



Gombaölőszert degradációjának tanulmányozása környezetkímélő eljárásokkal

**SZÉKELY Ákos¹, Dr. ZSIRÁNE FÓNAGY Orsolya¹, Dr. TÓTH-FARSANG Evelin²,
Dr. LUKÁCS Diána², Dr. SZABÓNÉ BÁRDOS Erzsébet¹, Dr. HORVÁTH Ottó¹**

Pannon Egyetem, ¹Környezeti és Szervetlen Fotokémiai Kutatócsoport, ²Analitikai Kémiai Kutatócsoport

8200 Veszprém, Egyetem u. 10

Email: saariakos277@gmail.com



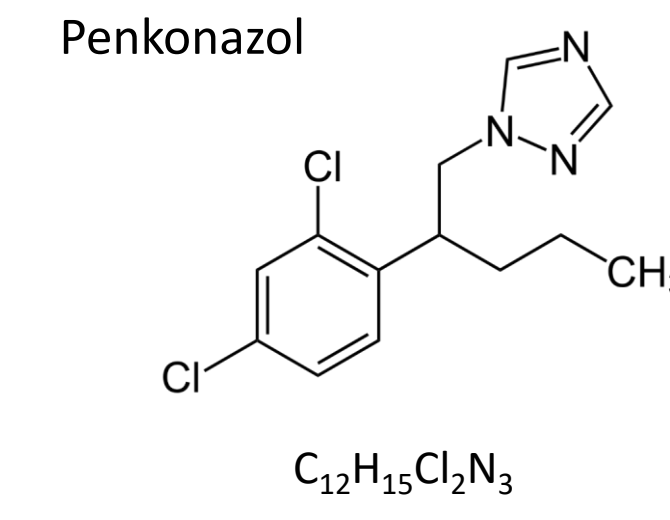
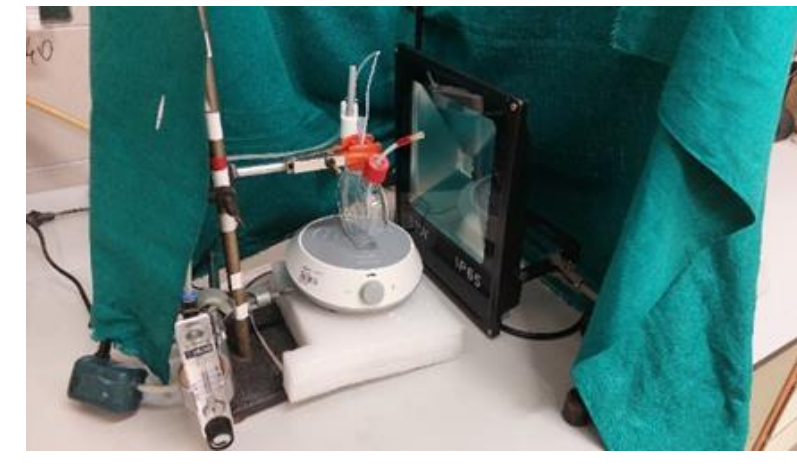
XXIX. Nemzetközi Vegyészkonferencia

Bevezetés

A mezőgazdasági termelés növekedésével egyre több peszticid, fungicid és herbicid kerül használatba a különböző növényi betegségek megakadályozása céljából. Ezen permetszerek közé tartozik a penkonazol, amelyet gyümölcsök gombás fertőzésének megelőzésére alkalmaznak. A nap általi közvetlen degradáció során képződő változatos köztitermékek a növényekről az élővízekbe jutva akár súlyosabb környezeti problémát is okozhatnak, mint a kiindulási vegyületek. Ezért a folyamatok közben képződő szerves, illetve szervetlen intermedierek feltérképezése egyaránt kiemelt fontosságú.

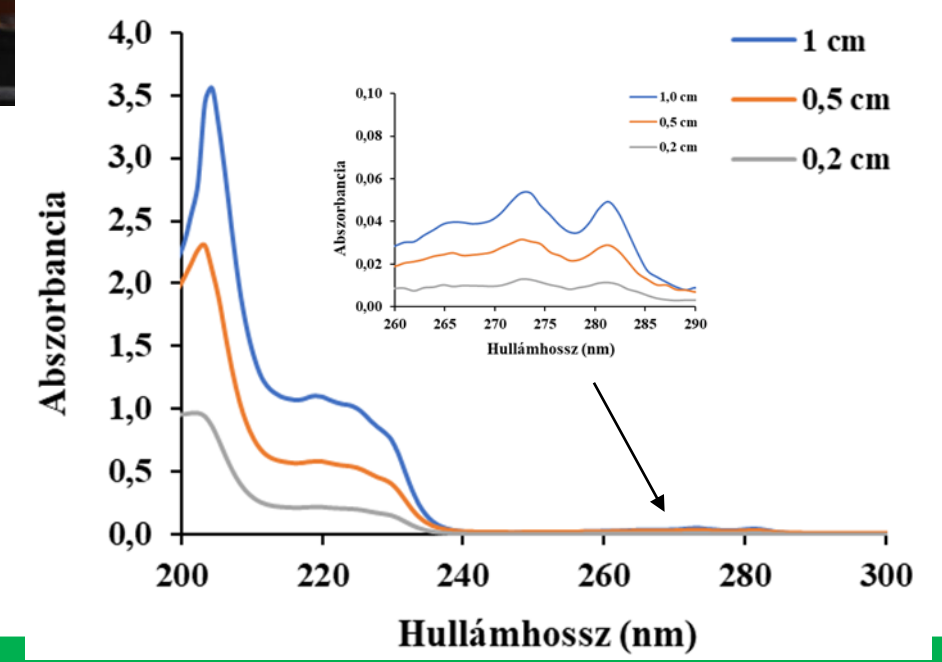
Kísérleteim során fotolízissel és heterogén fotokatalízissel – P25 titán-dioxid katalizátort alkalmazva – vizsgáltam a penkonazol degradálhatóságát. A heterogén fotokatalízis előnye, hogy környezetbarát megoldást kínál a biológiailag nehezen eltávolítható kémiai anyagok megsemmisítésére a fényenergia (napsugárzás) kihasználásával. A félvezető gerjesztése során képződő aktív részecskék (pl.: hidroxilgyökök, szuperoxid-gyökion) reagálnak a szennyezőkkel, a lejátszódó folyamatok során kötések szakadnak fel, majd újak alakulnak ki, így a reakciósor elvezet a kiindulási vegyületek átalakulásához, de teljes mineralizációjuk is megvalósulhat.

