentkező másodlagos hatásokkal is számolni kell. Nemcsak környezetszennyező hatásait sorolhatjuk ide (pl.: ivóvíz bázisok minőségi romlása), hanem a kémiai komponensek, szermaradványok flóra és fauna általi feldúsulását, és így egyes élőlények egészségi állapotának romlását, akár pusztulásuk bekövetkezését is. A szermaradványok létezése mellett igen nagy jelentőséggel bírnak azon átalakulási folyamatok, amelyek a környezetben számos tényező hatására végbemennek, és az alapvegyülettől eltérő anyagok keletkezéséhez vezetnek. Mivel ezen folyamatok értelmezésére vonatkozó tudásanyag igen hiányos, nagy igény mutatkozik a degradáció körülményeinek tisztázására. Az alábbiakban három fő típust jellemezzük röviden.

5.1. Peszticidek biológiai degradációja

Biológiai degradáció során bizonyos baktériumok (*Bacillus cereus*, *Bacillus coagulans*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Enterobacter aerogenes*) képesek a növényvédő szereket lebontani, hogy azokat szén-, nitrogén- vagy foszfor-forrásként felhasználják, továbbá talajlakó állatok (pl.: földigiliszta), alga és növényfajok is képesek felvenni, biológiailag bontani ezeket a szereket. A talaj peszticidtartalma így csökkenthetővé válik, viszont ezen eljárások igen költségesek és időigényesek. A növények általi kivonásnak további hátránya, hogy a növényvédő szereket akkumulált növényeket később már nem lehet visszaforgatni a talajba és takarmányozási célra sem alkalmasak. Ezeket a növényeket veszélyes hulladékoknak megfelelő módon ártalmatlanítani kell [18].

5.2. Peszticidek eltávolítása fizikai módszerekkel

Növényvédő szerek eltávolítása fizikai módszerekkel felszíni és talajvizekből felületaktív anyagokon történő megkötéssel (aktív szén, zeolit) lehetséges. Talajok esetében a szennyezett réteget helyben ('*in-situ*') kell kármentesíteni (forró vizes/gőzös talajmosás) vagy

el kell távolítani ('*ex-situ*') és megfelelő módszerekkel tisztítani (talajmosás, termikus lebontás). Ha a tisztítás nem lehetséges, akkor a szennyezett talajt veszélyes hulladéklerakóban kell elhelyezni [19], az eltávolított talajt minden esetben pótolni kell. Ezek az eljárások szintén költségesek és csak korlátozott területen illetve talajtérfogat esetén alkalmazhatóak.

5.3. Peszticidek kémiai degradációja

A leggyakrabban használt módszerek az oxidáció (O_3 , H_2O_2 , H_2O_2/O_3), fotokémiai degradáció (UV) és ezek kombinációja a fotokatalizált oxidáció (UV/ O_3 , UV/ H_2O_2). A peszticidek kémiai úton történő degradációja során a fizikai eljárásoknál jóval hatékonyabb és költségkímélőbb módon távolíthatók el a környezetből.

6. Célkitűzések

Vizsgálataink középpontjában különböző kémiai szerkezetű növényvédő szerek oxidációs stabilitásának vizsgálata áll. Kutatásaink során célunk annak megállapítása, hogy különböző szerkezetű peszticidek ellenállnak-e az őket ért oxidációs hatásoknak, valamint eltérő oxidációs körülmények hatására a peszticidek milyen mértékű degradációja következik be. Az oxidációs eljárások nagy nehézségekbe ütköznek megfelelő környezeti viszonyokat modellező rendszerek hiányában. Mi ezen célra a Fenton-reakciót alkalmaztuk, illetve fejlesztettük tovább és adaptáltuk a mi vizsgálati rendszerünkbe, mivel ez a viszonylag enyhe oxidációs eljárás módot ad az átalakulás részlépéseinek értelmezésére is. Amennyiben oxidációs degradáció végbemegy, célunk a bomlástermékek azonosítása, keletkezésük során arányaik megállapítása. Az azonosított degradátumok alapján feltételezett bomlási mechanizmusra teszünk javaslatot.

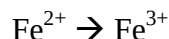
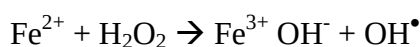
II. IRODALMI ELŐZMÉNYEK

1. Peszticidek oxidációs degradációjának típusai

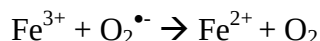
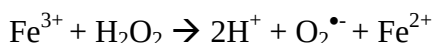
1.1. Hidrogén-peroxiddal történő oxidáció

A hidrogén-peroxid önmagában is erős oxidálószer, esetenként redukálószer ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$ – redox potenciál: 1,8 V), viszont akkor a leghatékonyabb, ha katalizátorral együtt alkalmazzák. A katalizáció történhet UV fény vagy fémek alkalmazásával. Amennyiben a katalizátor Fe(II), a hidrogén-peroxiddal történő oxidációt végrehajtó elegyet Fenton-reagensnek nevezzük. A reakcióban a hidrogén-peroxid Fe(II) katalizátorral elősegített bomlását megfelelő hullámhosszúságú fény alkalmazása tovább fokozza. A reakció leállítható a Fe(II) oldatból történő leválasztásával, ami lúgos pH-n történő hidrolízist jelenthet, továbbá EDTA-val történő kelátképzéssel, illetve a hidrogén-peroxid enzimes elbontásával (pl.: kataláz), vagy acetanilid felhasználásával. A hidrogén-peroxid és Fe(II) közötti reakciót az alább feltüntetett folyamat jellemzi (3. ábra):

Főreakció:



Gyökreakciók:



3. ábra. A Fenton-reakció fontosabb reakció lépései.

A hidrogén-peroxid bomlása során hidroxil ($\text{OH}^\bullet$) szabad gyökök keletkeznek, amelyek reakcióképes komponensek, más vegyületekkel kölcsönhatásba lépve olyan bomlástermékek keletkezéséhez járulnak hozzá, melyek szerkezete hasonlatos lehet a

peszticid alkalmazása során a környezetben természetes körülmények között (a levegő molekuláris oxigénje és természetes napfény jelenlétében) végbemenő bomlási folyamatokhoz. UV fénnel kombinálva egy erélyes oxidációs eljárás alkalmazására nyílik lehetőség, melyet foto-Fenton-reakciónak nevezünk [20]. Kísérleteink elvégzéséhez ezt az oxidációs módszert választottuk, mivel ez áll a legközelebb a természetben megtalálható oxidációs körülményekhez.

1.3. Ózonizáció

Az ózon az egyik legerélyesebb oxidáló hatású, gázhalmazállapotú anyag. Direkt oxidációra és szabadgyökös reakciókra is képes. Előállítását történhet elektrolízissel vagy fotolízissel (~185 nm) oxigénből. Számos területen kerül alkalmazásra, elsősorban fertőtlenítésre, illetve szerves anyagok roncsolására használják. Ez utóbbit két területen, elsősorban a talajvíz alatti szennyezett rétegek, illetve az ún. „vadózus zóna” esetében alkalmazzák. Előnye, hogy lehet *'in situ'* kezelésként alkalmazni olyan talajrétegekben, ahova a folyékony reagensek eljuttatása problémát jelent a talaj szorpciós kapacitása miatt. Az ózon hidrogén-peroxiddal való kombinálása igen radikális oxidáló hatást eredményez [21].

1.4. Permanganátos oxidáció

A peroxidok és az ózon alkalmazásakor leírtakkal ellentétben a permanganáttal történő oxidáció során nem keletkeznek szabad gyökök. A klórozott alkánok, a szén-szén kettőskötést, az aldehid- és hidroxil-csoportot tartalmazó szerves vegyületek jól oxidálhatók permanganátos eljárással. Reakciója közben nincs hőtermelés, bármilyen pH értéken alkalmazható. A permanganátok reaktivitása kevéssé érinti a mikropillárisokban élő talaj-mikroorganizmusokat. A kezelést követően a mikroflóra spontán visszaáll [22].

1.5. Fotokémiai degradáció és fotooxidáció

Fotodegradáció, más néven fotolízis a fény- vagy ultraibolya-sugárzás által kiváltott kémiai reakció. A fotolitikus reakciókban gyakran vesznek részt gyökök, mivel az első lépés egy vegyület kémiai kötésének homolitikus bontása. A fotodegradáción belül két folyamatot különítünk el: direkt fotodegradációt és fotokatalizált degradációt. Direkt fotodegradáció 300 nm alatti fény alkalmazásakor jön létre. A Föld felszínét ritkán éri el ilyen tartományú fény, ezért ez elhanyagolható. A fotokatalizált degradáció során a folyamatban a fény komponensek katalitikus hatású tulajdonságokkal rendelkeznek az adott bomlási folyamat lejátékozása során.[23]. A peszticidek degradációja ózonnal, hidrogén-peroxiddal vagy Fenton reakcióval

kombinálva igen nagy hatékonyságú oxidációs eljárást eredményez. Az erélyes oxidálószereket napjainkban gyakran használják ivóvizek és erősen szennyezett vizek tisztítására. További előnyeik, hogy feleslegük könnyen távozik a rendszerből, kezelés után további szennyezés forrásként nem kell velük számolni.

3. Peszticidek degradációjára irányuló vizsgálatok rendszerező áttekintése

A 2. táblázat összegzi az utóbbi évtizedek peszticidek bontására, környezetből való eltávolítására vonatkozó fontosabb irodalmak összegzését, melyben a vizsgált növényvédő szer, a kiváltott degradáció típusa, a degradáció mértékét nyomon követő technika (alapvegyület mennyiségi meghatározása kromatográfiásan) és a bomlás során keletkező termékek, amennyiben azonosították ezeket.

2. táblázat. Eltérő típusú peszticidek oxidációja

Vizsgált peszticid	Degradáció típusa	Degradáció kiváltása	Vizsgálati technika	Azonosított degradációs termékek	HIV
Bensulide Chlorethoxyfos Disulfoton Methidathion Methyl-parathion Phorat Phosmet Phostebupirim Temephos Terbufos	Kémiai	Cl [•]	GC-MSD LC-MS/MS	Szulfoxid Oxon szulfoxid Dioxon szulfoxid Dioxon szulfon	24
2,4-D Atrazine Fenithorion Metil-parathion	Fotokémiai	UV/TiO ₂ UV/H ₂ O ₂ /Fe(II) UV/O ₃	GC/MS LC/MS	Megfigyelhető volt a peszticidek degradációja	20
	Kémiai	O ₃			
Laition Metasystox Sevnol Ultracid	Fotokémiai	Foto-fenton	HPLC	80 %-os mineralizáció volt megfigyelhető	25
	Biológiai	Bakteriális			
Azinphos methyl Chlorpyrifos Dichlofenthion Dimethoate Parathion Phosmet Terbufos	Biológiai	Bakteriális	CAC	-	26

Tribufos					
Deltamethrin Lambda-Cyhalothrin Triadimenol	Kémiai	O ₃	HPLC	Megfigyelhető volt a peszticidek degradációja	27
	Fotokémiai	UV/O ₃			
	Biológiai	Bakteriális			
Petróleum származékok	Kémiai	Fenton-reagens	GC	54-97 %-os hatékonyságú	28
Atrazín	Kémiai	Fenton-reagens	-	-	29
Bromoxynil Trifluralin	Kémiai	O ₃ /H ₂ O ₂	HPLC Ion Trap-MS	A hatékonysága kisebb volt, mint 50 %	30
17 α -ethinylestradiol 17 β -estradiol Carbamazepine Cyanazine DEA DIA Estriol, Estrone Gemfibrozil Levonorgestrel Medroxyprogesterone Naproxen Norethindrone Progesterone Trimethoprim	Kémiai	O ₃	LC MS/MS	A peszticidek 65 %-nál kisebb oxidációs képesség volt megfigyelhető, amíg a hormonoknál 80 %	31
Carbaryl Dimethoate Methidathion Oxydemeton-methyl Sevnl	Kémiai	Foto-Fenton	OD Spektrométer HPLC	A biológiai degradáció 80 %-os hatékonyságú, míg a kémiai, 60 %-nál kisebb volt.	32
	Biológiai	Bakteriális			

A bomlás mértéke eltérő lehet, függ a vizsgált peszticid kémiai szerkezetétől, a kiváltott degradáció típusától és annak módjától. A bomlás mértékének megállapítása az alapvegyület mennyiségi meghatározásával történik, amely kromatográfiásan valósítható meg. Erre leggyakrabban gázkromatográfiás (GC) és folyadékkromatográfiás (HPLC, UPLC) vizsgálatot alkalmaznak.

3. táblázat. Fenuron, Diuron és EPTC degradációjának és azok vizsgálati körülményeinek összesítése

Vizsgált peszticid	Degradáció típusa	Degradáció kiváltása	Vizsgálati technika	Azonosított degradációs termékek	Ref.
Atrazin Fenuron Parachloroben- zoic acid	Kémiai	• Fe(III)/H₂O₂ • Fe(III) NTA/H₂O₂ • Fe(II)/O₂ • Fe(II) NTA/O₂ • Fe(II)/H₂O₂ • Fe(II) NTA/H₂O₂	HPLC	(Fe II / H ₂ O ₂ és Fe III / H ₂ O ₂) Nem volt hatékony A többinél megfigyelhet- ő volt degradáció	33
Atrazin Carbendazim Fenuron	Kémiai	O ₃ ^{•-} OH ^{•-}	HPLC/UV	7,2 pH-nál nem hatékony	34
Diuron Fenuron Monuron	Elektro- kémiai	OH ^{•-}	HPLC LC-MS	Az aromás gyűrűn található kloridok szubsztituáló- dnak-	35
2,4- dinitrotoluene 2,6- dinitrotoluene Diuron Prometon EPTC Linuron Molinate Nitrobenzene RDX	Kémiai	O₃/H₂O₂ → pH= 2; T = 22 °C UV/O₃ → pH= 2; T = 22 °C UV/H₂O₂ → pH= 7,2; T = 22 °C	HPLC-UV	Diuronnál alacsony oxidációs képességet mutatott, viszont az EPTC oxidációra képes	36

Az irodalmi előzmények alapján, melyben a feuron, diuron és EPTC oxidációját tanulmányoztuk (3. táblázat) és azt a következtetést vontuk le, hogy az említett növényvédő szer hatóanyagok közül a fenuron és diuron csekély mértékben oxidálhatóak hidroxid gyök segítségével. Ennek oka, hogy ezek a hatóanyagok a karbamid származékok csoportjába tartoznak. Az ebbe a csoportba tartozó peszticidek rendelkeznek egy karbamid és fenil csoporttal, melyek között külön-külön és együtt is jelentős kötési energia van, amit a hidroxid gyök nem képes felszakítani, csak az oldalláncként jelenlevő klorid-, metil és etil csoportokat

képes lehasítani. Viszont az EPTC és a hozzá hasonló molinát, melyek a tiokarbamátok közé tartoznak, hajlandóságot mutattak hidroxid gyökkel való reakcióra.

