

# Oxidációs eljárások összehasonlítása neonikotinoid növényvédő szerek modelloldatokból történő eltávolítására

## Comparison of oxidation procedures for removing neonicotinoid insecticides from model solutions

A. TRUZI<sup>1</sup>, M. SZMOLKA<sup>2</sup>, I. BODNÁR<sup>3</sup>, J. VARGA<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Debreceni Egyetem, Műszaki Kar, Környezetmérnöki Tanszék, IMSYS Mérnöki Szolgáltató Kft., truzsi.alexandra@eng.unideb.hu

<sup>2</sup>Debreceni Egyetem, Műszaki Kar, Környezetmérnöki Tanszék, szmolkamonika@gmail.com

<sup>3</sup>Debreceni Egyetem, Műszaki Kar, Környezetmérnöki Tanszék, bodnari@eng.unideb.hu

<sup>4</sup>IMSYS Mérnöki Szolgáltató Kft., varga.jozsef@imsys.hu

*Absztrakt. Kutatásaink során három neonikotinoid típusú növényvédő szer hatóanyag (thiametoxam, acetamiprid, thiakloprid) eltávolítását tűztük ki célul modelloldatokból ferrát és perszulfát alapú oxidációs eljárások alkalmazásával. Kísérleteink során a célvegyületek meghatározására HPLC-MS/MS kapcsolt mérés technikával analitikai módszert dolgoztunk ki, majd vizsgálatokat végeztünk annak megállapítására, hogy a kiindulási célvegyület/oxidálószer molaránya hogyan befolyásolja a célkomponensek eltávolításának mértékét.*

*Abstract. The main objective of this study is to remove three neonicotinoid insecticide agents (thiametoxam, acetamiprid, thiakloprid) from model solutions using ferrate and persulfate-based oxidation techniques. In our experiments, an analytical method was developed for HPLC-MS/MS coupled techniques and tests were performed to determine how the molar ratio of the starting target compound/oxidant affects the degree of removal of the target components.*

## 1. Bevezetés

A kutatás témájául választott neonikotinoid típusú növényvédő szereket nagy mennyiségben alkalmazzák a mezőgazdasági haszonnövények termelésében rovarölő szerekként. Ezek a vegyületek a természeti környezetben nehezen bomlanak le, ott hosszan megmaradhatnak [1]. A célcsoportra való hatásuk mellett kimutatták a méhekre gyakorolt káros hatásukat is [2]. Az elmúlt évtizedekben történt kiterjedt alkalmazásaik miatt napjainkban ezek a vegyületek a növényvédő szer maradványok hatásaira irányuló vizsgálatok középpontjába kerültek [3]. A környezetbe jutva ezek a készítmények megmaradhatnak a talajban, a talaj kémiai összetételétől függően a talajvízbe is bekerülhetnek [4]. Bizonyított, hogy a neonikotinoidok károsíthatják az egészséget és a környezetet, ezért elszivárgásuk

és környezetbeli jelenlétük jelentősen ronthatja a felszíni vizek, illetve a többi vizes élőhely minőségét. Emellett komoly problémákat okozhatnak az ivóvízkezelési eljárásokban is [5].

Az ilyen szennyeződések eltávolítására, vagy a koncentrációjuknak a csökkentésére különböző tisztítási technológiákat alkalmaznak (adszorpciós kezelések, membránszeparációs technikák, oxidatív, *advanced oxidation processes* (AOPs) kezelések és ezek kombinációja). Az egyik ilyen eljárás az oxidáció általi víztisztítás (kezelés H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-dal, UV besugárzás, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kombinált alkalmazása, ozonizálás, vagy UV/O<sub>3</sub> kombinált kezelések, perszulfátok alkalmazása, ferrát használata, stb.), mely hatékonyságának köszönhetően széles körben alkalmazott [6]. Kutatómunkánk során három neonicotinoid típusú növényvédő szer hatóanyag (thiametoxam, acetamiprid, thiakloprid) ferrát-technológiával és aktivált kálium-perszulfáttal történő oxidációját tanulmányoztuk HPLC-MS/MS kapcsolt analitikai mérés technikával.