Kísérleti körülmények



Moláris fénynyelési együtthatók:

$$\epsilon_{(203\text{ nm})} = 47385 \text{ (M}\cdot\text{cm)}^{-1} \text{ (0,2 cm)}$$
$$\epsilon_{(220\text{ nm})} = 10279 \text{ (M}\cdot\text{cm)}^{-1} \text{ (1 cm)}$$
$$\epsilon_{(272\text{ nm})} = 534 \text{ (M}\cdot\text{cm)}^{-1} \text{ (1 cm)}$$



Kísérleti körülmények:

1 g dm⁻³ katalizátor
80 cm³ reaktor
10 dm³ h⁻¹ levegő bevezetés
mágneses kevertetés
adszorpció (20 perc)

Modelloldat: 26,25 mg dm⁻³ (0,093 mmol dm⁻³) penkonazol

Katalizátor: P25 titán-dioxid (77 % anatáz és 23 % rutil)

Minták analízise: spektrofotometria, pH mérés, HPLC-MS, ionkromatográfia és szerves széntartalom (TOC) mérés

Fotolízis

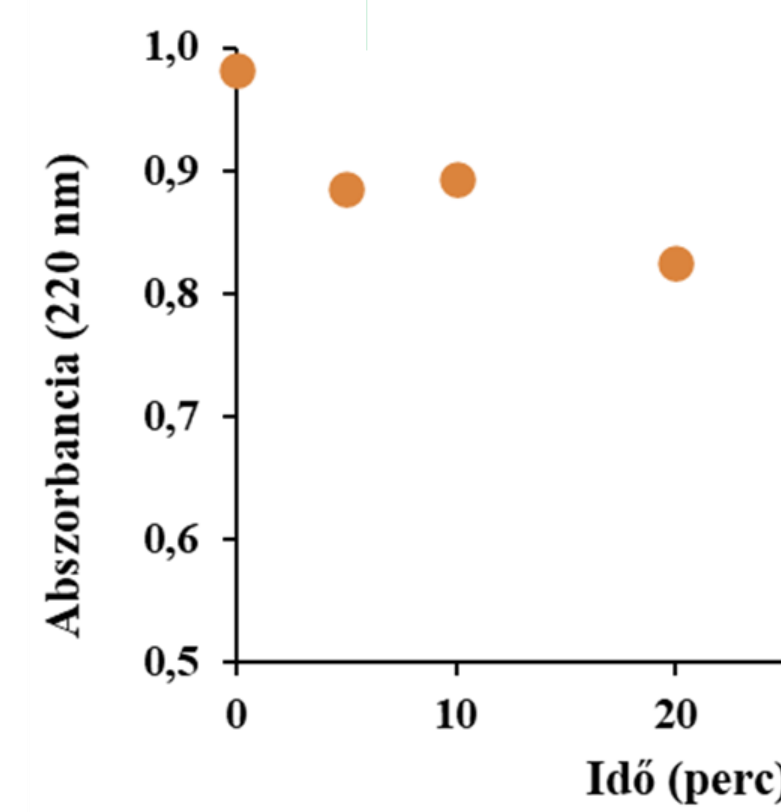
A penkonazol fotokémiai stabilitását UV (LED $\lambda_{\text{max}}=371$ nm) és látható fény (LED $\lambda_{\text{max}}=453$ nm) fotolízissel vizsgáltam.

A minták fénynyelési színe mindkét esetben változatlan maradt. A pH és TOC értékek ingadozása mérési hibán belüli volt. Folyadékromatográfias vizsgálattal bebizonyosodott, hogy a modellvegyület egyik általánosan alkalmazott kísérleti körülmény között sem degradálódott.

Az eredmények megegyeznek Voigt és munkatársai tapasztalataival, azaz a penkonazol degradálhatósága jelentősen függ a fényforrás hullámhosszától és intenzitásától [1]. Kísérletekben UV fény ($\lambda_{\text{max}}=254$ nm) hatására szerkezeti átalakulás történt, a vízből keletkező hidroxilgyökök hatására hidroxileződött a vegyület. Kiseb energiájú besugárzás során nem történt bomlás.