4. táblázat. Fenton-reakció kiváltása során alkalmazott vizsgálati körülmények

Szám	C _{Fe(II)}	C _{H₂O₂}	pH	T (°C)	t (min)	Ref.
1.	0,089-0,27 mmol/l	-	2-3	-	30 min	20
2.	0,36 mmol/l	2,9 mmol/l	2.7-2.9	-	45 min	25
3.	0,04 mol/l 0,4 mol/l	0.4 mol/l 4 mol/l	3	25 +/- 2	-	28
4.	0,03 mmol/l	3 mmol/l	2.5- 2.55	20-25	-	37
5.	0.5 mmol/l	1 mmol/l	3	-	30 min	38
6.	1:5		3-5	20-40	Rövidebb reakciók esetébe: 30-60 min Hosszabb reakciók esetében: 10-24 h	39
7.	8,9 mmol/l	970 mmol/l	>4	-	-	40
8.	0,18-0,36 mmol/l	10 mmol/l	2.8-2.9	20-25	28 day	41
9.	0,018 mmol/l	0,15 mmol/l	3	60	30 min	42
10.	0,089-0,45 mmol/l	0,29-0,88 mmol/l	4.6 +/- 3	27 +/- 1	40-120 min	43

Az irodalmi előzmények alapján elmondható (4. táblázat), hogy a Fenton-reakció savas környezetben (pH 3-5), 20-40 °C hőmérsékleten működik a leghatékonyabban. A reakcióhoz szükséges savas pH esetén a Fe(III) formává oxidálódott Fe(II) folyamatosan visszaalakul, így a katalízis állandó és addig tart, amíg a hidrogén-peroxid el nem fogy. A reakcióelegy lúgosításával a reakció teljesen leállítható, ami kicsapja az oldatban jelenlevő Fe(II) ionokat, melyek hiánya leállítja a hidrogén-peroxid katalitikus bontását. Továbbá érdemes megemlíteni, hogy a reakcióelegy temperálása is szükséges, mert a 40 °C fölé emelkedett reakcióelegy esetén a reakció lelassul, magasabb hőmérsékleten akár le is állhat. A Fe(II) oldott állapotból való eltávolítását kelátképző szerekkel is el lehet érni. Érdemes

megemlíteni, hogy a Fenton-reagenssel történő oxidáció nem csak peszticidek, hanem más szennyezők eltávolítására is alkalmas (pl.: hormonok, kőolaj származékok).

4. Peszticidek degradációs termékeik azonosítására irányuló vizsgálatok

5. táblázat. A peszticidek degradációs termékeik azonosítására irányuló vizsgálatok

Vizsgált peszticid	Degradáció típusa	Degradáció kiváltása	Vizsgálati technika	Megjegyzés	Ref.
Atrazin Diuron EPTC	Fotokémiai	TiO ₂ /UV	GC-MS	-	44
Imazalil Prokloráz	-	-	HPLC/ion trap MS LC/TOF-MS	A degradáció kiváltása nem mesterséges úton történt, hanem citrom- és narancsfélékben lett követve a növényvédő szerek bomlása.	45
EPTC Butilát Molinát Vernolát Cikloát	Fotokémiai	TiO ₂ /UV	GC/MS	-	46
Propanil Molinát	Fotokémiai	TiO ₂ /UV	GC/MS	-	47
Diazinon Methyl-parathion Parathion	Kémiai	O ₃	GC/MS	-	48
Dichlorvos Dimethoate	Fotokémiai	TiO ₂ /UV	GC/MS	-	49
Linuron	Fotokémiai	UV/ O ₃	MS	-	50

Bensulide, Chlorethoxyfos, Disulfoton, Methidathion, Methyl parathion	Kémiai	Cl ⁻	GC/MSD LC- MS/MS	Szulfoxid Oxon szulfoxid Dioxon szulfoxid Dioxon szulfon	24
2,4-D Atrazine Fenithorion Metil-parathion	Fotokémiai	UV/TiO ₂ UV/H ₂ O ₂ /Fe(II) UV/O ₃	GC/MS LC/MS	A hidroxilgyökök megtámadják az aromásgyűrűkön található halogéneket, majd azok lehasításával fenolokat hoznak létre.	20
	Kémiai	O ₃			
Quinalphos	Fotokémiai	TiO ₂ /UV	GC/MS	-	51

A kutatásaink során a peszticidek degradációs termékeit GC/MS vizsgálatokkal azonosítottuk. A vizsgálatokhoz négy peszticid modell vegyületet alkalmaztunk: EPTC, molinát, acetoklór, prokloráz. A modell vegyületeket Fenton-reakcióban hidrogén-peroxiddal Fe(II) jelenlétében oxidáltuk és a reakcióelegyek összetételét gázkromatográfiás vizsgálattal tanulmányoztuk.

III. ANYAG ÉS MÓDSZER

1. A vizsgált peszticidek tulajdonságainak összefoglalása

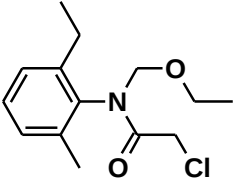
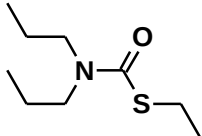
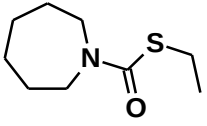
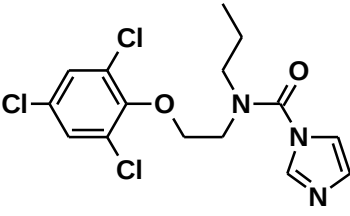
6. táblázat. A vizsgált peszticidek tulajdonságainak összesítése

	Acetoklór	EPTC	Prokloráz	Molinát
Peszticid típusa	Herbicide	Herbicide	Fungicide	Herbicide
Kémiai vegyülettípus	Acetanilid (klóracetanilid) származék	Tiokarbamát származék	Imidazol származék	Tiokarbamát származék
Tudományos elnevezés	2-klór-N-(etoximetil)-N-(2-etil-6-metil-fenil)-acetamid	S-etil-N,N-dipropil-tiokarbamát	N-propil-N-(2,4,6-triklór-fenoxi)-etil-imidazol-1-karboxamid	S-etil-perhidro-azepin-1-karbotiolát
Összegképlet	$C_{14}H_{20}ClNO_2$	$C_9H_{19}NOS$	$C_{15}H_{16}Cl_3N_3O_2$	$C_9H_{17}NOS$
Hatásmechanizmus	Fehérjeszintézis gátló	Fehérjeszintézis gátló	Fehérjeszintézis gátló	Fehérjeszintézis gátló
Alkalmazott növénykult.	Kukorica, búza, lucerna, bab, kelkáposzta,	Gyümölcsök, burgonya, kukorica.	Gabonafélék, gyümölcsök, dísnövények.	Széles levelű növények, fűvek, a rizs és egyéb termények

Károsító kultúra	Egynyári fűvek, széles levelű gyomok.	Egynyári fűvek, évelő gyomok	Gombák	Egynyári fűvek, évelő gyomok
Elő szervezetre gyakorolt hatásai	Bőrirritáló, légútizgató, karcinogén	Erősen szemirritáló, gyengén toxikus.	Erősen szem- és bőrirritáló	Erősen szemirritáló, gyengén toxikus
Veszélyeztetett állatok	Vízi élőlények.	Vízi élőlények.	Vízi élőlények.	Vízi élőlények
Molekulatömeg	269,5 g/mol	189,32 g/mol	376,67 g/mol	183,3 g/mol
Fizikai megjelenése	Olajosan folyékony (színe halvány borostyánkőtől ibolyáig)	Színtelentől a halvány sárgáig terjedő színű, aromás illatú folyadék.	Színe a borostyántól a színtelenig terjed, szagtalan, kristályos anyag	Tiszta folyadék, aromás és fűszeres illat.
Oldódik	Alkoholban, benzinben, acetonban, éterben	Vízben, acetonban, etil-alkoholban, kerozinban,	Vízben, acetonban, metanolban, 2-propanol, etil-acetátban, toluolban	Vízben, acetonban, etanolban, metanolban, xilolban, kerozinban
Vízeloldhatóság	223 mg/L, T=25 °C	375 mg/L, T=25 °C	34,4 mg/L, T=25 °C	880 mg/L, T=25 °C

2. A vizsgált peszticidek szerkezeti képletei

7. táblázat. A vizsgált peszticidek szerkezeti képletei

Acetoklór	EPTC
	
Molinát	Prokloráz
	

3. Felhasznált vegyszerek, oldatok leírása

3.1. A felhasznált anyagok

A vizsgálatainkba bevont négy peszticid az acetoklór, az EPTC, a prokloráz és a molinát főbb jellemzőit összesítve az 6. táblázat tartalmazza, a szerkezeti képleteik pedig a 7. táblázatban láthatók. Az oxidatív környezet létrehozásához $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$ -t és 30 %-os hidrogén-peroxid oldatot, az oxidáció leállítására pedig 1 M koncentrációjú NaOH oldatot használtunk. A vizsgálatainkhoz felhasznált peszticidek és a Fenton-rekció elindításához alkalmazott vegyszereket a Sigma Aldrich-től szereztük be.

3.2. Az oldatok elkészítésének módszerei

Az oldatok elkészítése három peszticid (acetoklór, EPTC, molinát) esetén 1000 ppm koncentrációjú törzsoldat elkészítésével indult, ezen törzsoldatokat desztillált vízzel 100 ppm koncentrációra hígítottunk. A proklorázt alacsony vízoldhatósága miatt metanolban oldottuk, amely koncentrációja ugyancsak 100 ppm volt.

3.3. Mintavételezés

A mintavételezéseket 5 órán keresztül, 30 percenként végeztük, majd a következő mintavételekre az oxidáció indítása után különböző időpontokban (1. nap; 3. nap; 5. nap; 7. nap; 9. nap; 10. nap) került sor. Az EPTC 0,5 M hidrogén-peroxiddal történő oxidációjakor az első órában 15 percenként, azt követően pedig 30 percenként vettünk mintákat.

A törzsoldatokból 1 ml mennyiségű mintákat vettünk, amelyekhez oxidáció a leállítására 1M NaOH oldatot adtunk. Három növényvédő szer mintához (acetoklór, EPTC, molinát) 10 μ L, a proklorázzal készült mintához pedig 20 μ L 1 M-os NaOH oldatot adagoltunk. A mintákban kivált $\text{Fe}(\text{OH})_2$ csapadékot 0,45 μm -es membránszűrővel távolítottuk el.

4. Az alkalmazott módszerek ismertetése

4.1. Spektrofotometria

A spektrofotometria alkalmas híg oldatokban lévő kromofór csoportot tartalmazó vegyületek kvalitatív és kvantitatív meghatározására. A módszer lényege, hogy a különböző anyagok a megfelelő hullámhosszúságú fény komponensek egy részét abszorbeálják, intenzitását csökkentik (5. ábra), ezért az abszorpció hullámhossz szerinti megoszlásából következtethetünk az anyag minőségére, avagy molekulaszervezetére, továbbá az adott hullámhosszúságú fény abszorpciójának a mértéke az adott anyag mennyiségéről ad információt. Az utóbbi arányosságot a Lambert-Beer törvény írja le (4. ábra).

A Lambert-Beer törvény szerint az I_0 a beeső fény intenzitása, I az átengedett fény intenzitása, ϵ a moláris abszorbancia (az 1 mol/dm^3 koncentrációjú kromofor oldat fényelnyelése, ha $l=1$), l a rétegvastagság (küvetthossz), c a kromofor, illetőleg a mérendő anyag koncentrációja.

A minták meghatározására elsősorban az ultraibolya (UV, 200-400 nm) és a látható fény (VIS, 400-800 nm) tartományban bekövetkezett fényabszorpción alapuló analitikai módszereket alkalmazzák, az infravörös (IR, > 800 nm) tartomány főleg a molekulaszervezet meghatározásában jelentős.

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

4. ábra. Lambert-Beer törvény

$$I_0 = I_A + I_T + I_R.$$

Abszorpció: $A_T = \frac{I_A}{I_0} = \frac{I_0 - I_T}{I_0} = 1 - T$

Abszorbancia: $A = \lg \frac{I_0}{I_T} = \lg \frac{1}{T}$

Transzmittancia: $T = \frac{I_T}{I_0}$

Reflektancia: $R = \frac{I_R}{I_0}$

5. ábra: Fényabszorpciót befolyásoló tényezők

Vizsgálataink során spektrofotometriás módszert alkalmaztunk a vizsgált peszticidek maximális elnyelési tartományának meghatározására, a degradáció tényének igazolására, valamint a degradáció előrehaladásának követésére.

4.2. Elválasztástechnikai módszerek

A kromatográfia során különböző keverékek elválasztását hajtjuk végre úgy, hogy a mintát egy álló fázison folyamatosan áramló mozgó fázisba juttatjuk és a komponensek elválása a két fázis közötti megoszláson alapul. (8. táblázat). A mozgó fázis minőségétől függően megkülönböztetünk gázkromatográfiát, folyadékkromatográfiát.

8. táblázat. A kromatográfiás módszerek felosztása halmazállapot szerint

Mozgófázis Állófázis	Gáz	Folyadék
Szilárd	GSC	Normál fázisú (NP) Fordított fázisú (RP) Ioncserélő (IEX) Molekula-méret (SEC-GPC) Hidrofób kölcsönhatású (HIC) Egyéb zárvány fém komplex
Folyadék	GLC	Megoszlásos folyadékkromatográfia

A gázkromatográfia illékony vagy illékonnyá tehető (származékképzés), míg a folyadékkromatográfia folyadékban oldódó anyagok elválasztására, mennyiségi meghatározására alkalmazható. Elsősorban környezeti minták, élelmiszerkomponensek, gyógyszeripari és humánklinikai területen alkalmazhatók ezen módszerek. Kiválóan alkalmasak például növényvédő szerek és maradékainak, élelmiszerek összetevőinek, gyógyszerek összetételének, szénhidrogének és származékainak, kozmetikumok adalékanyagainak és környezetszennyező anyagoknak a meghatározására.

Vizsgálataink során a különböző időközönként vételezett mintákban található növényvédő szer mennyiségi meghatározása GC-MS, illetve HPLC-MS technikával történt.

A prokloráz minták mennyiségi meghatározását Agilent típusú HPLC-DAD (Agilent Technologies 1200 Boston, U.S.A.) készülékkel hajtottuk végre. Az alkalmazott oszlop típusa Discovery C18 (250 mm x 4,6 mm, 4 µm pórusátmérő) (Agilent, U.S.A.). Az eluens B: acetonitril és A: foszfátpuffer (1 mM, pH=9) volt. Az elválasztás során 1,0 ml/min áramlási sebességet és gradiens elúciót alkalmaztunk a következő gradiens programmal: 0 min 30% B, 2 min 30% B, 20 min 66% B, 30 min 66% B, 32 min 30% B, 35 min 30% B. A meghatározás diódasoros detektálással 203 nanométer hullámhosszon történt. A módszer kimutatási határa proklorázra 0,154 mg/l, érzékenysége 78,87.

A gázkromatográfiás vizsgálatokat GC-FID QP-2010S Shimadzu (Shimadzu, Kyoto, Japán) műszer, HP-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) kolonna, hélium vivőgáz (1 ml/perc) lángionizációs detektor (FID – flame ionization detector) alkalmazásával végeztük, a 9. táblázatban összegzett működési paraméterekkel. Az egyes peszticidekre a kimutatási határok a következők voltak: acetoklór: 0,8 mg/l; EPTC: 0,7 mg/l; molinát: 0,851 mg/l.

9. táblázat. A GC-FID vizsgálatok működési paramétereinek összesítése

	T_{injektálás}	Kolonna hőmérsékleti adatai	T_{FID}
acetoklór	250 °C	80 °C-ről 15 °C/perc 280 °C-ig, (2 perc izoterm)	280 °C
EPTC, molinát	250 °C	100 °C (0,5 perc izoterm) 20 °C/perc 280 °C-ig, (3 perc izoterm)	280 °C

A GC-MS vizsgálatokat GC-MS QP-2010S Shimadzu (Shimadzu, Kyoto, Japán) műszer, HP-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) kolonna, hélium vivőgáz (1 ml/perc) GC-MS QP-2010S detektor (ionizációs mód: EI (70 eV)) alkalmazásával végeztük, a 10. táblázatban összegzett működési paraméterekkel. Az egyes peszticidekre a kimutatási határok a következők voltak: EPTC: 0,7 mg/l; molinát: 0,851 mg/l.

10. táblázat. A GC-MS vizsgálatok működési paramétereinek összesítése

	T_{injektálás}	Kolonna hőmérsékleti adatai	T_{EI}
EPTC	250 °C	100 °C (0,5 perc izoterm) 20 °C/perc 280 °C-ig, (3 perc izoterm)	280 °C
molinát	250 °C	100 °C (0,5 perc izoterm) 20 °C/perc 280 °C-ig, (3 perc izoterm)	280 °C

IV. EREDMÉNYEK

1. Fenton-reakció során alkalmazott oxidációs rendszerek redox potenciálja

A kísérleti munka elkezdése előtt felmértük, melyek a Fenton-reakció leghatékonyabb lejátszódásához megfelelő körülmények. Ezt az elkészített oldatok oxidációs potenciáljának mérésével állapítottuk meg. Ehhez Inolab pH 7.40 típusú potenciométert alkalmaztunk, Electrode Sentix ORP elektróda alkalmazásával. A vizsgálatok során elsősorban a hidrogén-peroxid koncentrációját változtattuk, azonos koncentrációjú Fe(II) jelenlétében. A reakció blokkolásához nátriumhidroxidot és acetanilidet alkalmaztunk. Az egyes vizsgálati rendszerek redox potenciálját a 11. táblázat összegzi.