## 2. Anyag és módszer

### 2.1. Az alkalmazott oxidálószer bemutatása

#### 2.1.1. Ferrát (VI) tulajdonságai

A ferrátban a vas +6-os oxidációs állapotban van, ezért rendkívül erős oxidálószer (redoxipotenciálja savas közegben +2,2V). A ferrát-technológia előnye, hogy melléktermékként vas(III)-hidroxid csapadék keletkezik, mely nagy fajlagos felületének köszönhetően megkötí az oxidációs bomlástermékeket és további szennyezőket, javítva ezzel a tisztítás hatékonyságát [7]. Míg a ferrát pH=9 érték felett képes órákig stabil maradni, addig ez alatti pH értékeken gyorsan – néhány másodperc és néhány perc közt változó időtartam alatt – elbomlik. A pH csökkentésével a ferrát protonált formái jelennek meg és a bomlás sebessége nő. A ferráttal végzett eddigi vizsgálatok azt bizonyítják, hogy az egyszerűen protonált forma a legreaktívabb, több kinetikai tanulmány szerint ez az ionforma játszik kiemelt szerepet az oxidációs/fertőtlenítési folyamatokban [8]. A ferrát (VI)-ion előállítása történhet elektrokémiai vagy kémiai módszerrel (száraz és nedves oxidációs eljárás). A kutatás során felhasznált ferrátot elektrokémiai módszerrel állították elő, lúgos közegben vas anód oxidációjával [9].

#### 2.1.2. Perszulfát alkalmazása a környezetvédelmi célú kutatások során

A perszulfát (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) anion hasonló fizikai-kémiai tulajdonságú három sója, az ammónium-perszulfát, a nátrium-perszulfát és a kálium-perszulfát. A perszulfát anion erős oxidálószer, standardpotenciálja +2,1 V. Azonban a perszulfát aniont aktiválva valamilyen katalizátorral, szulfát-gyököket képezve a standardpotenciálja savas közegben +2,6 V lesz, ami nagyobb, mint a ferrát (VI)-é. A maximális standard redoxipotenciáljának elérése érdekében valamilyen fizikai-kémiai művelettel – pl.: hővel, átmeneti fémmel (leggyakrabban Fe<sup>2+</sup>), UV fényvel – aktiválni kell (1-4. egyenletek).





Az aktiváló folyamatok során a perszulfát anionból szulfát gyök és vízzel való reakciója során pedig hidroxilgyök keletkezik az 1-4. reakcióegyenletek szerint. Az aktiváló műveletek során az alkalmazott kémhatásnak kiemelt jelentősége van, mivel pH<7 értéknél a szulfát gyökök, pH>9-nél a hidroxilgyökök és pH=7-9 közt pedig mindkét gyök részt vesz az oxidációs folyamatban [10].

## 2.2. Műszeres analitikai kémiai módszerek

Kísérleteink során a kiválasztott peszticidek meghatározására tömegspektrometriás detektáláson alapuló folyadékkromatográfiával kapcsolt (HPLC-MS/MS) mérés technikát alkalmazó analitikai módszert dolgoztunk ki.

<b>Ionforrás:</b>	ESI (Electrospray Ionization)
<b>Adatgyűjtés típusa:</b>	Dynamic MRM
<b>Polaritás:</b>	Pozitív
<b>Köpeny gáz:</b>	15 psi
<b>Kapilláris feszültség:</b>	4000 V
<b>Szárító gáz hőmérséklet:</b>	300 °C
<b>Szárító gáz áramlási sebessége</b>	15 l/min
<b>Injektálási térfogat:</b>	1 µL
<b>Oszlophőmérséklet:</b>	35 °C
<b>Szoftver:</b>	MassHunter B.08.02

1. táblázat HPLC/MS/MS mérési körülmények

A kifejlesztett HPLC-MS/MS módszerrel lehetőségünk volt a kolonnán elválasztott neonikotinoid hatóanyagok meghatározására, illetve a különböző oxidatív módszerek alkalmazásával a célvegyületek koncentráció-változásának vizsgálatára is. A műszeres analitikai vizsgálatokhoz alkalmazott mérési paraméterek az 1. és 2. táblázatban láthatóak.