Eredmények

Adszorpció-deszorpció egyensúly kialakulása

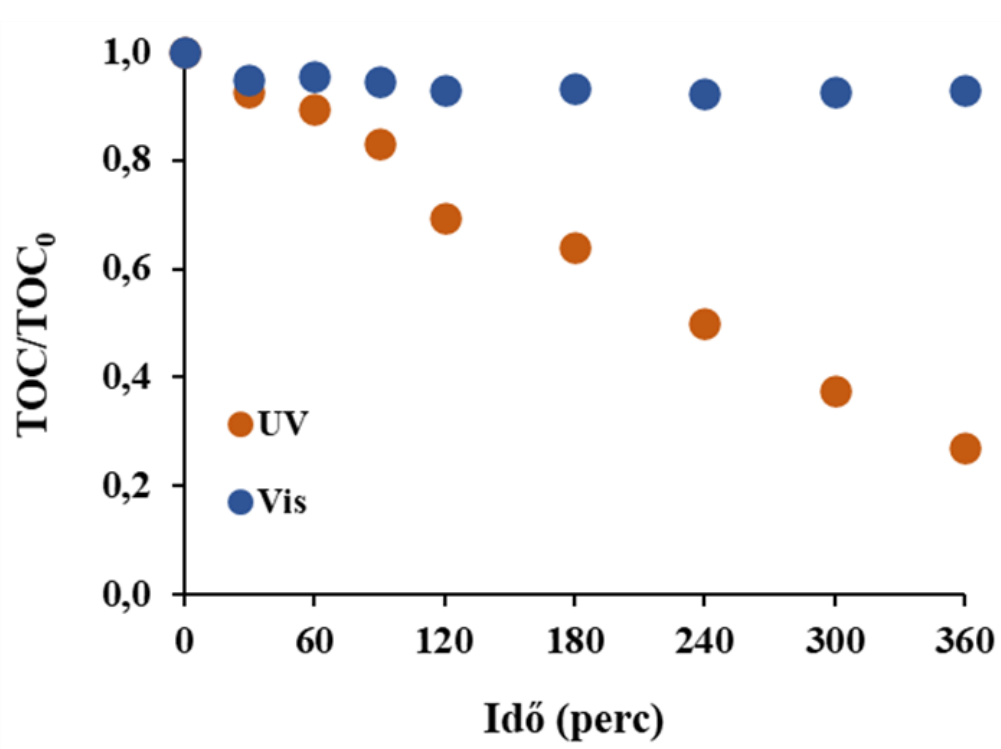


A titán-dioxid katalizátor nagy fajlagos felülete miatt (55 m² g⁻¹) hatékonyan képes adszorbeálni a szerves vegyületeket.

A penkonazol felületi megkötődését a P25 katalizátoron 40 perces méréssel vizsgáltam, miközben bevilágítás nélkül, fénytől elzárva kevertetem a reakcióelegyet, és 10 dm³ h⁻¹ sebességgel vezettem keresztül az oldaton a levegőt. Az adszorpció-deszorpció egyensúly eléréséhez körülbelül 20 perc szükséges, ez idő alatt: 1 g katalizátor felületén 5,82 mg penkonazol kötődött meg, azaz a fénynyelés 20 %-kal csökkent 220 nm-en.