11. táblázat. Fenton-reakció során alkalmazott oxidációs rendszerek oxidációs potenciálja

Szám	$E_{\text{ORP}}(\text{H}_2\text{O})$ [mV]	$E_{\text{ORP}}(\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2)$ [mV]	$E_{\text{ORP}}(\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe(II)})$ [mV]	Megjegyzés
1.	131	198	274	0,5 M H_2O_2 0,003 M Fe(II) 0,5 M acetanilid
2.	130	222	291	1 M H_2O_2 0,003 M Fe(II) 1 M acetanilid
3.	130	222	291	1 M H_2O_2 0,003 M Fe(II)
4.	196	225	295	1,5 M H_2O_2 0,003 M Fe(II) 0,5 M NaOH
5.	160	232	305	2 M H_2O_2 0,003 M Fe(II) 0,5 M NaOH

A rendszer oxidációs potenciáljának mérését minden esetben az oldószer (desztillált víz), majd a komponensek (Fe(II), H₂O₂) meghatározott sorrendben történő hozzáadagolása után mértük. A táblázatban látható, hogy a H₂O₂ hozzáadása emelte a rendszer redoxpotenciálját, amit a Fe(II) tovább növelt.

Az 1. és 2. esetben acetanilidet adagoltunk a rendszerhez, mely a H₂O₂ bomlását volt hivatott megállítani. Ezzel ez eljárással a redoxpotenciálban nem észleltünk változást, ezért nem folytattuk az adagolását. Ennek oka, hogy a H₂O₂ a Fe(II) hozzáadásakor teljesen elbomlik. Ezt a H₂O₂ kvalitatív vizsgálatával igazoltuk.

A 4. és 5. esetben a reakció leállítására NaOH-t adagoltunk, ezzel a módszerrel sikeres volt az oxidáció leállítása. A nátrium-hidroxiddal történő blokkolás, a Fenton-reakció pH értékre való érzékenységen alapul, mivel az lúgos közegben teljesen leáll. A pH változást indikátorpapírral mértük, így következtetve az átcsapási pontra, melyből kiszámítható a mintavételnél szükséges mennyiségű blokkoló szer adagolásának mennyisége.

12. táblázat. Fenton-reakció során alkalmazott oxidációs rendszerek oxidációs potenciálja

Szám	E _{ORP} (H ₂ O) [mV]	E _{ORP} (H ₂ O + Fe(II)) [mV]	E _{ORP} (H ₂ O + Fe(II) + H ₂ O ₂) [mV]	Megjegyzés
1.	136	238	288	1 M H ₂ O ₂ 0,003 M Fe(II)
2.	187	242	287	1,5 M H ₂ O ₂ 0,003 M Fe(II)

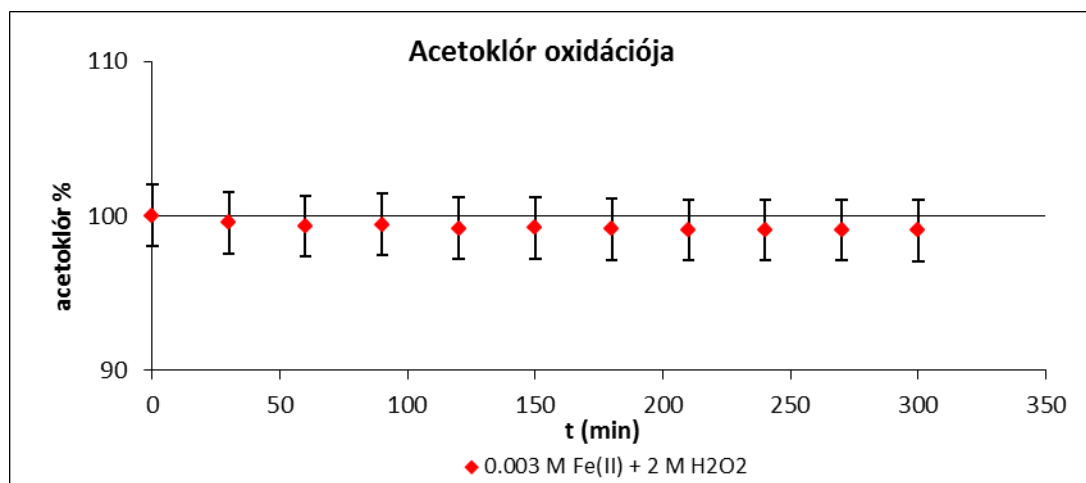
A Fenton-reakció körülményeinek vizsgálatai közben felmerült a kérdés, hogy a Fe(II) és a H₂O₂ eltérő sorrendben történő beadagolása az előző eredményekhez képest eltérő oxidációs potenciálváltozást okoz-e. A 12. táblázat eredményeiből látható, hogy a komponensek eltérő sorrendű beadagolása elhanyagolható mértékű redox potenciál változást okoz.

13. táblázat. Fenton-reakció során alkalmazott oxidációs rendszerek oxidációs potenciálja

Szám	(MeOH)	(MeOH + H ₂ O ₂)	(MeOH + H ₂ O ₂ + Fe(II))	Megjegyzés
1.	438	180	275	2 M H ₂ O ₂ 0,003 M Fe(II) 1 M NaOH

A prokloráz alacsony vízdoldhatósága miatt szükségessé vált a metanolban történő oldás, ezért meg kellett vizsgálnunk, hogy erre a peszticidre alkalmazott oldószer befolyásolja-e a Fenton-reakció beindulását, majd az alkalmazott blokkoló szer hatékonyságát. Az eredményekből (13. táblázat) megállapítható, a metanolban való oldás nem gátolja a reakció beindulását, viszont csökkenti az oxidációs potenciálját. Továbbá a blokkolásra, az előző vizsgálatokhoz képest, több NaOH-t kellett alkalmaznunk.

2. Acetoklór oxidációjának mértéke különböző körülmények között



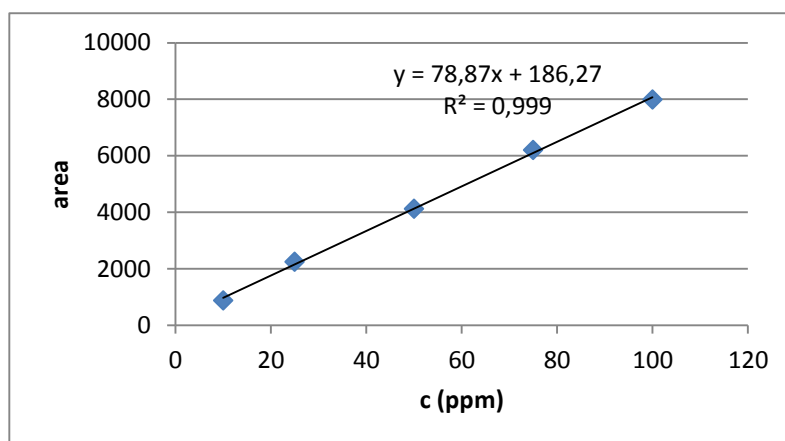
6. ábra. Acetoklór oxidációja 2 M hidrogén-peroxiddal

Az acetoklór mennyisége 0,003 M Fe(II)-t és 2 M H₂O₂ jelenlétében 5 órát követően sem csökkent, oxidációja nem valósult meg. A rendszer redoxpotenciálja: 305 mV volt. Az eredmények az acetoklór oxidációval szembeni jelentős ellenálló képességét igazolja. Az irodalomban közölt vizsgálatok besugárzással és mikrobiológiai bontással történt

eredményeket tartalmaznak, az acetoklór oxidációval szembeni viselkedését nem tanulmányozták. [52, 53]

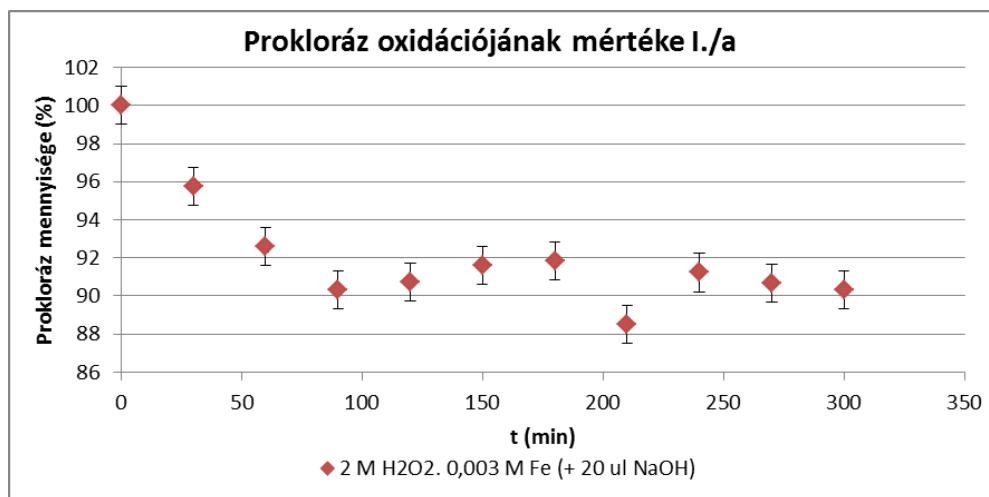
Összegezve kijelenthetjük, hogy eredményeink újszerűnek tekinthetők, mivel hasonló megközelítéssel az acetoklór oxidációs átalakulását nem vizsgálták. Ennek az oka az acetoklór jelentős stabilitása lehet, enyhén oxidatív körülmények között.

3. Prokloráz oxidációja különböző körülmények között



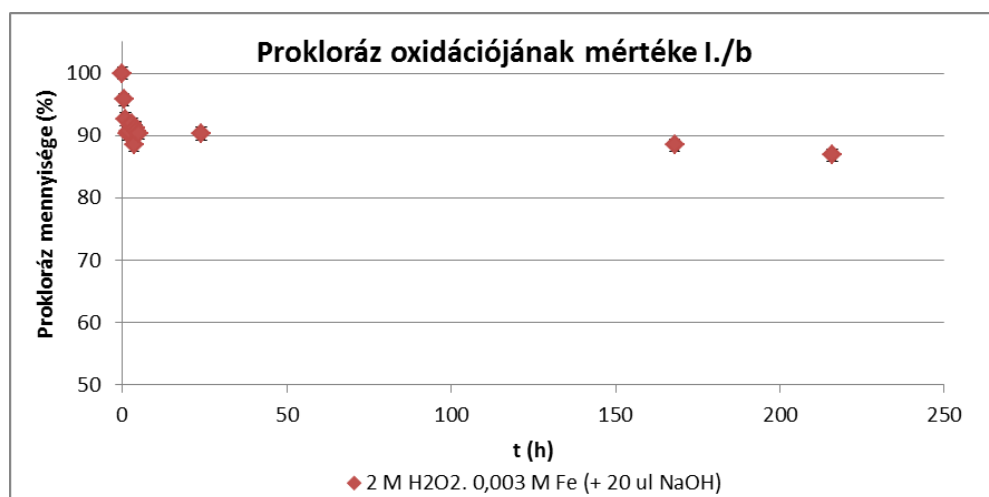
7. ábra. Jelintenzitás a koncentráció függvényében

A 7. ábra mennyiségi meghatározására felhasznált kalibrációs egyenest és az egyenes egyenletét, valamint a korrelációs együtthatóját (R) ábrázolja és az ábra alapján látható, hogy a vizsgált koncentráció tartományban a kvantitatív meghatározás alapjául szolgáló detektálás lineárisan változik a koncentrációval. Ezt a kalibrációs sort egy 100 ppm koncentrációjú törzsoldatból hígítással készítettük, melyek a tagjai a következő koncentrációjú mintákból álltak: 100 ppm; 75 ppm; 50 ppm; 25 ppm; 10 ppm.



8. ábra. Prokloráz oxidációja 2 M hidrogén-peroxiddal (0-1440 min)

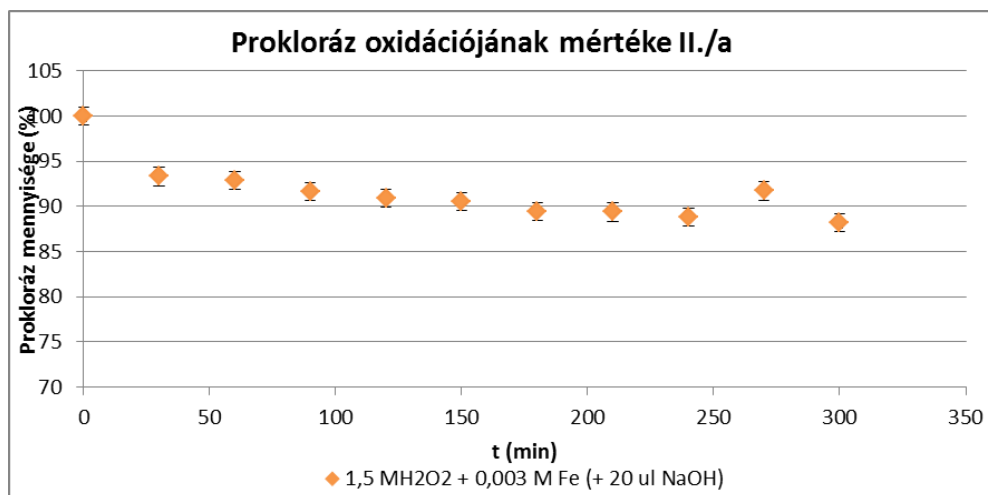
A prokloráz oxidációjának elindításához 0,003 M Fe(II)-t és 2 M H₂O₂-t használtunk, melynek redox potenciálja 305 mV volt. A diagram 0. és 30. percben vett minta eredményei között egy jelentős koncentráció csökkenés figyelhető meg, amelyet a hidrogén-peroxiddal történő oxidáció okozott. A diagram további pontjaiban nagy ingadozások láthatók, de ezek még szóráson belül találhatók, ezért elmondható, hogy mérési hiba okozhatta. A 300. percben vett mintának 90,34 % prokloráz tartalma volt.



9. ábra. Prokloráz oxidációja 2 M hidrogén-peroxiddal (0-216 h)

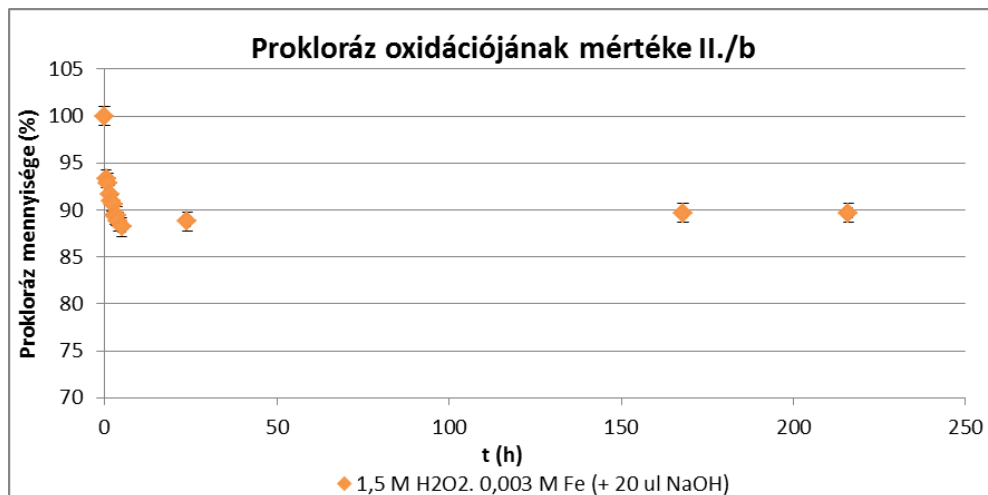
Az oxidáció elindítását követően még három mintavétel történt, a 24. (90,29 %), a 168. (88,43 %) és a 216. órában. Az utolsó minta prokloráz tartalma 86,85 % volt, így az

eredmények ismeretében elmondható, hogy ez az oxidációs rendszer 13,15 %-os degradációra képes.