<b>Kolonna</b>	Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18, 2.1 x 50mm, 1.8µm		
<b>A eluens</b>	0,1 V/V% hangyasav + ionmentes víz		
<b>B eluens</b>	Acetonitril		
<b>Idő (perc)</b>	<b>Áramlási sebesség (ml/perc)</b>	<b>A (%)</b>	<b>B (%)</b>
0.00	0.4	95	5
5.00	0.4	5	95
5.01	0.4	95	5
10.00	0.4	95	5

2. táblázat A kromatográfiás mérés paraméterei

### 3. Eredmények és értékelésük

#### 3.1. Ferráttal végzett oxidatív kezelések eredménye

A ferráttal történő oxidatív kezelés során a készített modelloldatok térfogata 100 ml volt, amik a neonikotinoidokat 1 ppm koncentrációban tartalmazták. A kezelést a hatóanyagokat egyenként tartalmazó modelloldatokkal hajtottuk végre. A szükséges ferrát mennyiségét úgy számoltuk ki, hogy a **neonikotinoid/ferrát molarány 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 és 1:5** legyen (3. táblázat).

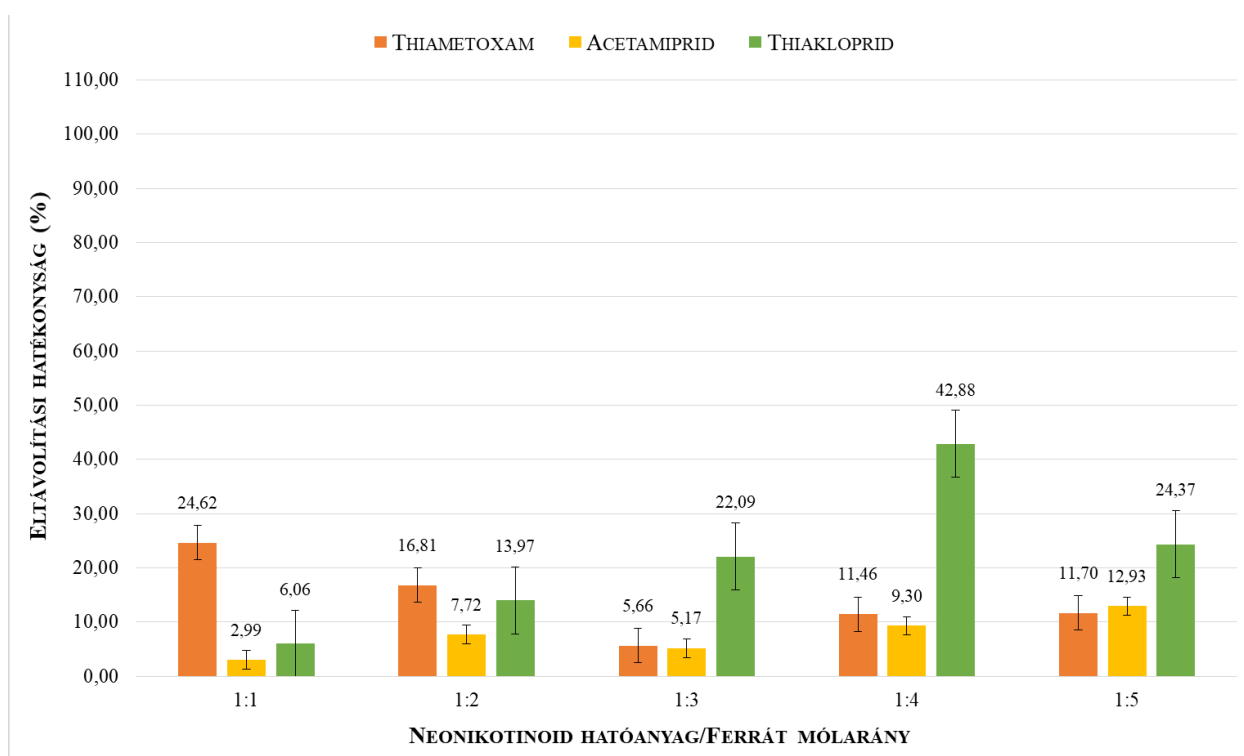
<b>Közeg</b>	150 mg/l NaHCO <sub>3</sub>
<b>Mólarány</b> neonikotinoid:Fe(VI)	1:1
	1:2
	1:3
	1:4
	1:5
<b>Kezelés kémhatása</b>	pH=7
<b>Kezelési idő</b>	30 perc keverés + 30 perc ülepítés
<b>HPLC-MS/MS</b>	1 ml HPLC fiolába

3. táblázat A ferrátkezelés kísérleti körülményei

Az elektrokémiai úton előállított ferrát erősen lúgos, így az adagolást követően a modellminták semleges kémhatásának beállításához 5 M-os kénsav oldatot használtunk. A modelloldatokat mágnesen keverővel kevertettük, amihez üveg bevonatú mágneses keverőelemet használtunk. A kezelési idő 30 perc volt szobahőmérsékleten, majd 30 percig ülepítettük a rendszert. A ferráttal végzett oxidatív kezelésen átesett minták egy membrán szűrőn (0,45 µmØ) történő szűrést követően kerültek meghatározásra. Minden mérési adat három injektálás átlagolt mérési eredménye. A ferrátkezelés körülményeit a 3. táblázat részletezi.