Fotokatalízis

TOC eredmények összehasonlítása

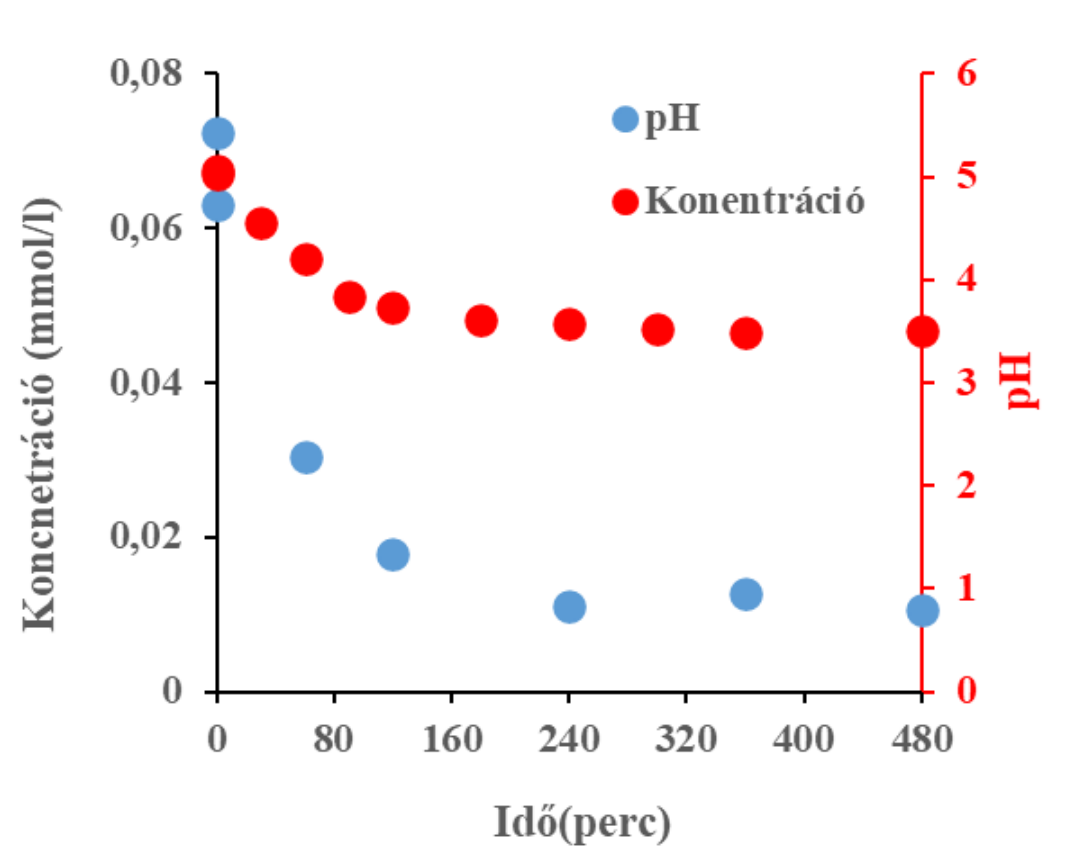


A szerves vegyületek mineralizációjának egyik terméke a szén-dioxid, amely a folyamat során távozik az oldatból, azaz csökken a reakcióelegy szerves széntartalma.

UV fényvel gerjesztve a katalizátort az oldat szerves széntartalma 8 óra bevilágítás alatt 70 %-kal csökkent, míg látható fényt alkalmazva, mindösszesen 5 %-os a változás (mérési hiba).

UV fényben TiO₂ katalizátorral hatékony a mineralizáció.

A koncentráció és a pH változása



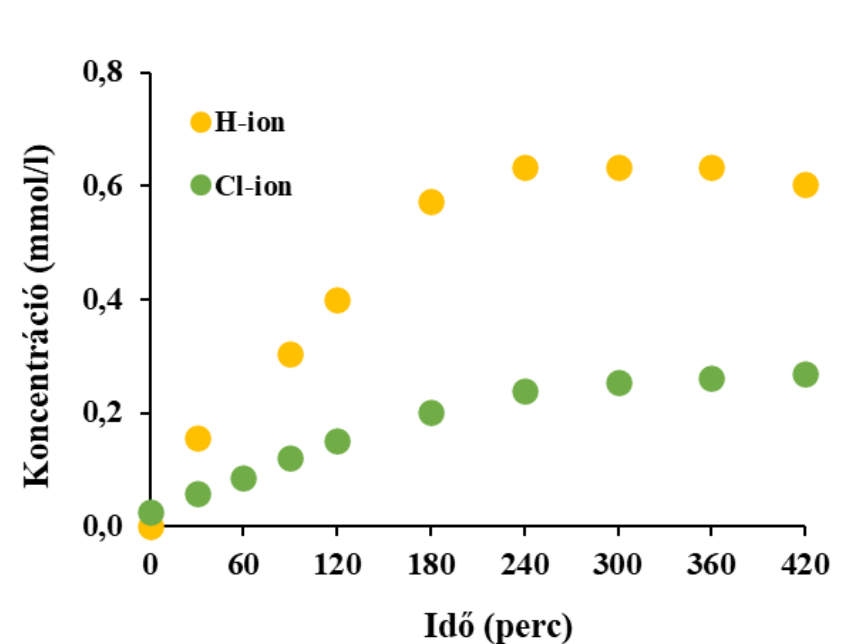
A kiindulási vegyület koncentrációja gyorsan csökken, s 4 óra alatt értéke elérte a kimutathatósági határt.

A kezdeti bomlási sebesség:
 $4 \cdot 10^{-4} \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$

A lejátszódó folyamatokat az oldat pH-jának jelentős változása kísérte. Értéke az első két órában 1,53-dal, viszonylag gyorsan csökkent, majd változása ezután már csak minimális.

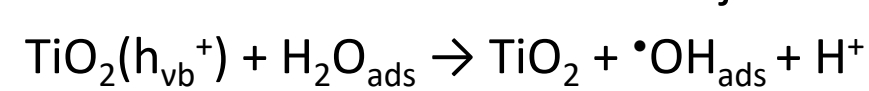
Mi okozza az oldat savasodását?

