

UNIVERZA V NOVI GORICI
FAKULTETA ZA ZNANOSTI O OKOLJU

**ODSTRANJEVANJE ACETAMIPRIDA S FENTONOVO
OKSIDACIJO**

DIPLOMSKO DELO

Mojca ROTAR

Mentorica: prof. dr. Polonca TREBŠE

Nova Gorica, 2011

IZJAVA

Izjavljam, da je diplomsko delo rezultat lastnega raziskovalnega dela. Rezultati, ki so nastali v okviru skupnega raziskovanja z drugimi raziskovalci ali so jih prispevali drugi raziskovalci (strokovnjaki), so eksplicitno prikazani oziroma navedeni (citirani) v diplomskem delu.

Mojca Rotar

ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem prof. dr. Polonci Trebše za trud, vodenje in strokovne napotke. Posebej se zahvaljujem tudi asistentki Romini Žabar za strokovno pomoč v laboratoriju ter mladima raziskovalkama Laboratorija za raziskave v okolju, Urški in Vesni, za koristne nasvete.

Zahvaljujem se tudi moji družini in Boštjanu, ki so mi stali ob strani.

POVZETEK

V okviru diplomske naloge smo študirali razgradnjo acetamiprida s Fentonovo oz. foto-Fentonovo oksidacijo. Nakisanemu vodnemu vzorcu smo dodali vodikov peroksid ter železove Fe^{2+} ione, pri čemer so nastali hidroksidni radikali, ki nadalje oksidirajo organsko onesnažilo. V prvem delu raziskav smo optimizirali razmerje med železovimi ioni, vodikovim peroksidom in acetamipridom. Testirali smo različna razmerja acetamiprida, železovih Fe^{2+} ionov in vodikovega peroksida. Pri foto-Fentonovi oksidaciji pa smo preverili še stabilnost acetamiprida v kisli raztopini in prisotnosti UVA svetlobe. Ugotovili smo, da je optimalno razmerje acetamiprid : Fe^{2+} : H_2O_2 1 : 4 : 80, saj se je ves acetamiprid pri uporabi tega razmerja reagentov in insekticida razgradil v 50 minutah, pri foto-Fentonovi oksidaciji pa v 8 minutah.

Razgradnjo acetamiprida smo spremljali s tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti s spektrofotometrijskim detektorjem z diodno matriko (HPLC-DAD). Z merjenjem nastalega CO_2 z uporabo TOC analizatorja smo ugotovili, da je stopnja mineralizacije v primeru Fentonove oksidacije 15 %, v primeru foto-Fentonove oksidacije pa 52 %. Z uporabo LC-MS instrumenta pa smo določili glavne razgradne produkte acetamiprida. Poleg 6-kloronikotinske kisline (M^+ 158) smo identificirali še acetiliran metil(6-kloro-3-piridil)metilamin (M^+ 199) ter acetiliran metil(6-kloro-3-piridil)amin (M^+ 185).

Ključne besede: Fentonova oksidacija, acetamiprid, LC-MS

ABSTRACT

The degradation of acetamiprid was studied by Fenton and foto-Fenton oxidation. Hydrogen peroxide and Fe^{2+} ions were added to acidified sample where the hydroxyl radicals was the result of this reaction, which further oxidize organic pollutant. In the first part, we optimize the ratio of Fe^{2+} ions, hydrogen peroxide and acetamiprid. We tested different ratios of acetamiprid, Fe^{2+} ions and hydrogen peroxide. In addition, we also checked the stability of acetamiprid in the acidic solution and presence of UVA light. We have found that the optimum ratio of acetamiprid : Fe^{2+} : H_2O_2 is 1 : 4 : 80. Using this ratio of reagents all acetamiprid is degraded within 60 minutes by Fenton's oxidation and within 10 minutes by foto-Fenton's oxidation.

The pesticide degradation was followed by HPLC-DAD analyzer. We have found that the degree of mineralization in the case of Fenton's oxidation is 15 % and 52 % in the case of foto-Fenton's oxidation. The carbon disappearance was monitored by TOC analyzer. The major degradation products were identified by LC-MS instrument. The product of acetamiprid are: 6-chloronicotinic acid (M^+ 158), acetylated methyl(6-chloro-3-piridil)methylamine (M^+ 199) and acetylated methyl(6-chloro-3-piridil)amine (M^+ 185).