10. ábra. Prokloráz oxidációja 1,5 M hidrogén-peroxiddal (0-1440 min)

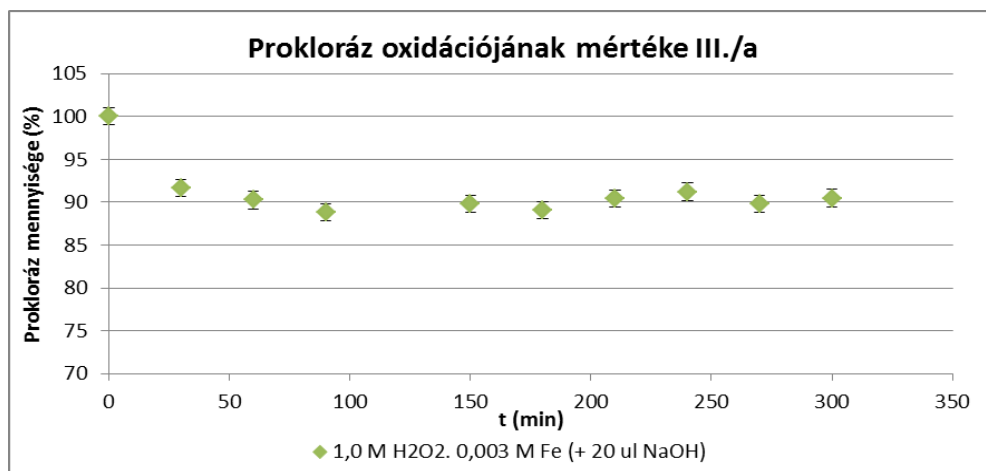
A reakció elindításához, amellyel a proklorázt oxidáltuk, 0,003 M Fe(II)-t és 1,5 M H₂O₂-t használtunk. Ennek a rendszernek 295 mV a redox potenciálja. A diagramon a 0. és 30. percben vett minta eredményei között nagy csökkenés látható, amit a hidrogén-peroxid okozott. A második mintát követően fokozatos csökkenés figyelhető meg. A 300. percben 88.19 % prokloráz tartalom volt mérhető.



11. ábra. Prokloráz oxidációja 1,5 M hidrogén-peroxiddal (0-216 h)

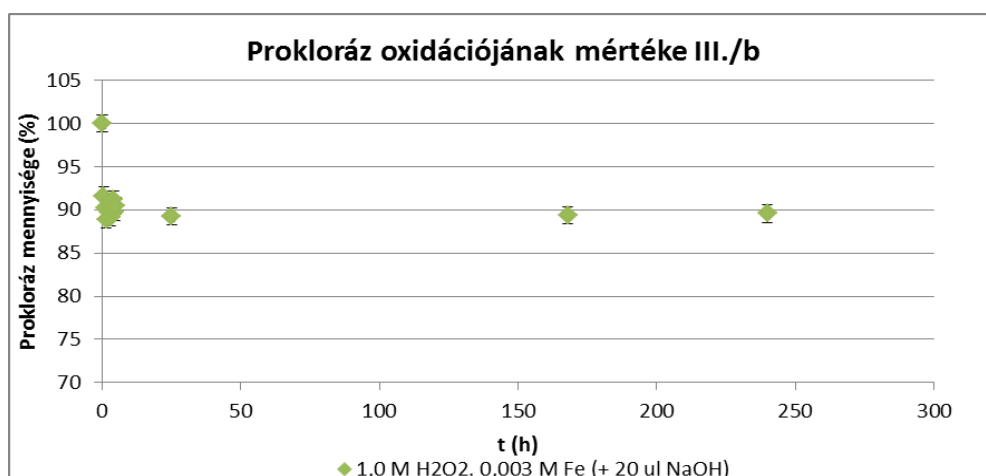
Az oxidáció elindítása után az 1., 7. és 9. napon történt mintavétel. A 168. órában a prokloráz mennyisége 89,96 % volt. Az utolsó mintavétel a 216. órában történt, ennek a

prokloráz tartalma megegyező az előző mintáéval, azaz 89,96 % volt. Az utolsó két mintában, a 24 órás mintához képest, ezt a csekély növekedést okozhatta mérési hiba.



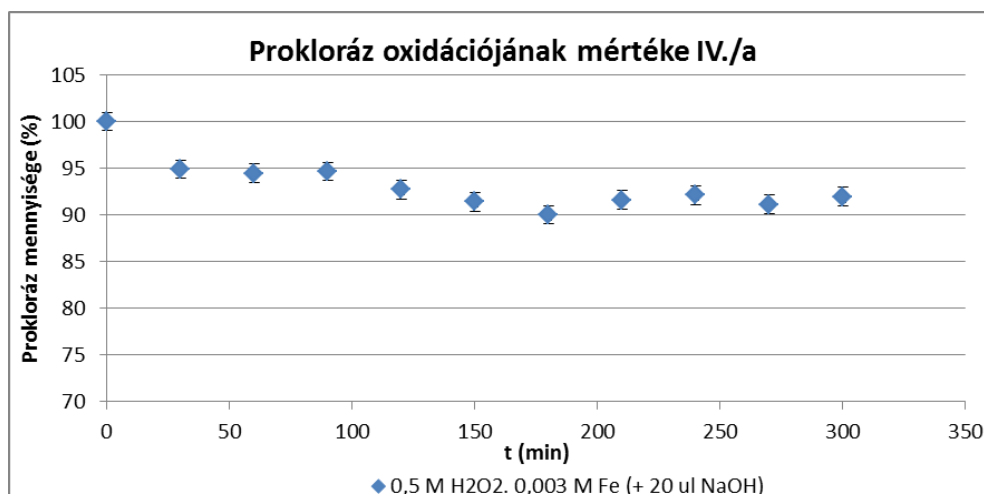
12. ábra. Prokloráz oxidációja 1 M hidrogén-peroxiddal (0-1500 min)

Az oxidáció elindításához 0,003 M Fe(II)-t és 1,0 M H₂O₂-t használtunk, ennek a rendszernek 291 mV a redox potenciálja. Az eredményeken látható, hogy a 0. és 30. percben vett minta eredményei között a prokloráz mennyisége nagyot csökken, amit a hidrogén-peroxid okozott. A második minta után a negyedik, azaz 120. percben vett mintáig, fokozatos csökkenés figyelhető meg. A 150. és a 270. perc között vett mintákban ingadozás figyelhető meg, de ezek még szóráson belül találhatók. A 300. percben vett mintának 90,48 % volt a prokloráz tartalma.



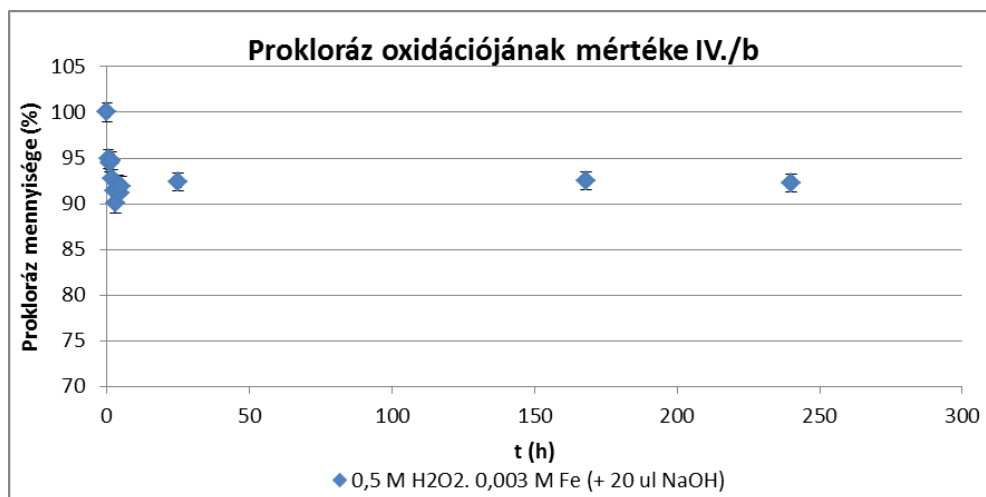
13. ábra. Prokloráz oxidációja 1 M hidrogén-peroxiddal (0-240 h)

A következő mintavételezésre a reakció indítása utáni 25. órában került sor. Ebben 89,24 % prokloráz tartalom volt mérhető. Ez után a 7.(168. óra) és 10. napon (240. óra) történt mintavétel. A 168. órában a prokloráz mennyisége 89,35 % volt. A 240. órában vett minta peszticid tartalma megegyező volt az előzővel, azaz 89,55 % . Az utolsó két mintában a 24 órás mintához képest, ezt a csekély növekedést okozhatta mérési hiba.



14. ábra. Prokloráz oxidációja 0,5 M hidrogén-peroxiddal (0-300 min)

A reakció elindításához 0,003 M Fe(II)-t és 0,5 M H₂O₂-t használtunk, ami 275 mV redox potenciállal rendelkező környezetet állított elő. Az eredményekben a 0. és 30. percben vett minta között egy hirtelen csökkenés tapasztalható, amit a hidrogén-peroxid okozott. A második minta után, a 120. percben vett mintáig lassú csökkenés figyelhető meg. A 150. és 270. percben vett minták között ingadozás tapasztalható, mivel ezek még szóráson belül találhat, ezért a műszer mérési hibájának vehető. A 300. percben vett mintának 90,48 % volt a prokloráz tartalma. Az eredményekből megállapítható, hogy a törzsoldat peszticid tartalma 300 perc oxidáció után 9,62 %-ot csökkent.

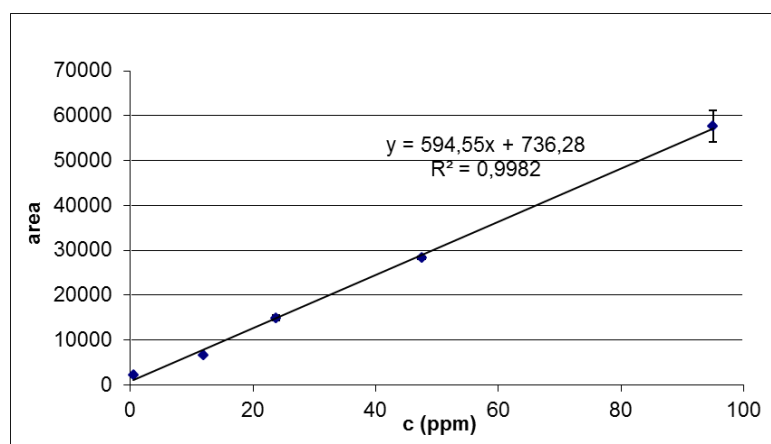


15. ábra. Prokloráz oxidációja 0,5 M hidrogén-peroxiddal (0-240 h)

A reakció indítását követő 300 perces folyamatos mintavétel után, az 1.; 7. és 10 napon történt újabb mintavétel. Ezeket a 24.; 168. és 240. órában vettük. A diagramon egy kisebb emelkedést láthatunk a 300 perces eredményhez képest, de ezek, mivel még szóráson belül találhatók elfogadhatóak eredményként.

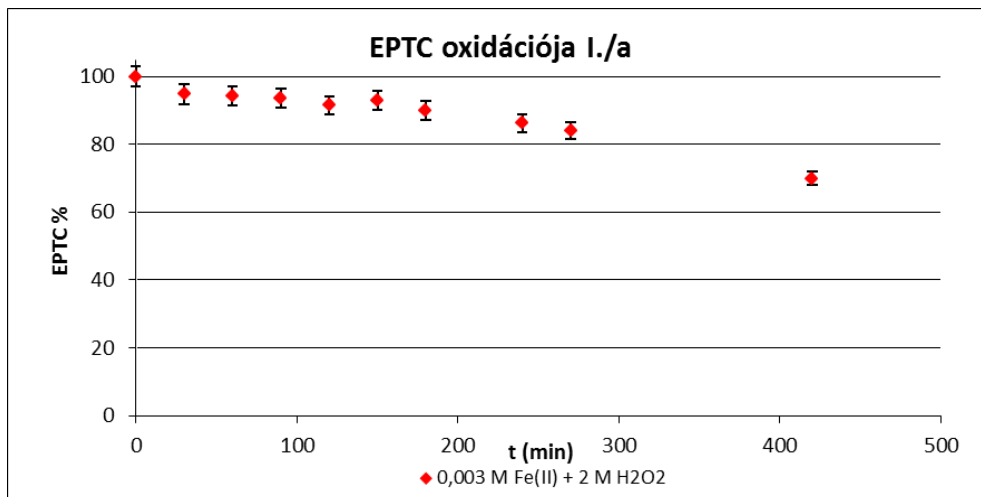
Összegezve megállapítható, hogy a prokloráz oxidációval szembeni stabilitása nagy, számottevő mértékű degradációt nem tapasztaltunk. A kapott eredményekhez hasonlókat az irodalomban eddig nem közöltek.

4. EPTC oxidációja különböző körülmények között



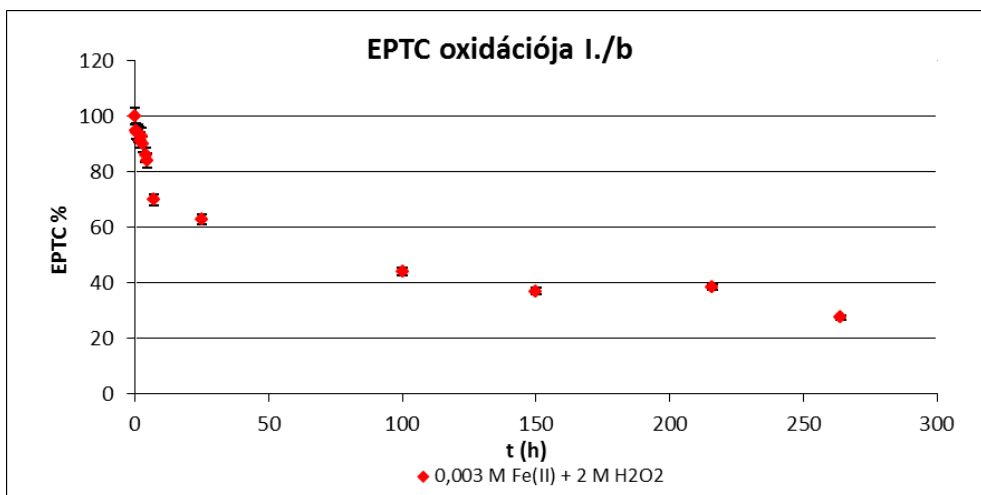
16. ábra. Jelintenzitás a koncentráció függvényében

A 2. diagram az EPTC mennyiségi meghatározására felhasznált kalibrációs egyenest és az egyenes egyenletét, valamint a korrelációs együtthatóját (R) ábrázolja. Ezt a kalibrációs sort egy 95 ppm-es törzsoldatból hígítottuk ki, melyek a tagjai a következő koncentrációjú mintákból álltak: 95 ppm, 47,5 ppm, 23,75 ppm, 11,88 ppm, 0,475 ppm.