A H⁺ ion és a kloridion koncentrációk összehasonlítása

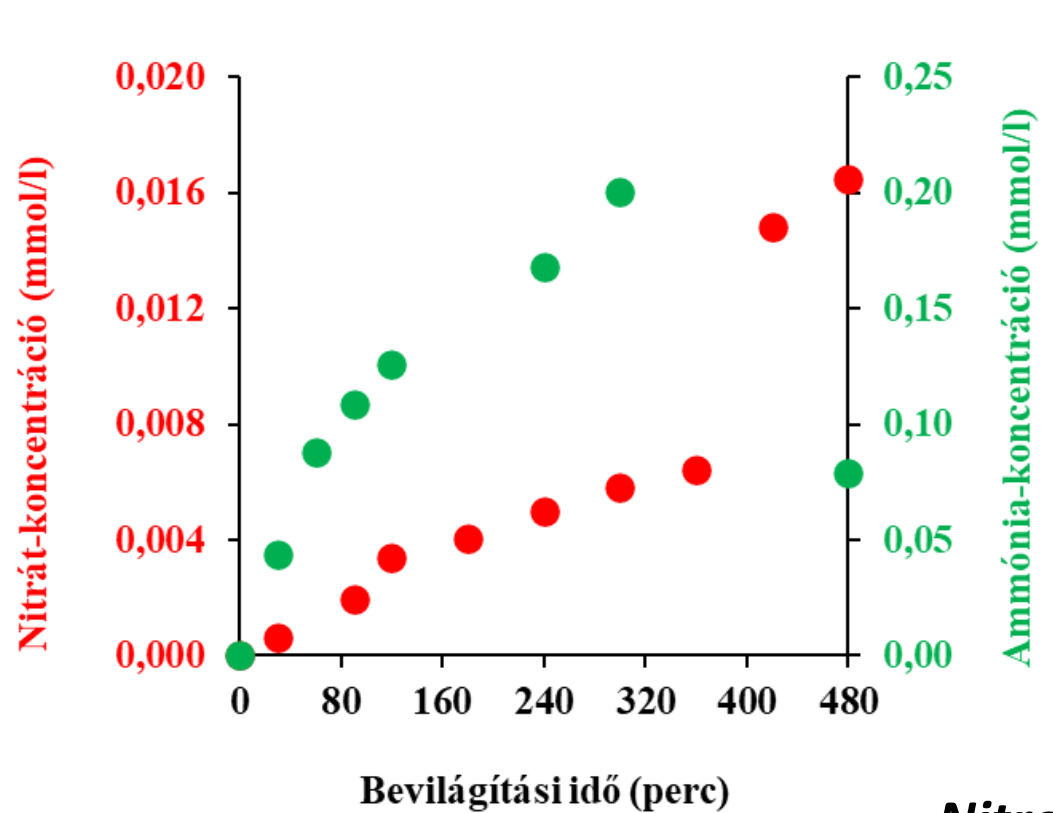


A Cl⁻ ion mennyisége az oldatfázisban gyorsan nő, kezdeti képződési sebessége $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$. 5 órás besugárzás után a szervetlen ion koncentrációja 0,22 mmol dm⁻³, a kiindulási vegyületből sztöchiometrikus mennyiségben képződött. Az oldatban ekkor jelenlévő szerves köztitermékek nem tartalmaznak klórt.

A H⁺ ion és a Cl⁻ ion koncentráció változásának tendenciája közel azonos, de nemcsak a szervetlen sav (HCl) képződése okozza az oldatfázis savasodását. A kémhatás megváltozásához a katalizátor felületén adszorbeálódó víz molekulák reakciója is hozzájárulhat:



Nitrogén-tartalmú szervetlen ionok



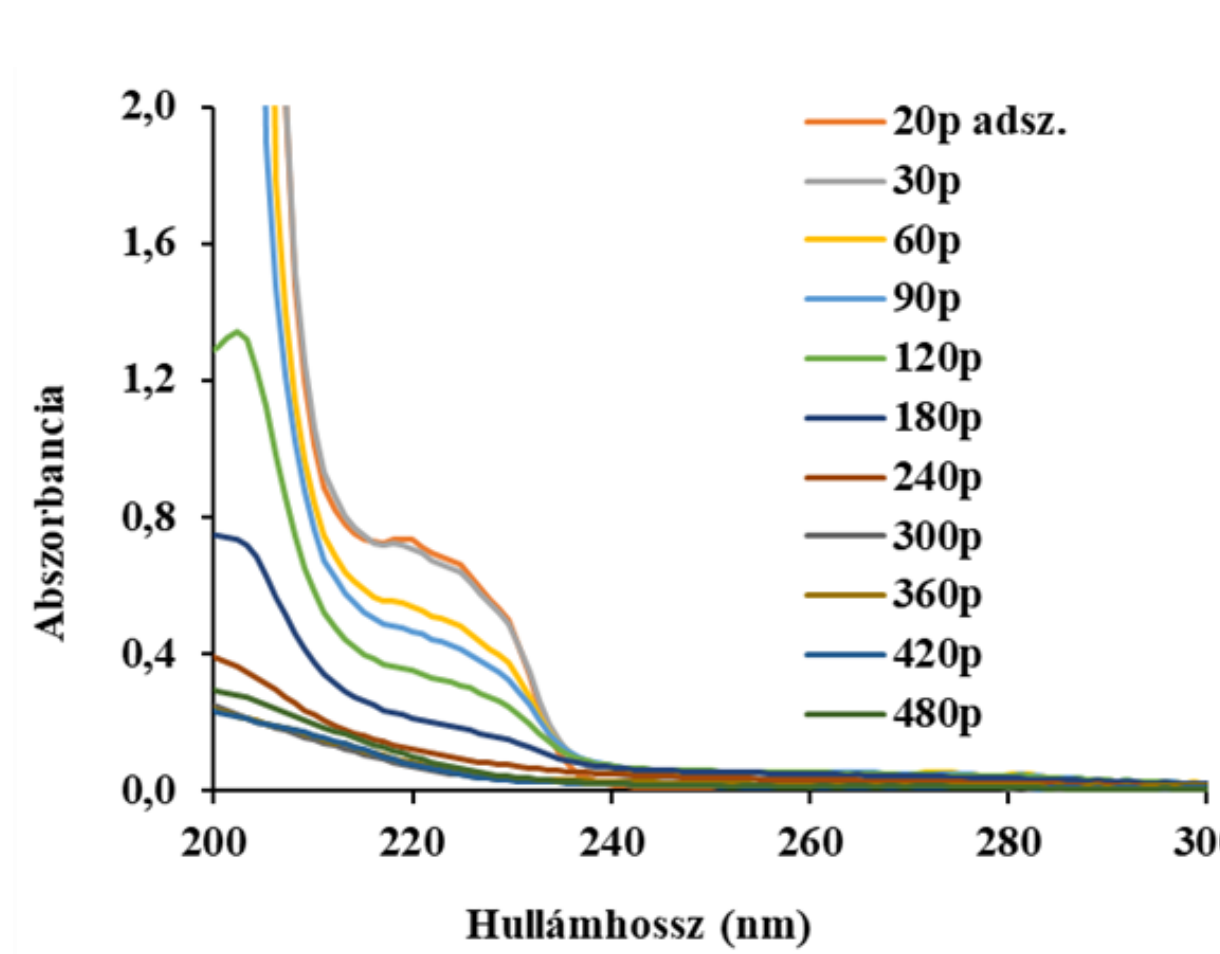
A triazol gyűrű nitrogénjeiből (3) redukcióval ammónia képződik, mely az oldatban ammónium ionként azonosítható, majd további fotokatalitikus reakciók (oxidáció) során nitrít és nitrát is keletkezhet.