A ferráttal végzett kezelések során a legnagyobb mértékben - **42,88 %-os hatékonysággal** - a thiaklopid hatóanyagot sikerült eltávolítani a célvegyületet külön-külön tartalmazó oldatokból. Ennél az eltávolítási hatékonyságnál az alkalmazott thiaklopid/ferrát molarány 1:4 volt (1. ábra). A thiametoxam hatóanyagot a modelloldatokból 24,62 %-os hatékonysággal sikerült oxidálni. Ennél az eltávolítási hatékonyságnál az alkalmazott thiametoxam/ferrát molarány 1:1 volt. A modellkísérletek során minden esetben az acetamiprid hatóanyag eltávolítása volt a legkisebb mértékű, itt 1:5 molarány mellett sikerült a legnagyobb eltávolítási hatásfokot elérni.

Tapasztalataink alapján megállapítható, hogy a hatóanyagok kémiai szerkezetétől függően más-más molarányok alkalmazása bizonyult hatékonynak az oxidációs kezelésekben, illetve rámutattunk arra is, hogy a ferrát a várttól eltérően nem mutatott kellő mértékű eltávolítási hatásfokot.



1. ábra Neonikotinoid hatóanyagok eltávolítási hatásfoka ferráttal végzett kezelések után

### 3.2. Perszulfáttal végzett oxidatív kezelések eredménye

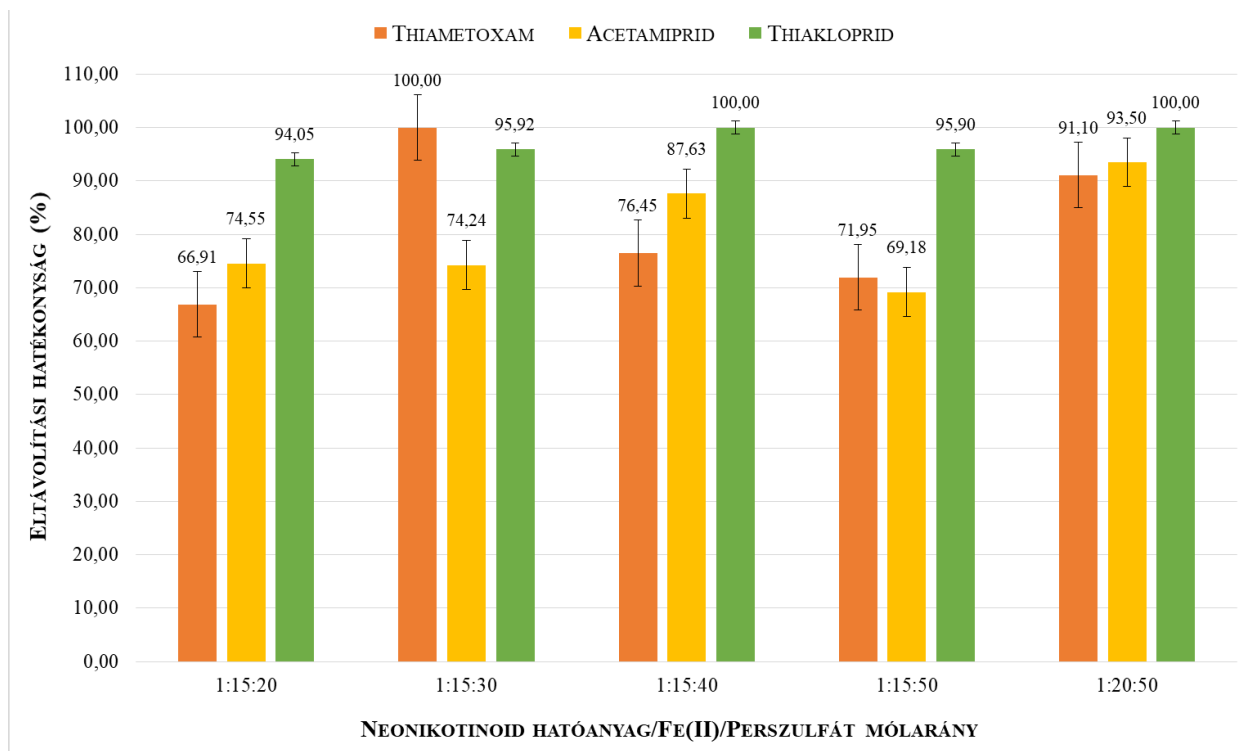
A kísérletsorozat során 1 ppm neonikotinoid koncentrációjú 100 ml térfogatú modelloldatokat kezeltünk Fe(II)-ionnal aktivált kálium-perszulfáttal. A kezelést szintén a neonikotinoidokat egyenként tartalmazó modelloldatokkal hajtottuk végre. A kísérletekhez 5 g/l-es kálium-perszulfát oldatot és aktiváló ágensként 2,27 mM koncentrációjú Fe(II) oldatot készítettünk. Az alkalmazott **neonikotinoid/Fe(II)/perszulfát mólarányok: 1:15:20, 1:15:30, 1:15:40, 1:15:50 és 1:20:50** (4. táblázat).