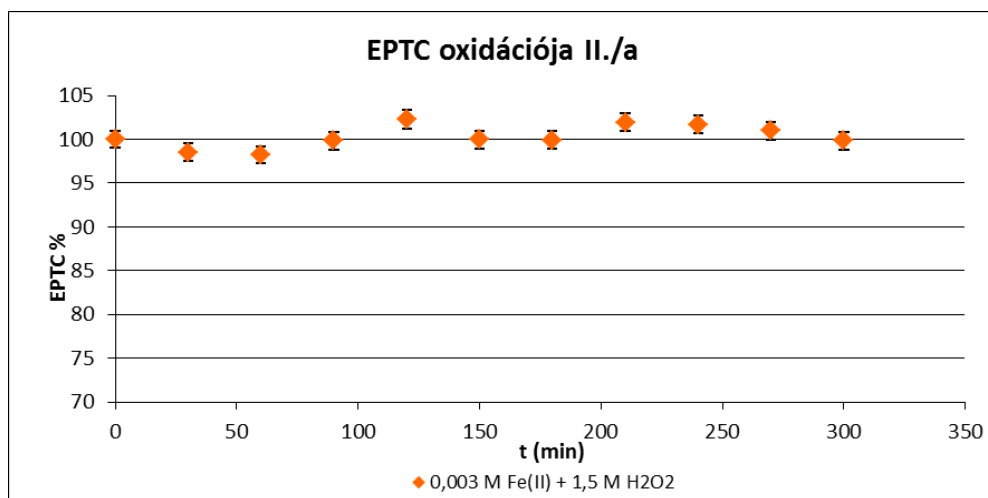
17. ábra. EPTC oxidációja 2 M hidrogén-peroxiddal (0-420 min)

Az EPTC oldat oxidációja során a 0,003 M Fe(II)-t és 2 M H₂O₂-t alkalmaztunk. A rendszer redox potenciálja 305 mV. A diagramon jól látható a reakcióidő előrehaladásával az EPTC mennyiségének fokozatos csökkenése. A kiindulási mennyiség 86 %-a volt átalakulatlan a reakció 270 percét követően. 30 %-os degradáció 420 perces oxidálást követően volt mérhető.



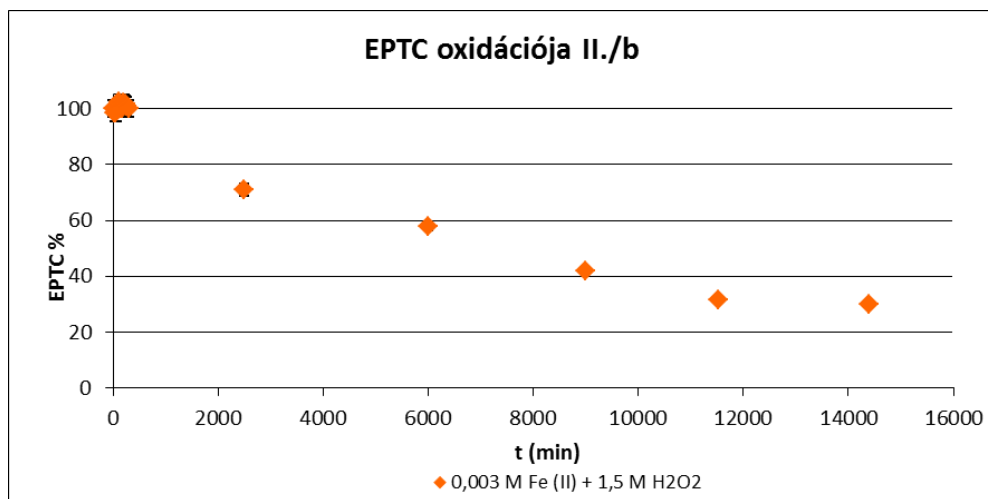
18. ábra. EPTC oxidációja 2 M hidrogén-peroxiddal (0-264 h)

A degradáció tovább fokozódott, a kiindulási mennyiség 40 %-a volt visszamérhető a 100- 210 órás mintákból, azaz a degradáció 60 %-os volt. A reakció 11 napját követően (264 óra) a kiindulási mennyiség csupán 27,5 %-a volt jelen a mintában. Azaz a gázkromatográfiás mérések eredményei alapján megállapítható, hogy ilyen oxidációs körülmények között (0,003 m Fe(II) + 2 M H₂O₂) az EPTC oldat 72,5 %-a lebontható.



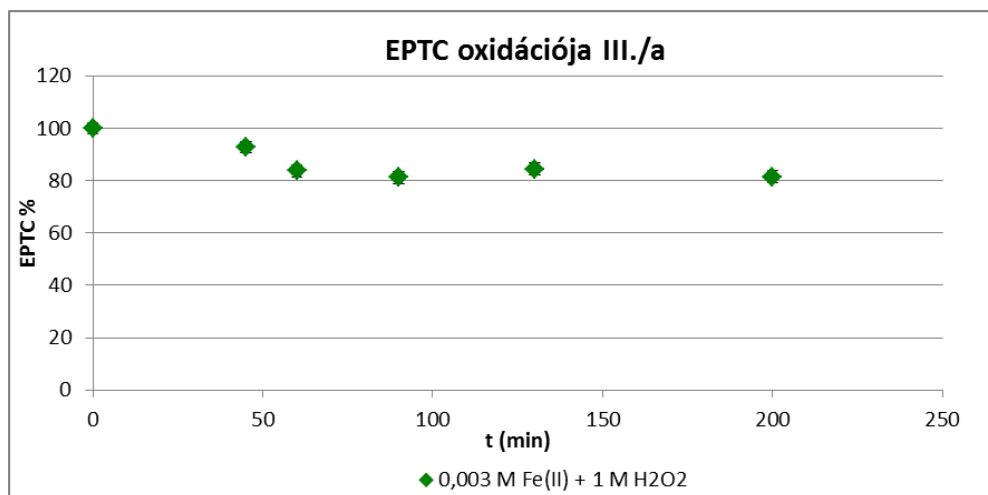
19. ábra. EPTC oxidációja 1,5 M hidrogén-peroxiddal (0-300 min)

Az EPTC oxidációjakor 295 mV redoxpotenciálú oxidációs környezetet 0,003 M Fe(II)-t és 1,5 M H₂O₂-t felhasználásával értünk el. Az 5 órán keresztül vételezett minták EPTC koncentrációja 100 ± 5 % között mozgott, számottevő csökkenés nem volt megfigyelhető. Az EPTC oxidációja ilyen körülmények között nem volt kiváltható.



20. ábra. EPTC oxidációja 1,5 M hidrogén-peroxiddal (0-600 h)

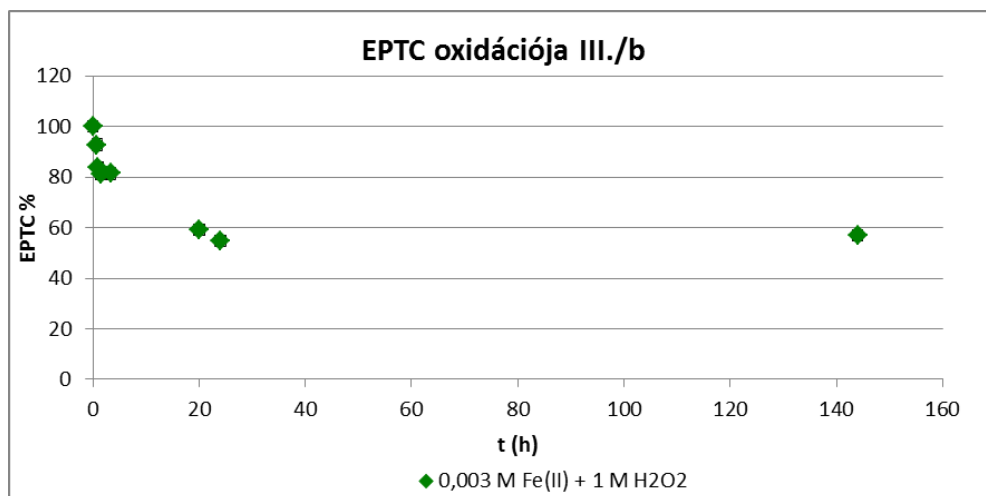
A reakció 5. óráját követően az EPTC koncentrációja csökkent, a kiindulási mennyiség 71 %-a volt mérhető 41 óra és 42 percet követően a vett mintában. Az EPTC oxidációja az idő előrehaladtával tovább fokozódott, 42 %-a bomlott el (100. órás mintavétel). A 192. órában vett mintában a kiindulási EPTC mennyiségének 31,7 %-a volt, tehát 68,3 %-os volt a bomlás. Az utolsó mintavételre a 10. napon (600 óra) került sor, ahol az előzőhöz képest csak pár százalékos további bomlást tapasztaltunk.



21. ábra EPTC oxidációja 1 M hidrogén-peroxiddal (0-200 min)

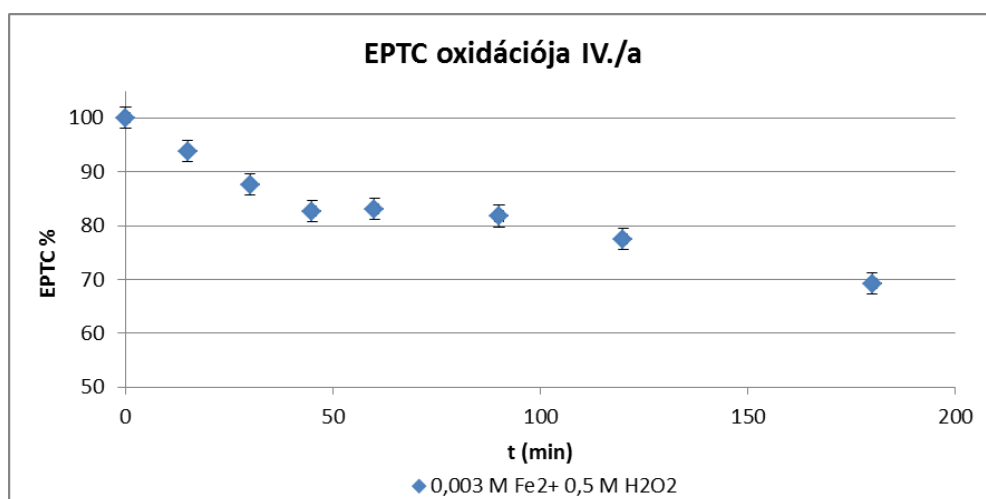
Az EPTC oxidációját egy 291 mV redoxpontenciálú oxidációs környezetben kezdtük meg, melyet 0,003 M Fe(II)-t és 1 M H₂O₂-t hozzáadásával állítottunk elő. A diagramon jól

megfigyelhető az EPTC mennyiségének fokozatos csökkenése a reakcióidő előrehaladásával. A 200. percnél 18,55 %-os degradáció volt mérhető.



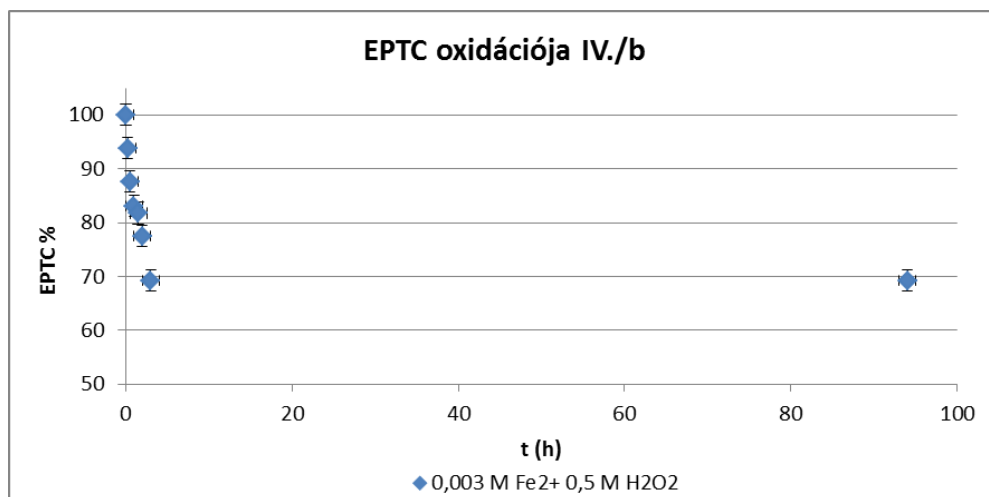
22. ábra. EPTC oxidációja 1 M hidrogén-peroxiddal (0-144 h)

Az oxidáció indítása után, a következő napokban még mérhető volt az EPTC mennyiségének csökkenése, viszont a 24. és a 144. órában vett minták között csekély eltérés volt tapasztalható. Az utóbbiban 56,79 %-os EPTC tartalom volt mérhető, azaz ez a rendszer 43,21 %-os bomlást volt képes előidézni.



23. ábra. EPTC oxidációja 0,5 M hidrogén-peroxiddal (0-180 min)

Az EPTC oxidációjakor 274 mV redoxpotenciálú oxidációs környezetet 0,003 M Fe(II)-t és 0,5 M H₂O₂-t felhasználásával állítottuk elő. A diagramon jól látható, hogy a 45. percig egy meredek, de egyenletes csökkenés következett be. Viszont ettől a ponttól (45. perc) az oxidáció már nem mondható olyan egyenletesnek, mint a 45. percig, az intenzitása is minimálisan, de csökkent. A 180. percben az EPTC kiindulási mennyiségének már csak a 69,23 %-a volt mérhető az oldatban.



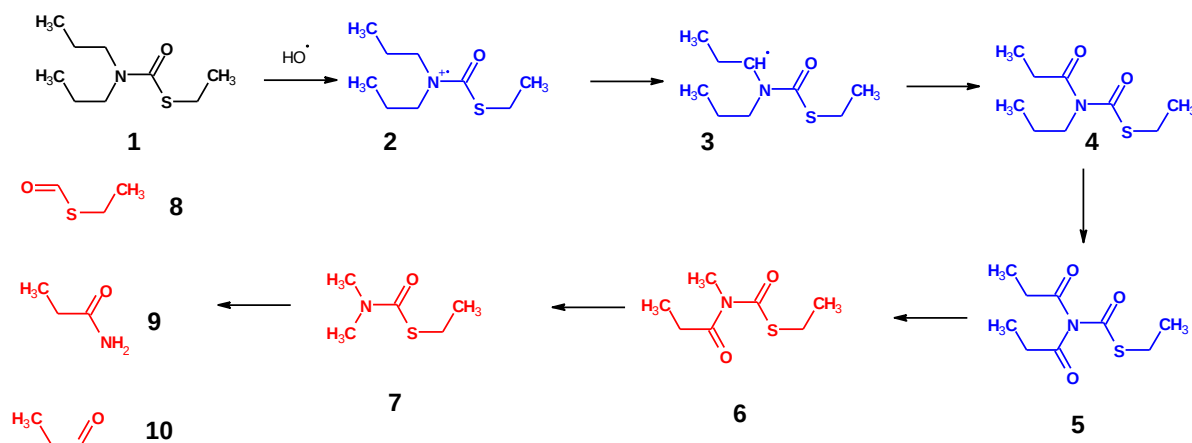
24. ábra. EPTC oxidációja 0,5 M hidrogén-peroxiddal (0-94 h)

Az oxidáció indítását követően a 94. órában került a következő mintavételre. Ennek a mintának az EPTC tartalma a kiindulási mennyiséghez képest 69,19 % volt, azaz a csökkenés mértéke a 24 órás mintához képest nem számottevő. Az eredmények ismeretében elmondható, hogy ez a rendszer további oxidációra nem képes, így nem folytattunk további vizsgálatokat. Az EPTC oxidációval szembeni stabilitásának vizsgálatát eddig nem tanulmányozták, az irodalom mikrobiológiai és fotokémiai lebontási eljárásokat közöl. [54, 55]

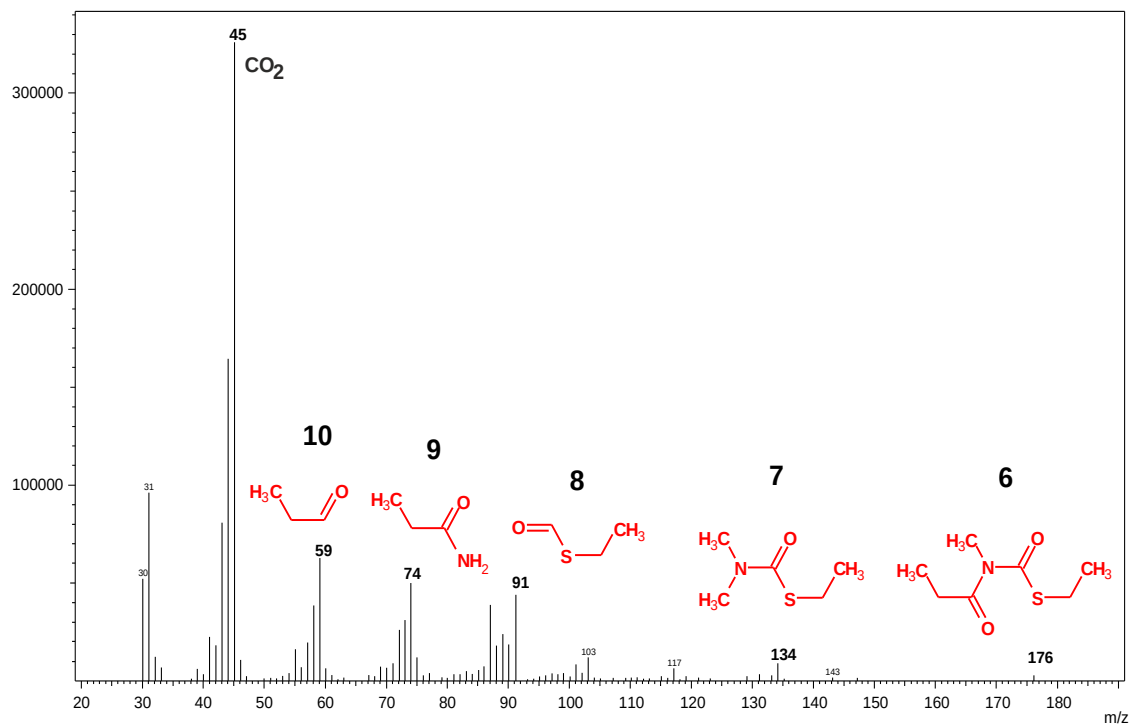
Összegezve megállapíthatjuk, hogy az EPTC stabilitása az oxidatív bontási körülmények között kicsi, megfelelő körülmények között 30%-os bomlást sikerült kimutatni, vizsgálatainkhoz hasonló eredményeket az irodalom nem tartalmaz, csak fotokémiai és mikrobiológiai bomlás vizsgálatok eredményeit publikálták.