Keywords: Fenton's oxidation, acetamiprid, LC-MS

KAZALO VSEBINE

1	UVOD.....	1
1.1	Splošno	1
1.2	Namen in cilji naloge.....	2
2	TEORETIČNE OSNOVE	3
2.1	Neonikotinoidi	3
2.2	Acetamiprid	5
2.2.1	Fizikalne in kemijske lastnosti acetamiprida.....	5
2.2.2	Vplivi na zdravje ljudi	6
2.2.3	Lastnosti acetamiprida v okolju.....	6
2.2.4	Poti onesnaženja z acetamipridom	7
2.2.5	Kinetika strupenosti	7
2.2.6	Mehanizem strupenosti.....	7
2.3	Napredne oksidacijske metode za razgradnjo različnih onesnažil	7
2.3.1	Fotoliza	9
2.3.2	Fotokataliza	10
2.3.3	Ozonacija	10
2.3.4	Fentonova oksidacija	11
2.3.5	Foto-Fentonova oksidacija	13
2.3.6	Mineralizacija	13
2.3.7	Uporaba NOM za razgradnjo neonikotinoidov	14
2.3.8	Določanje neonikotinoidov	15
3	EKSPERIMENTALNI DEL	16
3.1	Uporabljeni materiali in metode	16
3.1.1	Kemikalije in reagenti	16
3.1.2	Instrumenti.....	16
3.1.3	Priprava raztopin.....	18
3.1.4	Izvedba Fentonove oksidacije	19
3.1.5	Izvedba foto-Fentonove oksidacije.....	20
3.2	Analiziranje vzorcev	20
3.3	Statistika	21
4	REZULTATI IN RAZPRAVA	22
4.1	Analiza acetamiprida v vodni raztopini z metodo HPLC-DAD.....	22
4.2	Optimizacija razmerja med acetamipridom, železovimi ioni ter vodikovim peroksidom za doseganje ustrezne učinkovitosti razgradnje s Fentonovo oksidacijo	22
4.3	Optimizacija razmerja med acetamipridom, železovimi ioni ter vodikovim peroksidom za doseganje ustrezne učinkovitosti razgradnje s foto-Fentonovo oksidacijo.....	24
4.4	Ugotavljanje vpliva odsotnosti kisika na hitrost razgradnje acetamiprida	25
4.5	Rezultati meritev stopnje mineralizacije	27
4.5.1	Mineralizacija acetamiprida pri Fentonovi oksidaciji	27
4.5.2	Mineralizacija pri foto-Fentonovi oksidaciji s kisikom.....	28
4.5.3	Mineralizacija pri foto-Fentonovi oksidaciji v prisotnosti argona	29
4.6	Določanje razgradnih produktov	31
5	ZAKLJUČEK	35
6	VIRI.....	37
	PRILOGA	

SEZNAM PREGLEDNIC

Preglednica 1: Redoks potencial nekaterih oksidantov (Litter, 2005: 328)	8
Preglednica 2: Napredne oksidacijske metode in drugi sorodni procesi (Litter, 2005: 328)	9
Preglednica 3: Območja UV-Vis elektromagnetnega spektra in njihova uporaba v fotokemijskih naprednih oksidacijskih procesih za čiščenje voda (Litter, 2005: 331).....	9
Preglednica 4: Deleži površin kromatografskih vrhov merjenih vzorcev, odvzetih v časovnih intervalih 10 minut tekom Fentonove oksidacije pri razmerjih 1 : 1 : 20, 1 : 2 : 40 in 1 : 4 : 80.....	24
Preglednica 5: Deleži površin kromatografskih vrhov vzorcev, merjenih na 10 minut pri treh različnih razmerjih 1 : 1 : 20, 1 : 2 : 40 in 1 : 4 : 80 za vzorce s foto-Fentonovo oksidacijo in deleži površin kromatografskih vrhov za vzorce, kjer smo preverili vpliv kisika, UVA svetlobe in klorovodikovo kisline na razgradnjo acetamiprida	25
Preglednica 6: Deleži površin kromatografskih vrhov vzorcev, merjenih na 2 minuti brez kisline, s kislino in obsevanjem z UVA svetlobo ter prepihanjem z argonom ter deleži površin kromatografskih vrhov vzorcev, merjenih na 2 minuti s foto-Fentonovo oksidacijo z razmerjem 1 : 1 : 20 ter prepihanjem z argonom.....	26
Preglednica 7: Koncentracije ogljika po Fentonovi oksidaciji pri razmerju 1 : 1 : 20, 1 : 2 : 40 in 1 : 4 : 80.....	28
Preglednica 8: Koncentracije ogljika po foto-Fentonovi oksidaciji pri razmerju 1 : 1 : 20, 1 : 2 : 40 in 1 : 4 : 80 ter v primeru acetamiprid + HCl + UVA + O ₂	29
Preglednica 9: Delež koncentracije ogljika acetamiprida po izpostavitvi vzorcev foto-Fentonovi oksidaciji pri razmerju 1 : 1 : 20 in argonom.....	30

SEZNAM SLIK

Slika 1: Strukturna formula naravnega nikotina (Cox, 2001).	3
Slika 2: Strukturne formule acetamiprida, tiakloprida, klotianidina, tiametoksama, imidakloprida, nitenpirama ter dinotefurana.....	4
Slika 3 : Tekočinski kromatograf visoke ločljivosti (HPLC) z DAD detektorjem (Foto: Rotar M., 2011).....	17
Slika 4: Instrument za določanje skupnega organskega ogljika (TOC) (Foto Rotar M., 2011)..	18
Slika 5: Tekočinski kromatograf z masnim spektrometrom (LC-MS) (Foto Žabar R., 2011)....	18
Slika 6: Fentonova oksidacija poteka v erlenmajerici (Foto: Rotar M., 2011)	19
Slika 7: Fotoreaktor s fotocelico (Foto: Rotar M., 2011).....	20
Slika 8: Kromatogram vodne raztopine acetamiprida (DAD detektor pri 245 nm)	22
Slika 9: HPLC-DAD kromatogrami vzorcev acetamiprida pri Fentonovi oksidaciji z razmerjem 1 : 4 : 80, analiziranih v času ene ure.....	23
Slika 10: Kinetika razpada acetamiprida s Fentonovo oksidacijo pri različnih razmerjih železovih ionov in vodikovega peroksida.....	23
Slika 11: Kinetika razpada acetamiprida pri različnih pogojih s foto-Fentonovo oksidacijo	24
Slika 12: Kinetika razpada acetamiprida pri različnih pogojih in s foto-Fentonovo oksidacijo pri razmerju 1 : 1 : 20.....	26
Slika 13: Mineralizacija acetamiprida v času 60 min po izpostavitvi vzorcev Fentonovi oksidaciji.....	27
Slika 14: Mineralizacija acetamiprida po izpostavitvi vzorcev foto-Fentonovi oksidaciji pri razmerjih 1 : 1 : 20, 1 : 2 : 40 in 1 : 4 : 80 ter v primeru acetamid + HCl + UVA + O ₂	28
Slika 15: Stopnja mineralizacije acetamiprida po foto-Fentonovi oksidaciji pri razmerju 1 : 1 : 20 v argonu	29
Slika 16: Kromatografski vrh acetamiprida s koncentracijo 30 mg/L pri 7,10 minuti.....	31
Slika 17: Masni spekter acetamiprida s koncentracijo 30 mg/L pri 7,10 minuti.....	31
Slika 18: Kromatografski vrh produkta, eluiranega pri 6,02 min.....	32
Slika 19: Masni spekter produkta, eluiranega pri 6,02 min.....	32
Slika 20: Strukturna formula 6-kloronikotinske kisline.....	32
Slika 21: Kromatografski vrh produkta, eluiranega pri 5,06 min.....	33
Slika 22: Masni spekter spojine, eluirane pri 5,06 min	33
Slika 23: Struktura acetiliranega metil(6-kloro-3-piridil)metilamina	33
Slika 24: Kromatografski vrh spojine, eluirane pri 3,9 min	34
Slika 25: Masni spekter spojine, eluirane pri 3,9 min	34
Slika 26: Strukturna formula acetiliranega metil(6-kloro-3-piridil)amina.....	34