<b>Mólarány</b> neonikotinoid:Fe(II):perszulfát	1:15:20
	1:15:30
	1:15:40
	1:15:50
	1:20:50
<b>Kezelés kémhatása</b>	pH=7
<b>Kezelési idő</b>	30 perc keverés
<b>HPLC-MS/MS</b>	1 ml HPLC fiolába

4. táblázat A perszulfáttal végzett oxidatív kezelés kísérleti körülményei

A modellmintákat mágneses keverővel kevertettük, melyhez teflon bevonatú mágneses keverőelemet használtunk. A kezelési idő (30 perc) elteltével azonnal mintát vettünk analízishez. Minden megadott adat három injektálás átlagolt mérési eredménye.

A kezelések eredményeképpen megállapítottuk, hogy a perszulfáttal végzett kezelések során a thiakloprid, acetamiprid, thiametoxam hatóanyagok példáján vizsgálva a Fe(II)-ion hatékony katalizátor szerepét tölti be az oxidációs kezelésekben.



2. ábra Neonikotinoid hatóanyagok eltávolítási hatásfoka perszulfáttal végzett kezelések után

Tapasztalataink alapján az acetamiprid és thiakloprid hatóanyagokra **1:20:50 neonikotinoid/Fe(II)/perszulfát molarányt** alkalmazva érhető el a leghatékonyabb oxidáció a neonikotinoid szennyezők eltávolítására, mellyel **93 % feletti, és adott esetben teljes mértékű eltávolítási hatékonyság**, míg a thiametoxam hatóanyag esetében a **1:15:30 neonikotinoid/Fe(II)/perszulfát molarány** mellett szintén **teljes mértékű eltávolítási hatékonyság** figyelhető meg (2. ábra).

## 4. Összefoglalás

Az oxidációs kísérletekkel célunk volt, hogy az alkalmazott ferrát és perszulfát oxidálószerrel segítségével tanulmányozzuk a vizsgált neonikotinoid típusú inszekticidek (thiametoxam, acetamiprid, thiakloprid) oxidatív lebontásának mértékét. A kiindulási koncentrációk csökkenését az általunk fejlesztett HPLC-MS/MS módszer segítségével követtük. A kísérletek során kapott eredmények alapján megállapítható, hogy a ferrát oxidálószerhez képest a kálium-perszulfát-Fe(II) rendszer hatékonyabb oxidálószernek bizonyult már 30 percig kezelt modelloldatokban is.

További előnyök között említhető, hogy az aktivált perszulfát-ion viszonylag olcsó és hatékony oxidálószer, ami alkalmas többek között halogénezett szénhidrogének, aromás szénhidrogének (BTEX), perfluorozott vegyületek, PCB-k, fenolok, gyógyszerhatóanyagok, szervesetlen vegyületek és peszticid, mint környezeti szennyezők eltávolítására is. A különböző víz- és szennyvízkezelési,

remediációs megoldásokban egyre gyakrabban alkalmazott oxidálószer, mivel rendkívül hatékony a szabadgyökös (*free radical*), ún. *advanced oxidation processes* (AOPs) kezelések (homogén vagy heterogén katalízis) során. A homogén módszerek savas pH értéken hatékonyak, míg a heterogén katalitikus módszerek széles pH skálán alkalmazhatók. Míg korábban a hidrogén-peroxidot és az ózont alkalmazták oxidálószerként, addig napjainkra a perszulfátok alkalmazása intenzíven terjed, alacsony árak és hatékonyságuk miatt [11].