5. Az EPTC Fenton-reakció által kiváltott degradációjának a javasolt átalakulási sémája

Az oxidáció első lépésében a kiindulási vegyület (1 – fekete) az amid csoport nitrogén atomján egy gyökkation alakul ki (2), amely a molekulán belüli átrendeződéssel átalakul a szomszédos szénatomon levő gyökké (3). Ez után molekuláris oxigén hatására egy peroxo származék képződik, amely átalakul karbonil csoporttá (4). Az oxidáció következő lépésében a szomszédos szénatomon is karbonil csoport jön létre (5), a 2-5 vegyületek az átalakulási séma feltételezett származékai (kékkel jelölve) majd metil csoportok lehasadásával (6, 7) molekulán belüli fragmensek keletkeznek, amelyek tiokarbamát származékok. A tömegspektrometriás elemzés a 6. számmal jelölt vegyület jelenlétét kimutatta (piros), az abból keletkező kis-molekulatömegű fragmensek (7-10, piros) további hasadások eredményei.



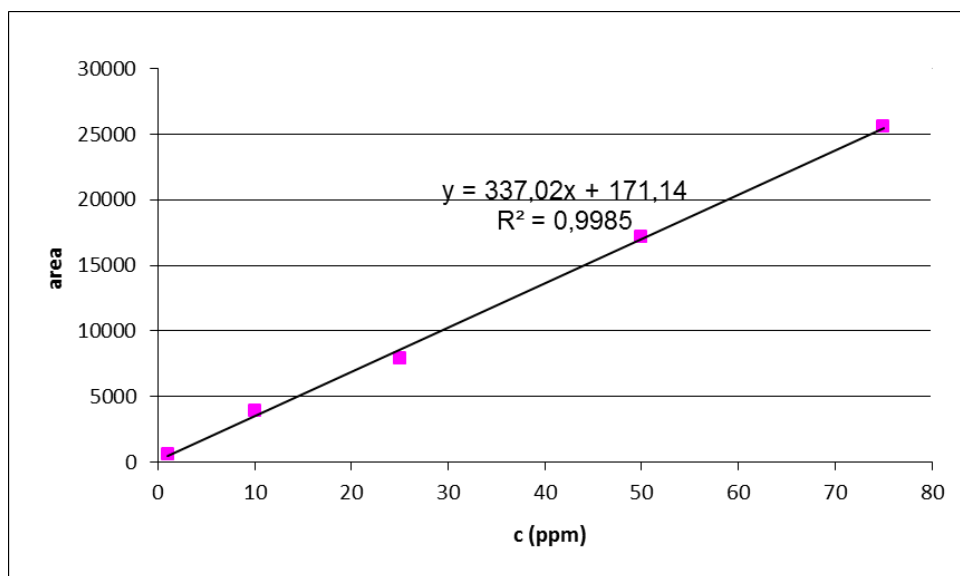
25. ábra. Az EPTC Fenton-reakció által kiváltott degradációjának a javasolt mechanizmusa



26. ábra. Az EPTC GC-MS spektruma 5 órás oxidációt követően és a főbb termékek tömegspektruma

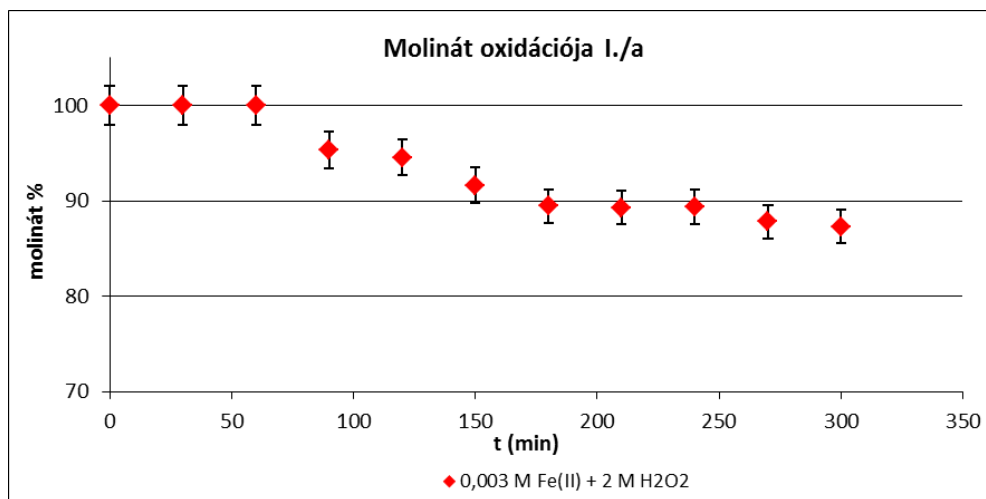
Összegezve: a javasolt reakcióséma első öt eleme feltételezett reakció komponenseket tartalmaz, azonban a tömegspektrometriás vizsgálat a 6-al jelzett tiokarbamát származékot kimutatta és az abból levezethető fragmensek is megjelentek a tömegspektrumban. Ezen fragmensek és reakciókomponensek kimutatása, valamint a feltételezett reakcióséma EPTC-re történő kidolgozását első alkalommal jelen munka során végeztük el.

6. Molinát oxidációja különböző körülmények között



27. ábra. Jelintenzitás a koncentráció függvényében

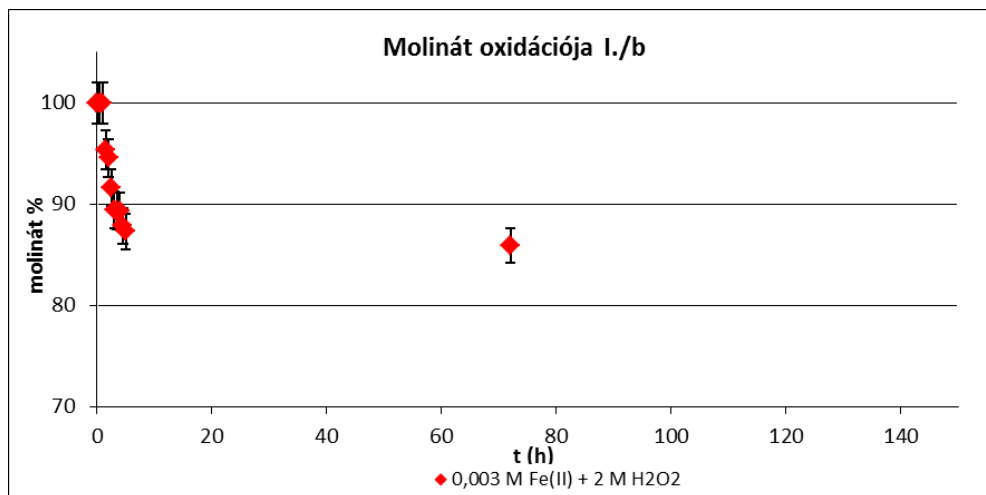
A 27. ábra a molinát mennyiségi meghatározására felhasznált kalibrációs egyenest és az egyenes egyenletét, valamint a korrelációs együtthatóját (R) ábrázolja. Ezt a kalibrációs sort egy 100 ppm-es törzsoldatból készítettük, melyek a tagjai a következő koncentrációjú mintákból álltak: 75 ppm, 50 ppm, 25 ppm, 10 ppm, 1 ppm.



28. ábra. Molinát oxidációja 2 M hidrogén-peroxiddal (0-300 min)

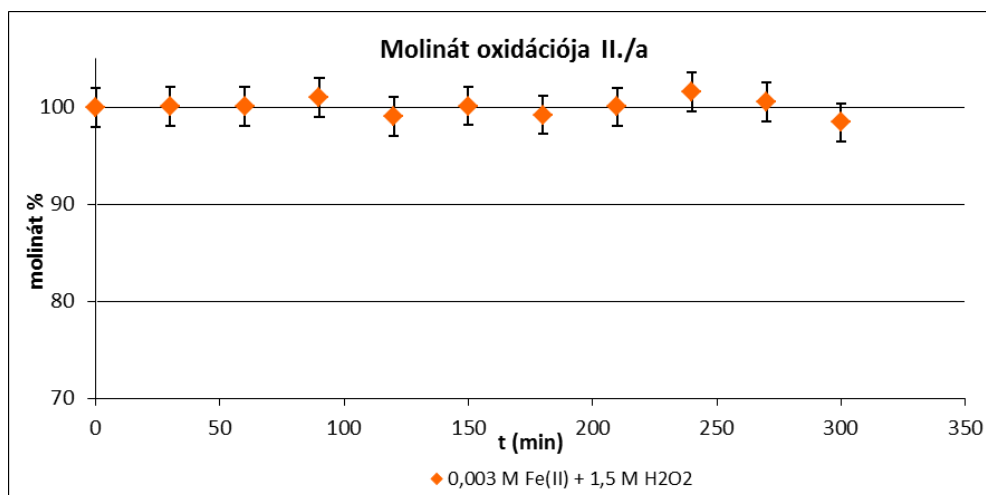
A 28. ábra a molinát oxidációjához tartozó eredmények láthatók. Az oxidáció elindításához 0,003 M Fe(II)-t és 2 M H₂O₂-t adagoltunk. Ennek a rendszernek 305 mV volt a

redox potenciálja. A 0. perctől a 90. percig a minták nem mutattak oxidációt. A 120. percben vett minta molinát tartalma 95,34 % volt. Ettől a mintától kezdve egy fokozatos csökkenés indult meg. A 300. percben 87,25 % volt a molinát mennyisége az oldatban. Így az eredmények ismeretében elmondható, hogy ez az oxidációs eljárás 12,75 %-os hatékonyságú volt.



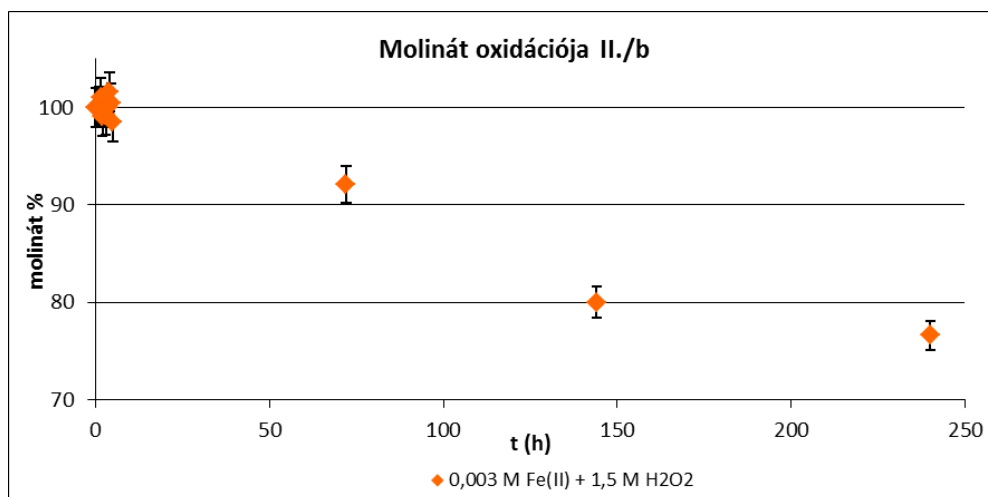
29. ábra. Molinát oxidációja 2 M hidrogén-peroxiddal (0-72 h)

Az 5 órás mintavételezést követően a következő mintavételre 3 nappal, azaz a 72. órában később került sor. Ennek 85,91 % volt a molinát tartalma az oldat eredeti peszticid tartalmához képest. Ezen adatok az ismeretében elmondható, hogy ez a rendszer 14,09 %-os degradációra volt képes.



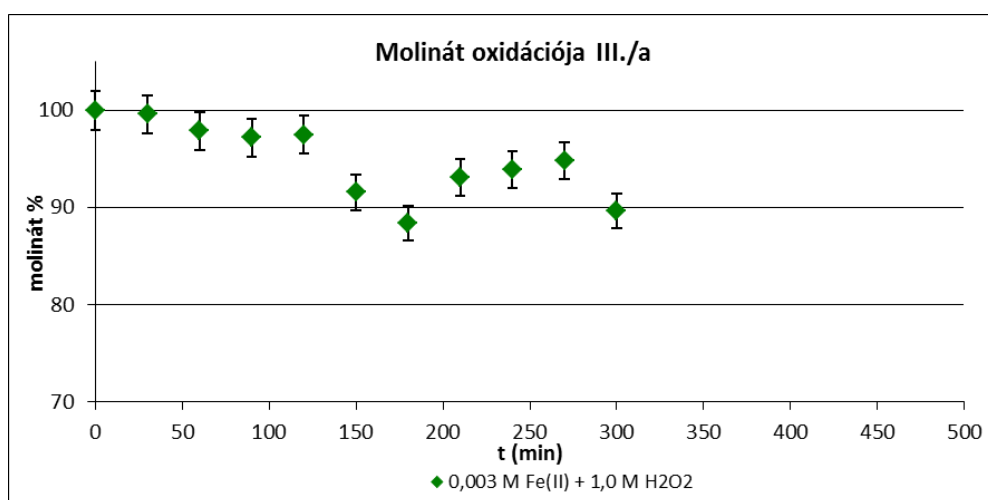
30. ábra. Molinát oxidációja 1,5 M hidrogén-peroxiddal (0-300 min)

A következő oxidációt egy 295 mV redox potenciállal rendelkező környezet elkészítésével kezdtük meg. Ennek előállítására 0,003 M Fe(II)-t és 1,5 M H₂O₂-t adagoltunk. A diagram adatait ismerve elmondható, hogy ez az eljárás alacsony oxidációs képességet mutatott. A 300. percben vett minta molinát tartalma 98,46 % volt.