SEZNAM OKRAJŠAV

FFS = fitofarmaceutvska sredstva
NOM = napredne oksidacijske metode
HPLC = tekočinska kromatografija visoke ločljivosti
DAD = detektor z diodno matriko
TOC = skupni organski ogljik
UV = ultravijolično
Vis = vidni spekter
LC-MS = tekočinska kromatografija z masno spektrometrijo

1 UVOD

1.1 Splošno

Večino spojin, ki vsebujejo ogljik, imenujemo organske spojine z izjemo CO in CO₂. Ogljik lahko tvori močne vezi z vodikovimi, kisikovimi in dušikovimi atomi. Molekule, grajene iz samih ogljikovih atomov ali iz ogljikovih in vodikovih atomov, so zelo nizko polarne in s tem slabo topne v vodi, kar povzroča obstojnost v okolju in akumulacijo v živih organizmih. Med taka organska onesnažila tako uvrščamo tudi pesticide (Walker in sod., 2001: 7).

Pesticidi so snovi, ki jih v kmetijstvu uporabljajo za zatiranje škodljivcev, plevelov in rastlinskih bolezni. Uporabljajo se tudi v drugih gospodarskih panogah, kot so gozdarstvo, lesarstvo, ladjedelništvo, turizem (pri urejanju golf igrišč), prometu pri (odstranjevanju plevela med železniškimi tiri) ter v urbanih naseljih pri urejevanju zelenic (angleške trate), grobišč in pri vrtnarjenju.

Vsi pesticidi so razviti namerno tako, da so strupeni in lahko uničijo izbrano živo bitje, poleg tega pa naj bi bili selektivno strupeni samo za ciljne vrste, vendar ni vedno tako.

Po svojem nastanku so pesticidi lahko naravne snovi, izolirane iz rastlin ali pa pripravljene s sintezo. Zaradi njihove vse večje in nepravilne uporabe lahko najdemo vsebnost pesticidov in njihovih metabolitov (razgradnih produktov) tudi v okolju, še posebej vodnem, v različnih živilih in celo v človeškem organizmu. Negativni vpliv pesticidov na človeški organizem je odvisen predvsem od koncentracije pesticida, ki vstopa v okolje, načina uporabe, stopnje razgradljivosti, obstojnosti v okolju, sposobnosti bioakumulacije in biokoncentracije, vključevanja v prehranjevalne verige, mutagenosti, genotoksičnosti in še mnogih drugih dejavnikov (<http://www.zzv-ce.si/unlimitpages.asp?id=362>).

V zemlji so pesticidi izpostavljeni različnim procesom, kot so mikrobiološka razgradnja, kemična hidroliza, fotoliza, izhlapevanje, pronicanje in površinsko izpiranje. Vsi ti procesi so odvisni od lastnosti zemlje, lastnosti pesticidov in okoljskih dejavnikov (Gupta in sod., 2008). Pesticidi pa lahko onesnažujejo tudi atmosfero, saj se pri zračnem nanosu prenašajo z vetrovi in pri tem onesnažujejo tudi okolico (Walker in sod., 2001: 30).

Vse to so razlogi, ki so gnali kemično industrijo v razvoj novih pesticidov, kot so neonicotinoidni insekticidi, ki so visoko toksični za insekte in malo toksični za človeka. V zadnjih tridesetih letih jih uporabljajo po celem svetu. Zaradi specifičnega delovanja na postsinaptične nikotinske acetilholinske receptorje živčnega sistema žuželk so začeli nadomeščati določene organofosfatne in karbamatne insekticide. Posledica široke rabe neonicotinoidov pa so vedno večje količine teh spojin v okolju (Guzsvány in sod., 2009).

Poraba fitofarmaceutskih sredstev (FFS) se v Sloveniji v zadnjih desetih letih opazno zmanjšuje, a je kljub temu še vedno večja kot v večini drugih držav Evropske unije. Fungicidi predstavljajo več kot 2/3 vseh uporabljenih FFS v Sloveniji, čeprav se je uporaba v zadnjih treh letih precej zmanjšala. V letu 2008 je skupna poraba FFS znašala 5,9 kg na hektar (http://kazalci.arso.gov.si/?data=indicator&ind_id=37). Najbolj

obremenjen je SV ravninski del (Dravska in Murska kotlina), za katerega je značilna intenzivna kmetijska dejavnost. Na tem področju vsebnost pesticidov v podzemni vodi presega standard kakovosti, ki znaša 0,1 µg/L. Za posamezne organoklorne pesticide kot so aldrin, dieldrin, endrin ta znaša 0,03 µg/L, za vsoto pesticidov pa standard kakovosti znaša 0,5 µg/L (http://kazalci.arso.gov.si/?data=indicator&ind_id=282).