Vizsgálatainkban rámutattunk arra is, hogy a ferrát a várttól eltérően nem mutatott kellő mértékű eltávolítási hatásfokot. A kezelési idő növelése, illetve a körülmények változtatásának vizsgálata esetlegesen javíthatja a ferrátos kezelés hatásfokát, de a perszulfáttal végzett kísérletek a választott 30 perces kezelési idő alatt is erélyesen fejtik ki hatásukat, eltávolítva a modelloldat neonikotinoid tartalmának szinte teljes mennyiségét.

Jelen tanulmányban bemutatott kezdeti tapasztalataink jó alapját képezhetik további részletes vizsgálatainknak, mely során a hatóanyagokat együttesen tartalmazó mintaoldatok oxidatív kezelését, az oxidálószeres és aktiválási módszerek további vizsgálatát és kiterjesztését, valamint az oxidatív bomlástermékek azonosítását, illetve a reakciók kinetikai leírását és mechanizmusuk feltárását tűztük ki célul.

## Köszönetnyilvánítás

Méréseinket az IMSYS Mérnöki Szolgáltató Kft. és a Debreceni Egyetem Műszaki Kar Környezetmérnöki Tanszék által koordinált laboratóriumokban végeztük, melyet a GINOP- 2.1.1-15-2015-00582 számú projekt támogatott.

## Hivatkozások

- [1] J.M. Bonmatin – C. Giorgio – V. Girolamiet al. (2015) *Environmental fate and exposure; neonicotinoids and fipronil*. Environ Sci Pollut Res Int. 22 (1) pp. 35-67.
- [2] M. Cristina – J.T. Bartłomiej – Z. Marion – B. Katherine – N. Ralf et al (2018) *Unravelling the Molecular Determinants of Bee Sensitivity to Neonicotinoid Insecticides*. Current Biology. 28 (7) pp. 1137-1143.e5
- [3] H. Chunyan – R. N. Matthew – Z. Xiaoming – D. Morse (2016) *Liquid chromatography–tandem mass spectrometry analysis of neonicotinoid pesticides and 6-chloronicotinic acid in environmental water with direct aqueous injection*. Analytica Chimica Acta. 925. pp. 43-50.
- [4] Z Peng – R. Chao – S. Hongwen – M. Lujuan (2018) *Sorption, desorption and degradation of neonicotinoids in four agricultural soils and their effects on soil microorganisms*. Science of The Total Environment. 615 pp. 59-69.
- [5] S. Tamanna – M. Craig – K. Sonya – D. M. Chris (2018) *Neonicotinoid pesticides in drinking water in agricultural regions of southern Ontario, Canada*. Chemosphere. 202 pp. 506-513.
- [6] Y. Kai – D. Yongxiu L. – Chengbin – H. Qunying – L. Shenglian et al (2018) *Kinetics, pathways and toxicity evaluation of neonicotinoid insecticides degradation via UV/chlorine process*. Chemical Engineering Journal. 346 pp. 298-306.

- [7] N. Kanari et al. (2013) *Synthesis of potassium ferrate using residual ferrous sulfate as iron bearing material*. Journal of Physics: Conference Series. 416.
- [8] V. K. Sharma (2016) *Ferrate ( $\text{FeO}_4^{2-}$ ): Environmentally-Friendly Oxidant, Coagulant and Disinfectant for Water and Wastewater Treatment*, Symposium 332nd ACS National Fall Meeting, San Francisco.
- [9] M Alsheyab et al. (2009) *On-line production of ferrate with an electrochemical method and its potential application for wastewater treatment*. Journal of Environmental Management. pp. 1350-1356.
- [10] L.W. Matzek – E.K. Carter (2016) *Activated persulfate for organic chemical degradation: A review*. Chemosphere. 151 pp. 178–188.
- [11] W. Stanisław – V. L. Holger – G. Klaudius et al. (2017) *Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review*. Chemical Engineering Journal. 330 pp. 44-62.