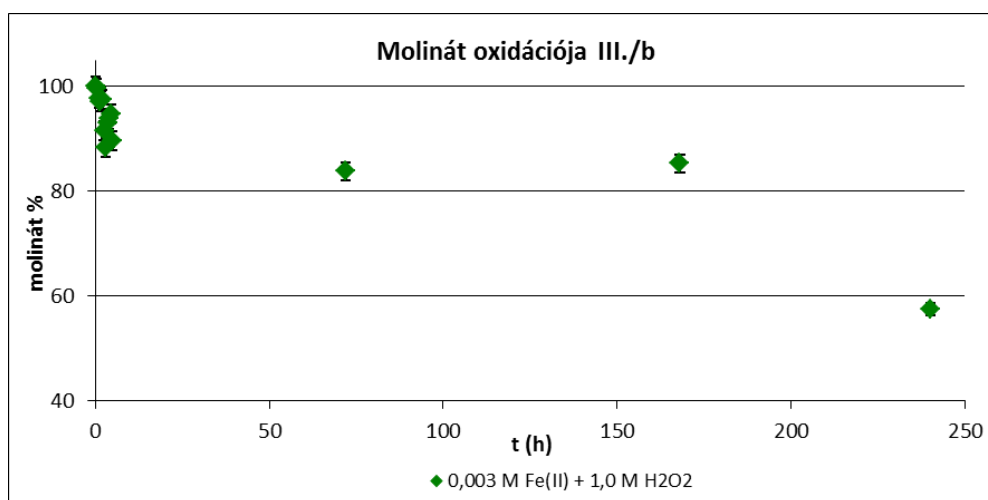
31. ábra. Molinát oxidációja 1,5 M hidrogén-peroxiddal (0-240 h)

A reakció elindítása után a 3.; 6. és 10. napon történtek újabb mintavételek, pontosabban a 72.; a 144. és 240. órában. A 72. órában vett minta molinát tartalma 92,1 %, a 144. órában 80,02 %, a 240. órában pedig 76,6 % volt.



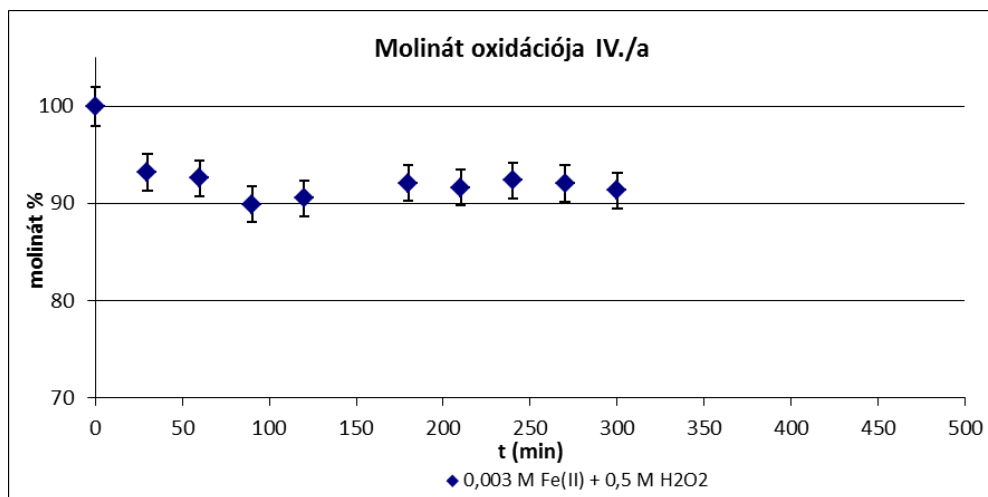
32. ábra. Molinát oxidációja 1 M hidrogén-peroxiddal (0-300 min)

A molinát degradálását 0,003 M Fe(II) és 1 M H₂O₂ felhasználásával előállított, 291 mV redox potenciállal rendelkező rendszerrel kezdtük meg. A diagramon a 0. perctől a 120. percig látható, ekkor, a 120. percben 97,45 % volt a molinát mennyisége az oldat eredeti peszticid tartalmához képest. A hatodik pontban, azaz a 150. percben egy meredekebb csökkenés tapasztalható eddigiekhez képest, majd a következő pontok szóráson belül, de ingadozást mutatnak a 180. perctől egészen a 270. percig. A 300. percben vett minta molinát tartalma 89,6 %, így az eredmények ismeretében elmondható, hogy ez az eljárás 10,4 %-os hatékonyságú volt.



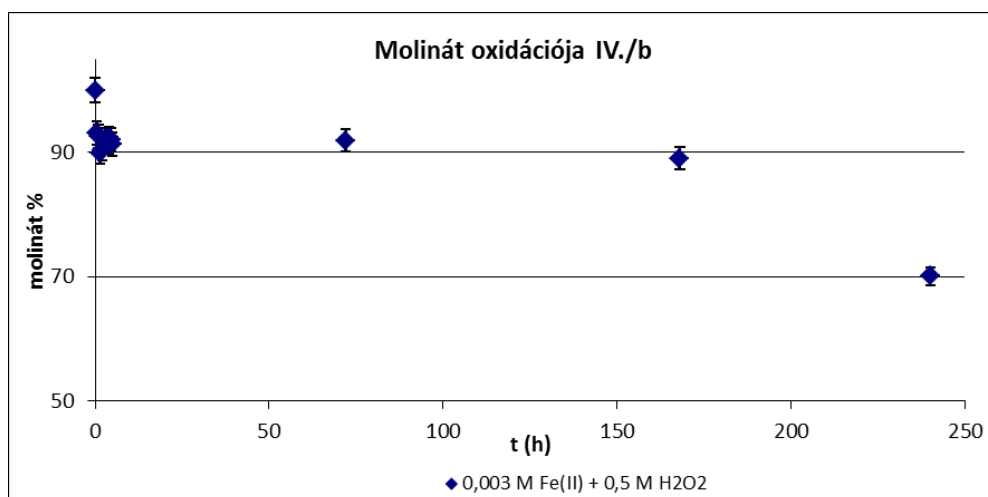
33. ábra. Molinát oxidációja 1 M hidrogén-peroxiddal (0-240 h)

Az oxidáció indítása után több nappal (1. nap; 3. nap; 7. nap; 10. nap) vett mintákban a molinát csökkenése volt mérhető. A 72. óra után a molinát koncentrációja állandósul a 168. óráig (7. nap), azonban 240. órában vett minta esetén további koncentráció csökkenést tapasztaltunk. (57.55%)



34. ábra. Molinát oxidációja 1 M hidrogén-peroxiddal (0-300 min)

A 33. ábrán a molinát degradációjának eredményei láthatók, amihez 0,003 M Fe(II)-t és 0,5 M H₂O₂-t adagoltunk az oxidáció elindításához. A 0. és a 30. percben vett minták között egy meredekebb csökkenés látható. Ezt követően a 90. és 120. percben vett minták eredményeit leszámítva, egy egyenletes csökkenés látható. A 300. percben a molinát tartalom 91,34 % volt. Az eredmények ismeretében elmondható, hogy ez az eljárás 300 perc után 8,66 %-os hatékonyságú volt.



35. ábra. Molinát oxidációja 0,5 M hidrogén-peroxiddal (0-240 h)

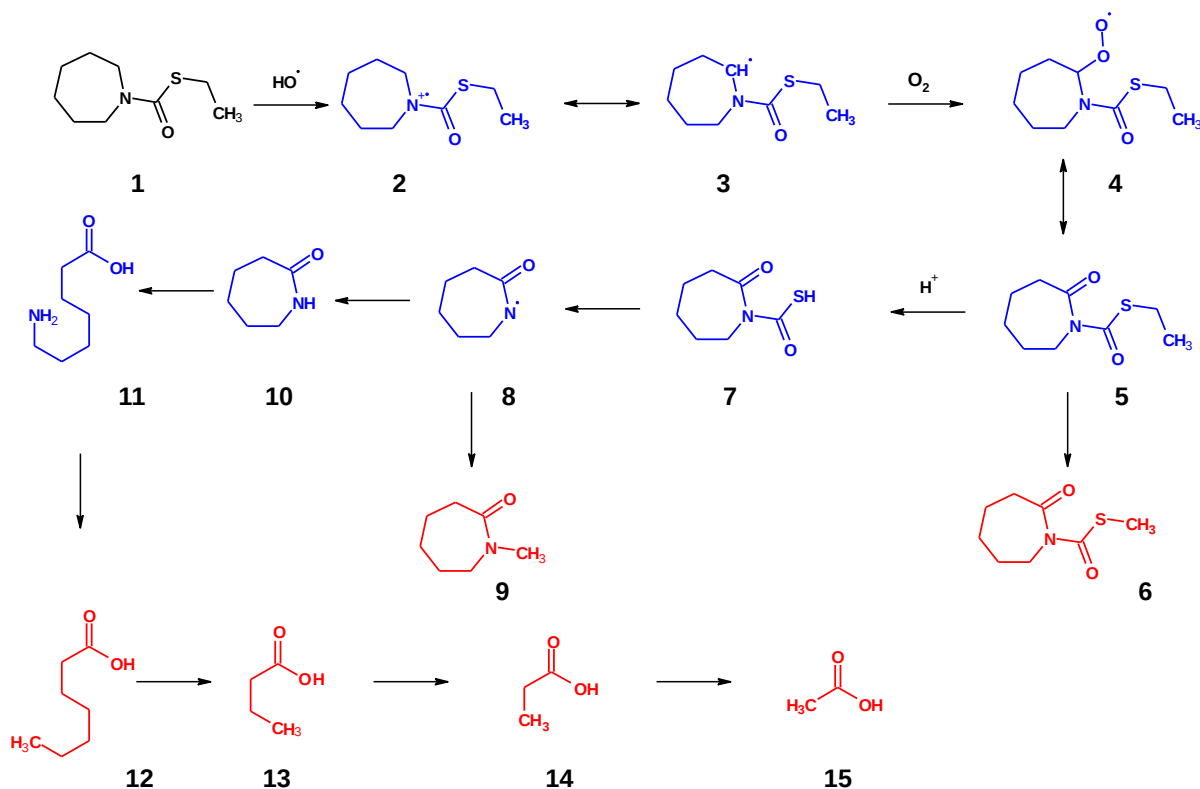
A 34. ábrán a molinát oxidációjának a több napos eredményei láthatók. A reakció elindítása után a 3.; 7. és 10. napon történtek újabb mintavételek, pontosabban a 72., a 168. és 240. órában. A 72. órában az oldat molinát tartalma 91,96 % volt, a 168. órában 89,06 % volt. Az utolsó mintavétel a 240. órában történt, itt az oldat molinát tartalma 70,07 % volt az oldat

eredeti koncentrációjához képest. Az eredmények ismeretében elmondható, hogy ez az eljárás 29,93 %-os hatásfokú volt.

Összegezve: A molinát oxidatív körülmények között 12%-os bomlást szenvedett, amely a reakcióidővel tovább emelkedett 30%-ra. Az irodalomban közölt eredmények hasonlóan az előzőekben tárgyalt peszticidekhez csak fotokémiai és mikrobiológiai bontás vizsgálatait közölték. [47, 56]

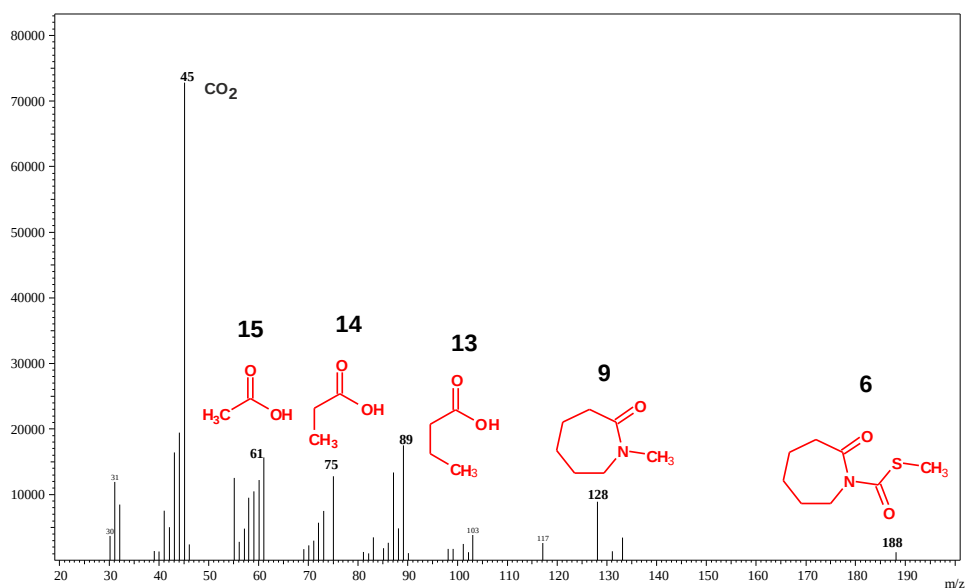
7. A molinát Fenton-reakció által kiváltott degradációjának a javasolt, feltételezett átalakulási útvonala

A folyamat első lépésében a molinát molekula (1-fekete) amid csoport nitrogénatomján egy gyökkation alakul ki (2), amely a molekulán belüli átrendeződéssel a szomszédos szénatomon lévő gyökké alakul (3). A következő lépésben molekuláris oxigén hatására peroxo származék alakul ki (4), amely a következő lépésben karbonil csoportá alakul (5). A degradáció további szakaszában a molekulán etil-csoport távozása történik (7), majd egy további gyök képződésén keresztül kialakul a gyűrűs amid, gyűrűs ϵ -laktám (10) [51]. A gyűrűs laktám gyűrű felnyílással alakul tovább ϵ -aminosavvá (11), amely az amino csoport elvesztésével karbonsavat hoz létre (12) és fragmensei a tömegspektrumban megjelennek (12-15 piros).

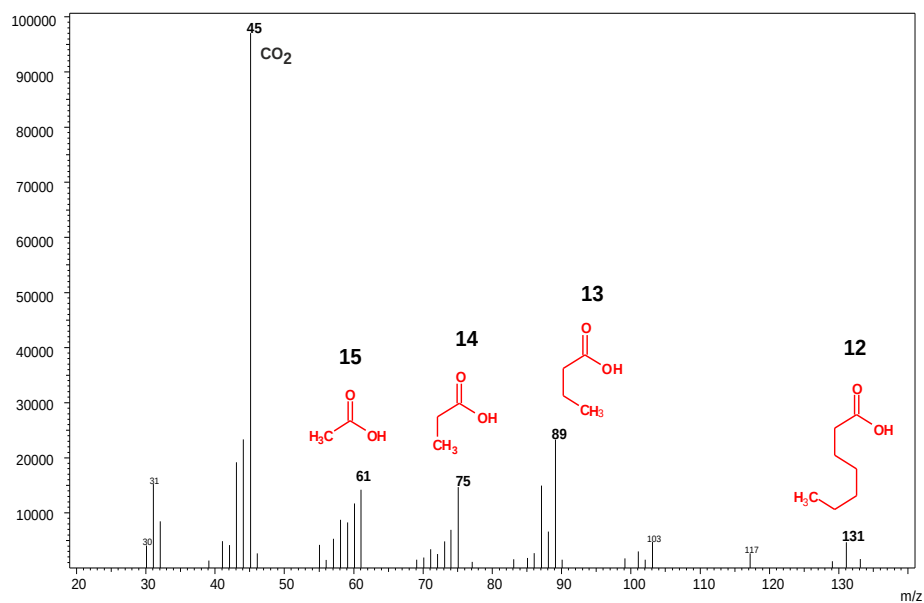


36. ábra. A molinát Fenton-reakció által kiváltott degradációjának a javasolt mechanizmusa, fekete szerkezet: kiindulási anyag (1); 2-11, kék feltételezett szerkezetek: 6, 9, 12-15: tömegspektrumban kimutatott fragmensek.

Összefoglalva: a molinát oxidatív körülmények közötti bomlása során az irodalomban már bemutatott szerkezeteket (1-10), azonban a tömegspektrumban megjelentek az e-kaprolaktám bomlásából származó csúcsok is.