Evropska zakonodaja ureja prodajo in uporabo zaščitnih pripravkov za rastline (fitofarmaceutskih sredstev) in njihovih ostankov v hrani s krovno direktivo 91/414/EEC (Council Directive 91/414/EEC) in uredbo št. 396/2005 (Regulation (EC) No 396/2005) (http://ec.europa.eu/food/plant/protection/index_en.htm). S tem si prizadeva za zmanjšanje količine pesticidov v okolju in posledično negativnih vplivov na ljudi in živali.

Dandanes poznamo različne metode za odstranjevanje organskih onesnažil torej tudi pesticidov iz vodnega okolja. Med najbolj raziskane sodijo zagotovo tako imenovane napredne oksidacijske metode (NOM) kot so ozonacija, fotokataliza in Fentonova oksidacija.

1.2 Namen in cilji naloge

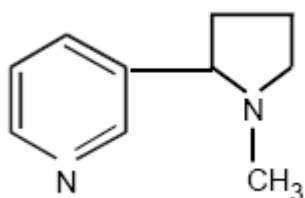
V okviru diplomske naloge smo študirali razgradnjo acetamiprida s Fentonovo in foto-Fentonovo oksidacijo. Pri tem smo si zadali naslednje cilje:

- izvesti razgradnjo acetamiprida s Fentonovo in foto-Fentonovo oksidacijo, pri čemer je potrebno predhodno optimizirati razmerje med železovimi Fe²⁺ ioni, vodikovim peroksidom ter acetamipridom;
- identificirati razgradne produkte acetamiprida pri Fentonovi oksidaciji ter ugotoviti stopnjo mineralizacije.

2 TEORETIČNE OSNOVE

2.1 Neonikotinoidi

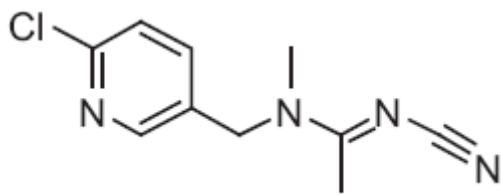
Neonikotinoidi so novejša vrsta sintetičnih insekticidov, ki so postali komercialno dostopni v devetdesetih letih prejšnjega stoletja. Nikotin, izoliran iz rastlin tobaka (*Nicotiana tabacum*), se že stoletja uporablja kot sistemski insekticid za zatiranje sesajočih insektov (Seifert, 2005). Tako kot naravni nikotin tudi neonikotinoidi delujejo na centralni živčni sistem insektov kot agonisti postsinaptičnih nikotinskih acetilholinskih receptorjev (Jeschke in Nauen, 2005). Zaradi močno elektronprivlačnih skupin imajo neonikotinoidi delno pozitivni naboj in se tako vežejo na nikotinske acetilholinske receptorje oziroma jih ireverzibilno blokirajo. Pri insektih je afiniteta za vezavo na nikotinske acetilholinske receptorje bistveno bolj izražena kot pri sesalcih. Neonikotinoidi imajo nitrometilno skupino, nitroimino skupino ali cianoimino skupino (Matsuda in sod., 2001). Poznamo pa tudi nikotinoidno skupino, v katero sodijo nikotin in njegova analoga nornikotin in anabasin, ki so za razliko od neonikotinoidov manj selektivni za insekte (Seifert, 2005).



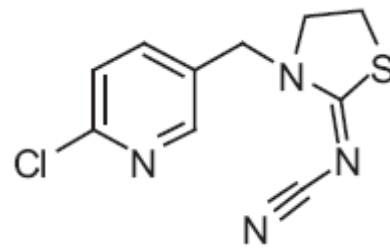
Slika 1: Strukturna formula naravnega nikotina (Cox, 2001).

Neonikotinoidi so selektivni in učinkoviti pri zatiranju škodljivih insektov. Poleg tega ne škodujejo sesalcem, insekti pa ne postanejo odporni na podobne vrste insekticidov. Vse to so razlogi, zakaj so le-ti začeli nadomeščati piretroide, klorirane ogljikovodike, organofosfate, karbamate in mnoge druge insekticide, ki se uporabljajo za zatiranje škodljivcev na poglavitnih poljščinah (Jeschke in Nauen, 2005).

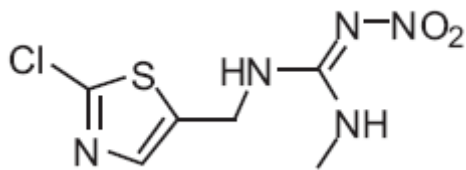
Poznamo več vrst neonikotinoidnih insekticidov, kot so klotianidin, acetamiprid, imidaklopid, tiaklopid, tiametoksam in nitenpiram in dinotefuran (slika 2) (Nauen in Denholm, 2005). Imidaklopid je bil prvi med njimi registriran za komercialno uporabo leta 1994 v ZDA (Cox, 2001).