A nitrátion mennyisége 360 percig nagyon lassan nő az oldatban, kezdeti képződési sebessége $3 \cdot 10^{-5} \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ 6 órási bevilágítás után mennyisége ugrásszerűen megnő.

Nitrogén-mérleg

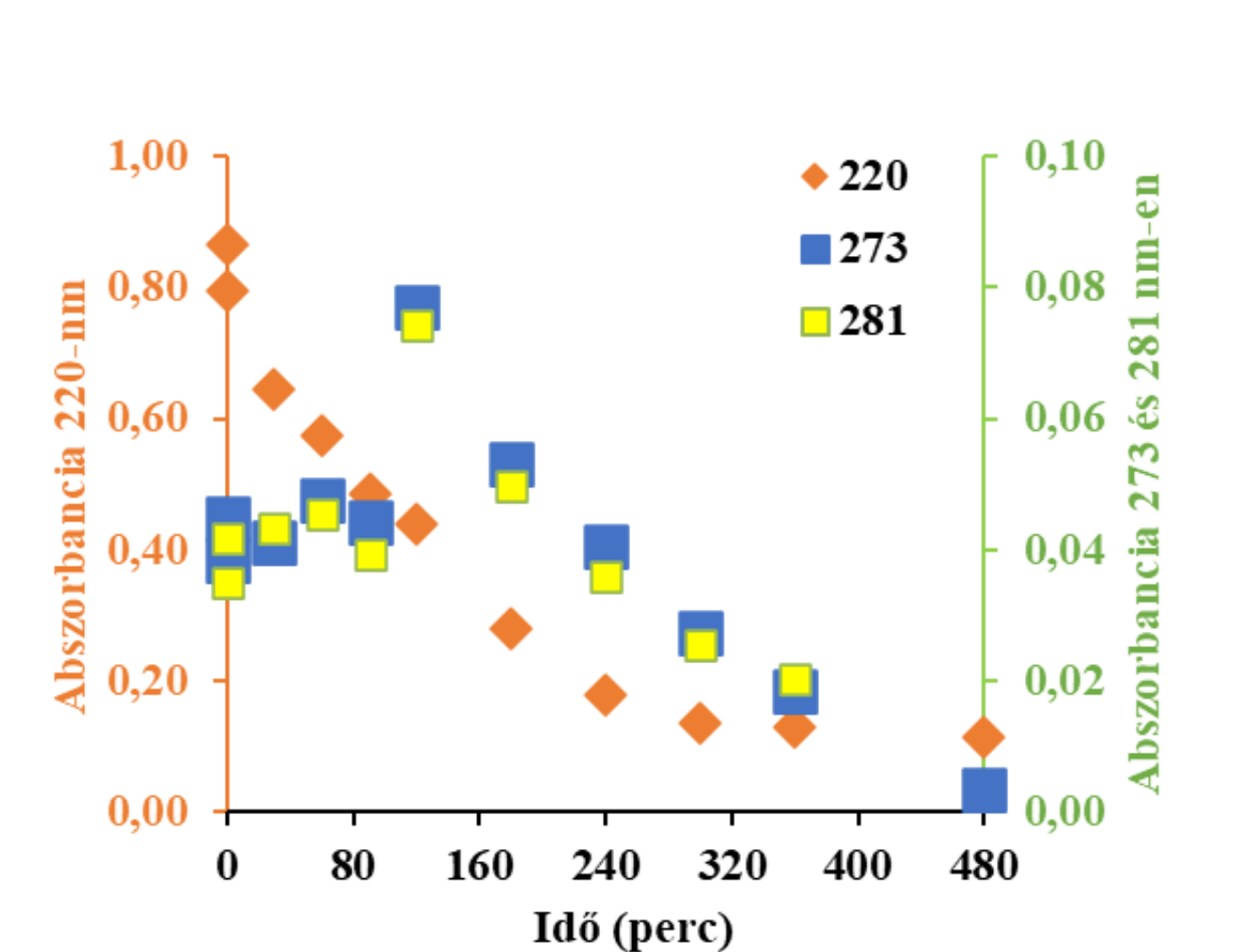
Kiindulás: c(penkonazol): 0,093 mmol dm⁻³, c(elméleti NH₃): 0,279 mmol dm⁻³
Mért (300. perc): c(penkonazol): $3 \cdot 0,01 \text{ mmol dm}^{-3}$ + c(NH₃): 0,201 mmol dm⁻³ + c(NO₃⁻): 0,006 mmol dm⁻³
Hiány: 0,042 mmol dm⁻³ nitrogén (nitrogén-tartalmú intermedierek)