37. ábra. A molinát GC-MS kromatogrammja 5 órás oxidációt követően és a főbb termékek tömegspektruma, ill. azok szerkezeti képlete



38. ábra. A molinát GC-MS kromatogrammja 5 órás oxidációt követően és a főbb termékek tömegspektruma, illetve azok szerkezeti képlete

V. ÖSSZEFOGLALÁS

Napjainkban a peszticid hatóanyagok gyártására és fejlesztésére a vegyiparban egy teljes ágazat épült ki. Ezen anyagok használata nélkül a termés 30-40 %-a is megsemmisülhetne, vagy károsodhatna a kártevők által. Az újonnan kifejlesztett növényvédő szer hatóanyagokat a piacra engedésük előtt különböző vizsgálatok alá kell vetni, amelyek biztosítják, hogy az emberi egészségre és a környezetre nem jelentenek veszélyt. Ezek a kutatások kiterjednek a peszticidek alapvegyületének élettani (toxicitás, mutagenitás, teratogenitás... stb.), környezetihatás, perzisztencia és a biohosszúfélhetőségüknek (talaj, víz, élelmiszerek) vizsgálatára.

Vizsgálataink során eltérő kémiai szerkezetű növényvédő szerek oxidációs stabilitását vizsgáltuk Fenton-reakció segítségével. Megvizsgáltuk, hogy ezek a különböző szerkezetű peszticidek ellenállnak-e az őket ért enyhe oxidációs hatásoknak, valamint eltérő oxidációs körülmények hatására milyen mértékű degradációjuk következett be. Amennyiben a degradáció létrejött, akkor azonosítottuk a bomlástermékeket és megállapítottuk azok arányait. Az azonosított degradátumok alapján feltételezett bomlási modelleket javasoltuk.

Vizsgálatainkba négy peszticidet vontunk be, amelyeket négy eltérő redoxpotenciállal rendelkező rendszerben oxidáltunk. Megállapítottuk, hogy Fenton-reakció hatására az acetoklór kismértékben, a prokloráz csekély mértékben, míg az EPTC és a molinát jól degradálódott. Az EPTC-t és a molinátot további GC-MS vizsgálatoknak vetettük alá, amelynek során azonosítottuk a degradációs termékeiket és feltételezett bomlási mechanizmusokat javasoltunk.

VI. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretném köszönetemet kifejezni **Dr. habil Kiss Attila** intézetigazgató főiskolai tanár úrnak, hogy bekapcsolódhattam az Eszterházy Károly Főiskolán működő EGERFOOD Regionális Tudásközpont peszticidekre irányuló kutatásaiba, valamint köszönöm a kutatómunkám során nyújtott szakmai vezetését és hasznos tanácsait, ami nélkül nem készülhetett volna el a dolgozatom.

Köszönettel tartozom **Dr. Virág Diána** tanárnőnek, az EGERFOOD Regionális Tudásközpont tudományos segédmunkatársának, hogy bevezetett a növényvédő szerek világába, a munkám során nyújtott szakmai segítségért, illetve tanácsaiért, valamint a felém tanúsított türelméért és nem utolsósorban a jó hangulatban eltöltött labormunkáért.

Köszönöm **Dr. habil. Forgó Péter** főiskolai docensnek, az EGERFOOD Regionális Tudásközpont analitikai laboratóriumának vezetőjének a peszticidek degradációja során létrejött bomlástermékek azonosításáért, valamint az azokból felállított bomlásmechanismusokért, a szakmai tanácsokért és a jó hangulatban eltöltött munkáért.

Továbbá köszönettel tartozom a Regionális Tudásközpont minden munkatársának, hogy szakértelmükkel és tanácsaikkal segítették a kutatómunkámat.

Végül, de nem utolsósorban köszönettel tartozom a szüleimnek és barátaimnak, akik bíztattak és támogattak a munkám során.

VII. IRODALMIJEGYZÉK

- [1] Darvas Béla; Polgár A. László; Schwartzinger Ildikó; Túróczi György - A biológiai növényvédelem és helyzete Magyarországon; MTA Növényvédelmi Kutatóintézete, Budapest, (2008), 13-22.
- [2] Patkós András – Kémiai kislexikon; Typotex Elektronikus Kiadó Kft., (2007)
- [3] Darvas Béla: Virágot Oikosnak; l'Harmattan Könyvkiadó, Budapest, (2000), 88.
- [4] Mészáros Ernő – Környezettudomány; Akadémiai Kiadó, Budapest, (2010); 190.
- [5] Kun Li, Baoshan Xing, William A. Torello – Effect of organic fertilizers derived dissolved organic matter on pesticide sorption and leaching; Environmental Pollution, 134 (2), (2005), 187–194.
- [6] Szalai István: A növények élete II., Az életjelenségek analízise a molekuláris szinttől az ökológiai szintig; JATEPress, Szeged, (1994), 39-97.
- [7] Mészáros Ernő: Környezettudomány; Akadémiai Kiadó, Budapest, (2010); 92.
- [8] Darvas Béla: A GM-növények mellékhatásai; Magyar Mezőgazdaság, 66 (40): 28-30;
- [9] Van dana Shiva - 18 – GMOs: A Miracle?; Genetically Modified Organisms in Agriculture, Economics and Politics, (2001), 191–196.
- [10] (1998. évi XXVII. törvény 12.§)
- [11] Dr. Bordás Imre: Veszélyes anyagok, készítmények, peszticidek; Országos Kémiai Biztonsági Intézet, Budapest, (2006); 4.

- [12] Susanne Smolka - Peszticid használat Magyarországon; Pesticide Action Network Germany és a Környezettudományi Központ kiadványa, (2004),
- [13] Internetes hivatkozás:
Európai Parlament – Növényvédő szerek: új uniós jogszabályok
<http://www.europarl.europa.eu/sides/getDoc.do?pubRef=-//EP//TEXT+IM-PRESS+20090112IPR45936+0+DOC+XML+V0//HU>
- [14] Internetes hivatkozás:
European Chemicals Agency - <http://echa.europa.eu/hu/reach-2013>
- [15] Dr. Bordás Imre: Veszélyes anyagok, készítmények, peszticidek; Országos Kémiai Biztonsági Intézet, Budapest, (2006); 89.
- [16] Internetes hivatkozás:
Magyar Élelmiszer-biztonsági Hivatal - <http://www.mebih.gov.hu/>
- [17] Internetes hivatkozás:
EUvonal – Élelmiszerbiztonság
http://www.euvonal.hu/index.php?op=mindennapok_fogyasztovedelem&id=3
- [18] dr. Anton Attila, Borián György, dr. Forgács József, dr. Horváth Zsolt, Lukács Lászlóné Lelik Zsuzsanna - Környezettechnika II.; Környezetvédelmi és Vízügyi Minisztérium, (2008), 97-98.
- [19] dr. Anton Attila, Borián György, dr. Forgács József, dr. Horváth Zsolt, Lukács Lászlóné Lelik Zsuzsanna - Környezettechnika II.; Környezetvédelmi és Vízügyi Minisztérium, (2008), 102-107.
- [20] Serge Chiron, Amadeo Fernandez-Alba, Antonio Rodriguez and Eloy Garcia-Calvo - Pesticide Chemical Oxidation: State-of-the-art; 34(2), Pergamon, (2000), 371.

- [21] Mohácsi Csilla, Molnár Ferenc, Lévai Tibor - Környezettechnika I.; Környezetvédelmi és Vízügyi Minisztérium, (2008), 100-101.
- [22] Mohácsi Csilla, Molnár Ferenc, Lévai Tibor - Környezettechnika I.; Környezetvédelmi és Vízügyi Minisztérium, (2008), 100.
- [23] Patkós András – Kémiai kislexikon; Typotex Elektronikus Kiadó Kft., (2007)
- [24] Alaa Kamel, Christian Byrne, Craig Vigo, Joseph Ferrario, Charles Stafford, Gregory Verdin, Frederic Siegelman, Steven Knizner, James Hetrick - Oxidation of selected organophosphate pesticides during chlorination of simulated drinking water; Water research, 43 (2), (2009), 522–534.
- [25] M.M. Ballesteros Martí'n, J.A. Sa'nchez Pe'rez, J.L. Casas Lo'pez, I. Oller, S. Malato Rodríguez - Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation; Water research, 43 (3), (2009), 653–660.
- [26] Ange'lica Mara Bello-Rami'rez, Blanca Yessica Carreo'n-Garabito, Alejandro Antonio Nava-Ocampo - A theoretical approach to the mechanism of biological oxidation of organophosphorus pesticides; Toxicology 149 (2-3), (2000), Pages 63–68.
- [27] Walid K. Lafi, Z. Al-Qodah - Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions; Journal of Hazardous Materials, 137 (1), (2006), 489–497.
- [28] Valéria S. Millioli, Denize D. C. Freire Magali C. Cammarota - Testing the efficiency fenton's reagent in treatment of petroleum-contaminated sand; Engenharia Térmica, Edição Especial, (2002), 44-47.
- [29] Scott M., Arnold, William L. Hickey and Robin F. Harris - Degradation of Atrazine by Fenton's Reagent: Condition Optimization and Product Quantification; Environ. Sci. Technol, 29 (8), (1995), 2083–2089.

- [30] Pamela Chelme-Ayala' Mohamed Gamal El-Din' Daniel W. Smith, Craig D. Adams – Oxidation kinetics of two pesticides in natural waters by ozonation and ozone combined with hydrogen peroxide; Water research, 45 (8), (2011), 2517–2526
- [31] R. Broséus, S. Vincent' K. Aboulfadl' A. Daneshvar' S. Sauvé' B. Barbeau' M. Prévost - Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment; Water research, 43 (18), (2009), 4707–4717
- [32] M.M. Ballesteros Martín' J.A. Sánchez Pérez, F.G. Acién Fernández, J.L. Casas López, A.M. García-Ripoll, A. Arques, I. Oller, S. Malato Rodríguez - Combined photo-Fenton and biological oxidation for pesticides degradation: Effect of photo-treated intermediates on biodegradation kinetics; Chemosphere, 70 (8), (2008), 1476–1483.
- [33] Joseph De Laat, Yen Hai Dao, Nasma Hamdi El Najjar, Claude Daou - Hydroxyl radical involvement in the decomposition of hydrogen peroxide by ferrous and ferric -nitrilotriacetate complexes at neutral pH; Water Research, 45 (17), (2011), 5654 -5664.
- [34] Joseph De Laat, Yen Hai Dao, Nasma Hamdi El Najjar, Claude Daou - A comparison of fenuron degradation by hydroxyl and carbonate radicals in aqueous solution; Water Research, 41 (20), (2007), 4585–4594.
- [35] Mehmet A. Oturan, Mohamed C. Edelaoui, Nihal Oturan, Kacem El kacemi, Jean-Jacques Aaron - Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the phenylurea herbicides diuron, monuron and fenuron in water during application of the electro-Fenton process; Applied Catalysis B: Environmental, 97 (1-2), (2010), 82–89,
- [36] Wei R. Chen, Changlong Wu, Michael S. Elovitz, Karl G. Linden, I.H. (Mel) Suffet - Reactions of thiocarbamate, triazine and urea herbicides, RDX and benzenes on EPA Contaminant Candidate List with ozone and with hydroxyl radicals; Water Research, 42 (1-2), (2008), 137–144.

- [37] A Ventura, G Jacquet, A Bermond, V Camel - Electrochemical generation of the Fenton's reagent: application to atrazine degradation; *Water Research*, 36 (14), (2002), 3517–3522.
- [38] M. Tamimi, S. Qourzal, N. Barka, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou - Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system; *Separation and Purification Technology*, 61 (1), (2008), 103–108.
- [39] Bishop, D.F. et.al. - Hydrogen Peroxide Catalytic Oxidation of Refractory Organics in Municipal Waste Waters; *Ind. Eng. Chem., Process Design & Development*, 7, (1968); 1110-1117.
- [40] Rongxi Li, Chunping Yang, Hong Chen, Guangming Zeng, Guanlong Yu, Junyuan Guo - Removal of triazophosph pesticide from wastewater with Fenton reagent; *Journal of Hazardous Materials*, 167 (1–3), (2009), 1028–1032.
- [41] Milena Lapertot, César Pulgarín, Pilar Fernández-Ibáñez, Manuel I. Maldonado, Leonidas Pérez-Estrada, Isabel Oller, Wolfgang Gernjak, Sixto Malato - Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton; *Water Research*, 40(5), 2006, 1086–1094.
- [42] Roberta Letícia Krüger, Rogério Marcos Dallago, Marco Di Luccio - Degradation of dimethyldisulfide using homogeneous Fenton's reaction; *Journal of Hazardous Materials*, 169(1–3), (2009), 443–447.
- [43] Ahmad T. Shawaqfeh, Fares A. Al Momani – Photocatalytic treatment of water soluble pesticide by advanced oxidation technologies using UV light and solar energy; *Solar Energy*, 84(7), (2010), 1157–1165.
- [44] A. Kiss, D. Virág - Interpretation and modelling of environmental behaviour of diverse pesticides by revealing photodecomposition mechanisms; *Microchemical Journal* 92(2), (2009), 119–122.

- [45] E. Michael Thurman, Imma Ferrer, Jerry A. Zweigenbaum, Juan F. Garc'ia-Reyes, Michael Woodman, Amadeo R. Fern'andez-Alba - Discovering metabolites of post-harvest fungicides in citrus with liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry and ion trap tandem mass spectrometry; *Journal of Chromatography A*, 1082(1), (2005), 71–80.
- [46] A. Vidal, Z. Dinyab, F. Mogyorodi Jr., F. Mogyorodi - Photocatalytic degradation of thiocarbamate herbicide active ingredients in water; *Applied Catalysis B: Environmental* 21(4), (1999), 259–267.
- [47] Ioannis K. Konstantinou, Vasilios A. Sakkas, Triantafyllos A. Albanis - Photocatalytic degradation of the herbicides propanil and molinate over aqueous TiO₂ suspensions: identification of intermediates and the reaction pathway; *Applied Catalysis B: Environmental*, 34(3), (2001), 227–239.
- [48] Jiguo Wu, Chongyu Lan, Gilbert Yuk Sing Chan - Organophosphorus pesticide ozonation and formation of oxon intermediates; *Chemosphere*, 76(9), (2009), 1308–1314.
- [49] E. Evgenidou, I. Konstantinou, K. Fytianos, T. Albanis - Study of the removal of dichlorvos and dimethoate in a titanium dioxide mediated photocatalytic process through the examination of intermediates and the reaction mechanism; *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), (2006), 1056–1064.
- [50] Y.F. Rao, W. Chu - Degradation of linuron by UV, ozonation, and UV/O₃ processes - Effect of anions and reaction mechanism; *Journal of Hazardous Materials*, 180(1-3), (2010), 514–523.
- [51] Paramjeet Kaur, Dhiraj Sud - Photocatalytic degradation of quinalphos in aqueous TiO₂ suspension: Reaction pathway and identification of intermediates by GC/MS; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 365, (2012), 32– 38.
- [52] Shao-Yang Liu, You-Peng Chen, Han-Qing Yu, Shu-Juan Zhang - Kinetics and mechanisms of radiation-induced degradation of acetochlor; *Chemosphere*, 59(1), (2005), 13-19,

[53] Jun Xu, Min Yang, Jiayin Dai, Hong Cao, Canping Pan, Xinghui Qiu, Muqi Xu - Degradation of acetochlor by four microbial communities; *Bioresource Technology*; 99(16), (2008), 7797-7802.

[54] Aqel W. Abu-Qare, Harry J. Duncan - Photodegradation of the herbicide EPTC and the safener dichlormid, alone and in combination; *Chemosphere*; 46(8), (2002), 1183-1189,

[55] Ram M. Behki, Shahamat U. Khan - Degradation of [1-14C-propyl]EPTC (S-ethyl dipropylthiocarbamate) by a soil bacterial isolate; Original Research Article *Chemosphere*, 21(12), (1990), 1457-1463

[56] Molinari Gian Pietro, Sorlini Claudia, Daffonchio Daniele, Baggi Grazia, Ruffo Lorenzo - Activity and evolution of mixed microbial culture degrading molinate; *Science of The Total Environment*, 123–124(12) (1992), 309-323,