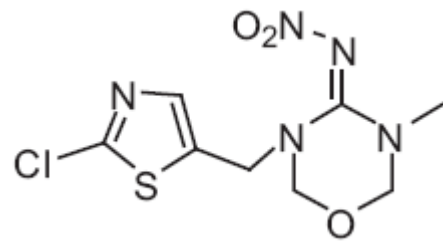
Acetamiprid



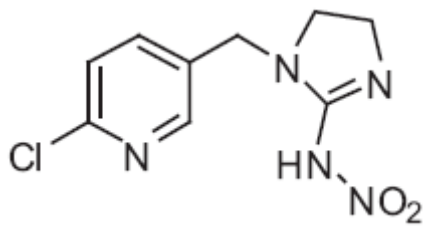
Tiakloprid



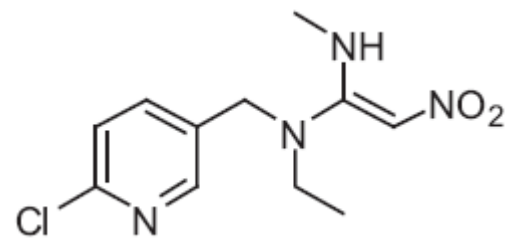
Klotianidin



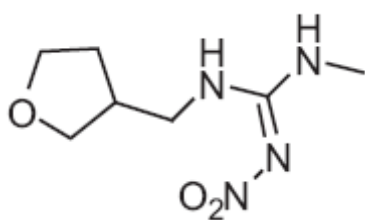
Tiametoksam



Imidakloprid



Nitenpiram



Dinotefuran

Slika 2: Strukturne formule acetamiprida, tiakloprida, klotianidina, tiametoksama, imidakloprida, nitenpirama ter dinotefurana

2.2 Acetamiprid

Fitofarmacevtska sredstva, z acetamipridom kot aktivno substanco, se uporabljajo na okrasnih rastlinah, bombaževcih, zelenjavi in sadju (grozdje in agrumi) za zatiranje sesajočega mrčesa. Nanašajo se večinoma v obliki škropljenja na prst ali direktno na liste. Komerzialna imena, pod katerimi najdemo aktivno substanco acetamiprid, so Assail™ (acetamiprid 70 %), Pristine™ (0,006 %) in Chipco™ (70 %) (Pesticide Fact Sheet, 2002).

V Republiki Sloveniji so na dan 14. 3. 2011 registrirana naslednja sredstva, ki vsebujejo aktivno substanco acetamiprid v obliki insekticida in v obliki gnojila:

- insekticidi
 - Mospilan 20 SG (acetamiprid 20 %)
 - Celaflor careo koncentrat (0,5 %)
 - Celaflor careo razpršilo proti škodljivcem (0,0005 %)
 - Celaflor careo spray proti škodljivcem (0,0005 %) in
- insekticidi, gnojila:
 - Celaflor careo granulati (4 %)
 - Celaflor careo kombinirane palčke (4 %).

Ta sredstva so namenjena zatiranju kaparjev (*Coccoidea*), listnih uši (*Aphididae*), resarjev (*Thrips*), rilčkarjev (*Curculionidae*), ščitkarjev (*Aleyrodidae*), škržatov iz družine *Cicadellidae* in volnatih kaparjev (*Pseudococcidae*), koloradskemu hrošču (*Leptinotarsa decemlineata*), češnjevemu muhi (*Rhagoletis cerasi*) itd. (Fitosanitarna uprava Republike Slovenije, 2011).

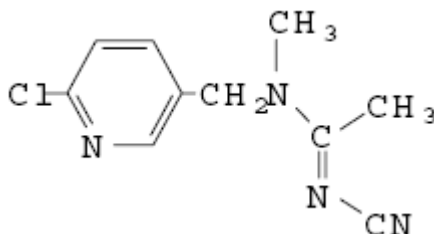
Mejne vrednosti ostankov acetamiprida (Mospilan 20 SG) v ali na zelenjavi oziroma živilih rastlinskega izvora so: 0,1 mg/kg za pečkato sadje (jabolka, hruške ...), 0,3 mg/kg za papriko (feferoni, jajčevci), 0,05 mg/kg za brstični ohrovt, 5 mg/kg za motovilec itd. (Fitosanitarna uprava Republike Slovenije, 2011).

2.2.1 Fizikalne in kemijske lastnosti acetamiprida

Kemijski razred: Neonikotinoidni (piridilmetilamin) insekticidi (Wallace, 2005: 23).

Ime po IUPACU: (E)-N¹-[(6-chloro-3-pyridyl)methyl]-N²-cyano-N¹-methyl acetamidine

Kemijska struktura:



Molekulska formula: C₁₀H₁₁ClN₄
Molekulska masa: 222,68 g/mol
Trdni kristali, bele barve, brez vonja
Gostota: 1,330 g/cm³ pri 20°C

Topnost v vodi (destilirana voda, 25 °C): 4,25 g/L

Stabilnost v vodi:

- pri pH 4, 5, 7 in temperaturah 22, 35, 45 °C
 - pri pH 9:
 - 22 °C razpolovni čas 812 dni
 - 35 °C razpolovni čas 52,9 dni
 - 45 °C razpolovni čas 13 dni
- Razpolovni čas, preračunan na 25 °C, znaša 420 dni.

Porazdelitveni koeficient oktanol-voda (K_{OW}): 6,27

Mobilnost:

- Adsorpcijski koeficient v prsti (K_d): < 4,1 mL/g
- Koeficient adsorpcije na organski ogljik (K_{OC}): 132–267 mL/g pri 20°C

Parni tlak: < 1×10^{-6} Pa (25 °C)

Konstanta disociacije pKa: 0,7 (25 °C)

Henryjeva konstanta: $5,3 \times 10^{-8}$ Pa m³ mol⁻¹ (25 °C)

Tališče: 98,9 °C

UV-Vis absorpcija (max.): λ max : 247 nm, 217 nm [nevtralni medij: CH₃OH (metanol)/voda]

Fotostabilnost v vodi: 34 dni pri pH 7 in pod ksenonovo sijalko (obsevanje 12 ur/dan)

(Pesticide Fact Sheet, 2002; EC, Health & Consumer Protection Directorate, 2004).