Fénynyelési színekép



A fénynyelés értéke a 200-240 nm-es tartományban fokozatosan csökken. Ez a változás a kiindulási vegyület jelentős mértékű átalakulására utal. A fénynyelési görbék jellege kissé módosul, ami azt sugallja, hogy a degradáció során keletkező intermedierek is mutatnak fénynyelést az adott tartományban.

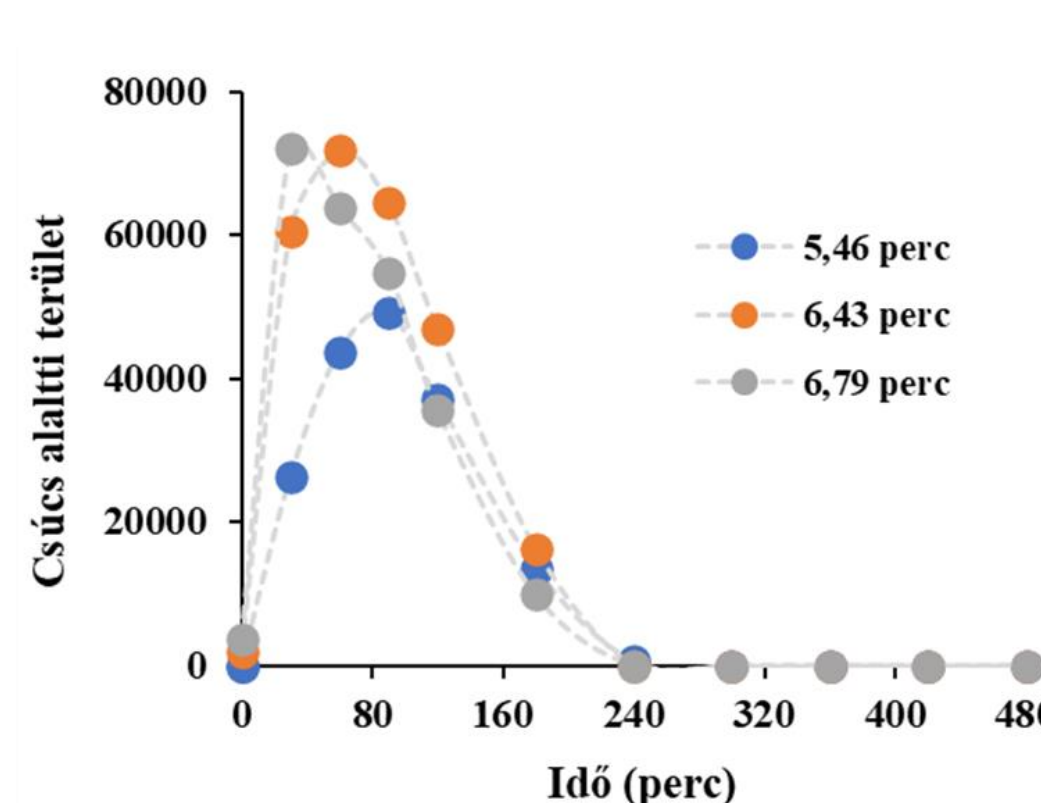
Változás jellemző hullámhosszakon



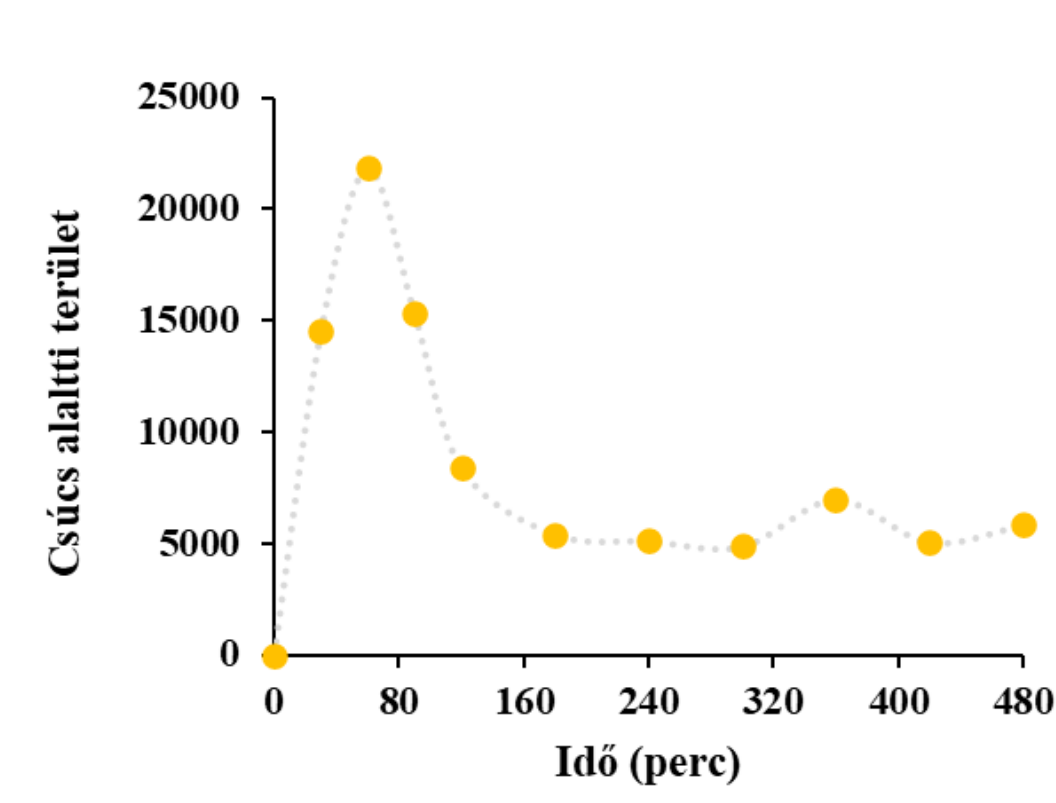
A vegyület fénynyelési színeképében 250-300 nm tartományban, az aromás rendszerre jellemző $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenethez tartozó sáv a reakcióelegy bevilágításakor jellegzetes változást mutat. A fénynyelés nő, a finom sáv szerkezet fokozatosan eltűnik, nagyobb hullámhosszoknál új sávok jelennek meg, majd 180 perc után csökken a fénynyelés. Ez azt sugallja, hogy a fotokémiai folyamatokban szubsztitúció történik a fenilgyűrűn[2].