2.2.2 Vplivi na zdravje ljudi

Acetamidrid je klasificiran kot »malo verjetno rakotvoren« za ljudi. Poleg tega nima toksičnih učinkov na sesalce ter ne pričakujemo povečanega vpliva na novorojenčke in otroke kot občutljivi del populacije. Ugotovljenih ni bilo nobenih lastnosti, kot so karcinogenost, nevrotoksičnost, mutagenost ali motenj endokrinega sistema. Poleg tega zbrane ocene vpliva acetamidrida na vodo in hrano niso presegale mejnih vrednosti, ki bi povzročile akutno in kronično toksičnost (Pesticide Fact Sheet, 2002).

2.2.3 Lastnosti acetamidrida v okolju

Acetamidrid je v realnem okolju relativno neobstoje, saj je v večini vrst zemljin biorazgradljiv. Prvotno razgradno pot predstavlja aerobni metabolizem v zemlji. Pri temperaturah okolja je acetamidrid stabilen za hidrolizo, v vodi pod vplivom sončne svetlobe pa se razgrajuje relativno počasi. Zmerno hitro se metabolizira v aerobnih vodnih sistemih, počasi pa v anaerobnih vodnih sistemih. Acetamidrid je zmerno do visoko mobilan v večini zemljin in vodnih sedimentih. Po različnih raziskavah acetamidrid ni obstoječ v okolju (Pesticide Fact Sheet, 2002). Zaradi relativno hitre razgradnje je večja verjetnost, da bodo pronicali v podzemno vodo njegovi metaboliti, ki so bolj obstojni. Eden takšnih je *N*-demetil acetamidrid, ki predstavlja glavni produkt razgradnje acetamidrida. Acetamidrid ima nizek potencial za bioakumulacijo v telesu. Izhlapevanje iz zemlje in listov rastlin po 24 urah pa je manjše od 1 % (EC, Health & Consumer Protection Directorate, 2004).

2.2.4 Poti onesnaženja z acetamipridom

Prvotna pot izpostavitve acetamipridu poteka preko hrane in vode. Poklicna izpostavitve za ljudi, ki rokujejo s tem pesticidom, pa se lahko pojavi preko kožnega kontakta in vdihavanja (Wallace, 2005: 23).

2.2.5 Kinetika strupenosti

Acetamiprid se v organizmih hitro metabolizira. Vsebnost njegovih metabolitov v urinu znaša 79–86 % začetne koncentracije, nespremenjenega pa ostane samo 3–7 %, ki se nahaja v blatu in urinu vretenčarjev. Glavno pot razgradnje predstavlja demetilacija v I. fazi biotransformacije, pri čemer nastane najbolj značilni produkt 6-kloronikotinska kislina. Nastale spojine lahko nato s konjugacijo z glicinom preidejo II. fazo transformacije in se kot metaboliti izločijo iz organizma (Wallace, 2005: 23).

2.2.6 Mehanizem strupenosti

Primarni mehanizem strupenosti acetamiprida na insekte je posledica njegovega delovanja na nikotinske holinergične receptorje. Unikatno naravo neonikotinoidnih insekticidov predstavlja elektro negativna nitrilna skupina, ki specifično reagira s kationskim vezavnim mestom, ki je značilen le za insekte. To delovanje se selektivno izraža le pri insektih, tako da ostanejo nikotinski receptorji sesalcev neprizadeti (Wallace, 2005: 23).

Strupenost acetamiprida na izbrane organizme je naslednja:

- akutna strupenost za sesalce znaša LD₅₀ 213 mg/kg (na telesno težo podgane)
- akutna strupenost za ptice znaša LD₅₀ 98 mg/kg (na telesno težo race mlakarice)
- akutna strupenost za čebele (z zaužitjem) znaša LD₅₀ ~ 14,53 µg/čebelo (EC, Health & Consumer Protection Directorate, 2004)

2.3 Napredne oksidacijske metode za razgradnjo različnih onesnažil

Napredne oksidacijske metode (NOM) se uporabljajo že od zadnje polovice 20. stoletja za odstranitev visokih in nizkih koncentracij organskih onesnažil iz različnih virov, kot so podzemne vode, industrijske odpadne vode itd. Čeprav so te metode precej drage, so edine učinkovite pri čiščenju odplak, ki vsebujejo suspendirane trdne, strupene in nerazgradljive snovi. Cilj teh metod je popolna mineralizacija organskih snovi v ogljikov dioksid in vodo. Oksidacijo večinoma sprožijo hidroksidni radikali, ki so drugi najmočnejši oksidanti takoj za fluorom. Obstajajo pa še naslednji pomembni oksidanti, kot so: ozon (O₃), vodikov peroksid (H₂O₂), kalijev manganat(VII) (KMnO₄), klorov dioksid (ClO₂) in klor (Cl₂) (preglednica 1) (Ray in sod., 2006: 463; Litter, 2005: 328).

Preglednica 1: Redoks potencial nekaterih oksidantov (Litter, 2005: 328)

Vrsta oksidanta	E^0 (V, 25 °C) ¹
Fluor	3,03
Hidroksidni radikal	2,80
Atomarni kisik	2,42
Ozon	2,07
Vodikov peroksid	1,78
Hidroperoksilni radikal (HO ₂)	1,70
Permanganat (MnO ⁴⁻)	1,68
Klorov dioksid	1,57
Hipoklorna kislina (HClO)	1,49
Klor	1,36
Brom	1,09
Jod	0,54