Intermedierek azonosítása

$m/z = 301,18$ $M = 300 \text{ g/mol}$

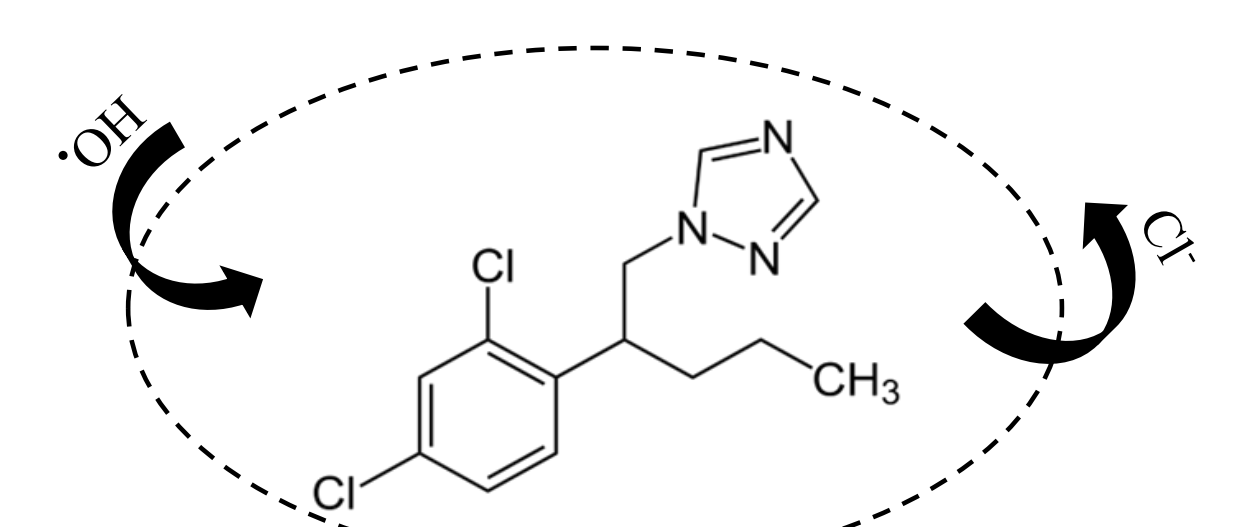


$m/z = 265,34$ rt: 5,09 perc



A 3 köztitermék ($m/z=301,18$) szerkezeti izomerjei egymásnak, melyek a penkonazoból (moláris tömege 284 g mol⁻¹) hidroxileződés útján keletkeznek. Gyorsan tovább alakuló intermedierek, 240 perc után már nem mutathatók ki a reakcióelegyben.

A hidroxileződés kezdődhet a benzol gyűrű valamely sp² szénatomján, de kicserélődéssel valamely sp³ szénatom is megtörténhet. A vegyület hidroxileződése és a gyűrűk felnyílása a bonyolult degradációs folyamatok véggett többféle úton is lejátszódhat.



Hivatkozások

[1] M. Voigt, N. Wellen, J. M. Dluziak, V. Langerbein, and M. Jaeger, "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*, vol. 9, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.envadv.2022.100288.

[2] E. Szabó-Bárdos, K. Somogyi, N. Törő, G. Kiss, and A. Horváth, "Photocatalytic decomposition of l-phenylalanine over TiO₂: Identification of intermediates and the mechanism of photodegradation," *Appl Catal B*, vol. 101, no. 3–4, pp. 471–478, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.apcatab.2010.10.018.

Köszönetnyilvánítás

Ez a munka a Magyarország Innovációs és Technológiai Minisztérium támogatásával készült a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alap keretében, a 2021-es Tematikus Kiválóság Program finanszírozási stratégiája alapján (projekt azonosító TKP2021-NKTA-21).