¹ Redoks potencial se nanaša na standardno vodikovo elektrodo

Najprimernejši so tisti oksidacijski procesi, pri katerih hidroksidni radikali ([•]OH) nastanejo *in situ*. Poleg tega so omenjeni radikali v primerjavi s fluorom manj strupeni z večjo učinkovitostjo popolne mineralizacije organskih spojin. Glavne prednosti NOM so: popolna mineralizacija organskih spojin, odstranitev stabilnih snovi in preprosta kombinacija z biološkimi procesi. NOM so odvisne od kemijskih značilnosti obdelovane vode in obsega obratovanja (Ray in sod., 2006: 463). S temi metodami lahko čistimo vodo, onesnaženo z zelo nizkimi koncentracijami onesnažil ($\mu\text{g/L}$ oz. ppb). Ne moremo pa čistiti voda z relativno visoko kemijsko potrebo po kisiku (KPK > 5,0 g/L), saj bi za uspešno razgradnjo potrebovali veliko količino reagentov in električne energije (Litter, 2005: 330). Ker popolna razgradnja onesnažil ni potrebna v vseh sistemih, so NOM procesi uporabni predvsem v dveh primerih: (a) kot predobdelava onesnažil v biološko razgradljive snovi ali (b) kot zaključna obdelava vode pred izpustom v okolje. Glavna ideja teh kombinacij je uporaba dražjih postopkov le na začetku ali na koncu obdelave vode, saj s tem zagotovimo nižje stroške čiščenja (Litter, 2005: 330).

Stranski produkti, ki nastanejo pri teh metodah, so velikokrat bolj strupeni kot izhodne spojine. Takšne produkte je potrebno nadalje razgraditi z uporabo kombinacij naprednih oksidacijskih metod ali kombinacijo NOM z drugimi metodami, kot so adsorpcija in biološka razgradnja. Optimalne pogoje za izvedbo teh metod določimo tekom eksperimenta oziroma tekom študije čiščenja odpadne vode. Parametre, ki vplivajo na proces, pa razdelimo v dve glavni skupini, in sicer med (a) značilnosti odpadne vode, kot so: kemijska struktura in koncentracija organske spojine, pH raztopine, motnost vode, prisotnost lovilcev radikalov, prisotnost kovin, olj in masti in (b) eksperimentalne pogoje, kot so: vrsta in količina oksidanta, intenziteta sevanja in količina katalizatorja (Ray in sod., 2006: 469).

NOM metode se delijo na kemične procese in fotokemične procese. V preglednici 2 je prikazana delitev teh metod (Litter, 2005: 328).

Preglednica 2: Napredne oksidacijske metode in drugi sorodni procesi (Litter, 2005: 328)

Kemični procesi	Fotokemični procesi
Ozonacija v alkalnem	Fotoliza v UV vakuumu
Ozonacija v kombinaciji z vodikovim peroksidom	UV/vodikov peroksid
Fentonova oksidacija	UV/O ₃
Elektrokemična oksidacija	Foto-Fentonova oksidacija
Obsevanje z gama žarki	UV/iodate(VII)
Ultrazvočna razgradnja	Heterogena fotokataliza
Oksidacija s feratnimi(VI) ioni	
Oksidacija v sub- in superkritični vodi	
Oksidacija s kovinskim železom	

S sevanjem v UV-Vis območju povzročimo fotokemijske spremembe znotraj molekul. Vidni spekter obsega valovne dolžine med 400 in 800 nm, UV območje pa valovne dolžine med 400 in 172 nm. Pri tem moramo omeniti, da se UV območje kot vidimo v preglednici 3, deli na 4 področja: UVA (bližnja UV svetloba, dolgovalovna ali »black light« svetloba), UVB, UVC (kratkovalovna UV svetloba) in VUV (vakuumska ultravijolična svetloba). Sončna svetloba se uporablja pri določenih metodah, vendar je potrebno omeniti, da je v sončnem spektru prisotne komaj 3–5 % UV svetlobe. Kot vir svetlobe se pogosto uporablja visoko-tlačne živosrebrne ali ksenonove sijalke z dobro emisijo v bližnjem UV območju. Poudariti je potrebno, da NOM, ki temeljijo na obsevanju in še posebej homogeni procesi, niso primerne za čiščenje voda, onesnaženih z različnimi substancami, ki imajo visoko absorbanco oziroma ki vsebujejo visok delež trdnih snovi, saj učinkovitost čiščenja pada z izgubo svetlobe, kot je disperzija oziroma absorpcija svetlobe (Litter, 2005: 331).

Preglednica 3: Območja UV-Vis elektromagnetnega spektra in njihova uporaba v fotokemijskih naprednih oksidacijskih procesih za čiščenje voda (Litter, 2005: 331)

Vrsta sevanja	Valovna dolžina [nm]	Energija [kJ/mol]	Uporaba
UVA*	315–400 (365)**	380–299 (327)	Večina vseh NOM
UVB	280–315	427–380	Nekatere NOM
UVC*	190–280 (254, 185)	629–427 (471, 646)	Dezinfekcija in sterilizacija
VUV*	< 190 nm (172)**	> 629 (695)	Nekatere metode

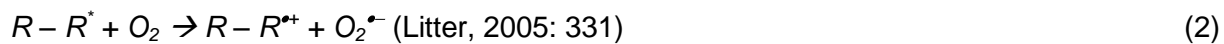
Uporaba v okolju ** Najpogosteje uporabljena valovna dolžina

2.3.1 Fotoliza

Fotoliza je učinkovita metoda za čiščenje odpadne vode brez dodatka kemijskih reagentov. Poudariti je potrebno, da je foton z valovno dolžino 254 nm enakovreden 4,89 eV, kar predstavlja dovolj energije za homolitične ali heterolitične prekinitve v molekulah. Direktno obsevanje povzroči, da molekula prehaja iz osnovnega stanja v vzbujeno stanje, pri čemer nastanejo tripleti (Litter, 2005: 331). Molekula v vzbujenem stanju lahko prenese homolizo, heterolizo in fotoionizacijo, pri čemer v večini primerov s homolizo nastanejo naslednji radikali:



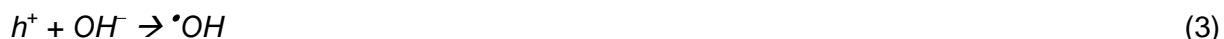
Ti radikali zaženejo verižno reakcijo, pri čemer nastajajo končni produkti. V prisotnosti kisika dodatna reakcija proizvaja superoksidne radikale, kar prikazuje naslednja reakcija:



Čeprav superoksidni radikal nima velike oksidacijske moči, je vseeno zmožen razgraditi aromatične spojine z visoko absorpcijo v UV območju. Fotoliza je primerna za spojine, ki reagirajo zelo počasi ali sploh ne, kot so nitrofenoli in halogenirane spojine. Prav tako se lahko tudi nekateri pesticidi zelo dobro razgradijo z direktno kratko-valovno UV fotolizo (Litter, 2005: 332).

2.3.2 Fotokataliza

Fotokataliza je inovativna metoda za čiščenje odpadnih voda, kjer onesnažila, ki so suspendirana v raztopini ali raztopljena, obsevamo z UV svetlobo ob prisotnosti polprevodniškega fotokatalizatorja, kot je na primer TiO_2 . Vlogo fotokatalizatorja imajo lahko tudi cinkov oksid (ZnO), kadmijev sulfat (CdS), železovi oksidi, volframov oksid (WO_3), cinkov sulfid (ZnS) itd. Ti materiali so ekonomsko dostopni in mnogi od njih se vključujejo v kemijske procese v naravi. Titanov dioksid v vlogi polprevodnika predstavlja dobro izbiro, saj ni toksičen, je zelo odporen proti fotokoroziji, je cenovno ugoden, absorbira v UVA območju in omogoča uporabo pri sobni temperaturi. Pri obsevanju z valovno dolžino, manjšo od 385 nm, nastajajo elektroni (e^-) v prevodnih pasovih in »pozitivne vrzeli« h^+ v valenčnih pasovih kovinskih oksidov. Vrzeli v valenčni skupini polprevodnika lahko reagirajo s površinsko vezanimi hidroksidnimi ioni ali z molekulami vode, kjer v obeh primerih pride do nastanka hidroksidnih radikalov (Litter, 2005: 357).



(vrzel + hidroksidni ion \rightarrow hidroksidni radikal)



(vrzel + molekula vode \rightarrow hidroksidni radikal)

Vrzeli lahko tudi direktno reagirajo z adsorbiranimi onesnažili, kar privede do nastanka radikalnih kationov, ki zlahka poskrbijo za nadaljnje razgradne reakcije (Baird, 2003: 492). V vodi raztopljene kisikove molekule reagirajo z elektroni, ki nastanejo na površini polprevodnika. Pri tem procesu, ki je sicer relativno počasen, nastane mnogo reaktivnih prostih radikalov. Če dodamo vodikov peroksid, bo ta reagiral z elektroni in povzročil hitrejši nastanek reaktivnih radikalov. Ko dodaten elektron v H_2O_2 zasede nevezne molekulske orbitale, šibka dvo-elektronska O-O vez v nevtralni molekuli razpade v bolj močno obliko. Prehodni ionski radikal se loči v hidroksidni radikal in hidroksidni ion:



2.3.3 Ozonacija

Ozon se običajno uporablja kot dezinfekcijsko sredstvo pri čiščenju voda, saj je močan oksidant in reagira z najbolj toksičnimi organskimi spojinami. Direktna ozonacija organskih molekul ima lahko različne vloge, kot so: (a) prekinitev dvojnih vezi za formiranje aldehydov in ketonov, (b) insercija (vrinjenje) kisikovega atoma v benzenov obroč in (c) reagiranje z alkoholi, kar tvori organske kisline. Čeprav direktna ozonacija v mnogih primerih ni tako učinkovita, pa se ozon v vodi z visokim pH (okoli 10) razgradi in tvori mnogo hidroksidnih radikalov. Razgradnja ozona je prikazana z enačbami 6, 7 in 8 (Ray in sod., 2006: 463):



Poleg mnogih dobrih lastnosti uporabe ozona pa ima tudi pomanjkljivosti, ki omejujejo njegovo uporabo pri čistilnih tehnologijah vode. Te pomanjkljivosti vključujejo visoke stroške pridobivanja ozona in razgradnjo samo določenih organskih molekul iz vode. V vodnih raztopinah pod pH 5 je ozon zmerno stabilen, zato se pričakuje da bo oksidacija organskih molekul z molekularnim ozonom potekala pri nizkem pH-ju. Kot sem že prej omenila, pa se v bazičnem območju, kjer je visoka koncentracija hidroksidnih anionov ozon uspešno razgradi pri čemer nastanejo različne reaktivne vrste in hidroksidni radikali, ki pospešujejo razgradnjo organske snovi (Černigoj in sod., 2007, cit. po Hoigne, 1998: 84–141).

2.3.4 Fentonova oksidacija

H.J.H Fenton je leta 1894 odkril, da imajo določene kovine zmožnost prenosa kisika, kar izboljša uporabo vodikovega peroksida. Pravzaprav imajo določene kovine močno katalitično zmogljivost, da proizvajajo visoko reaktivne hidroksidne radikale ($^\bullet OH$). Proces, ko železovi(II) ioni katalizirajo razgradnjo vodikovega peroksida, so od takrat naprej poimenovali Fentonova oksidacija. Dandanes uporabljajo Fentonovo oksidacijo za čiščenje voda, ki so onesnažene s fenoli, formaldehidom, BTEX-i, pesticidi, in izopreni (<http://www.lenntech.com/fenton-reaction.htm>). Fentonova oksidacija je učinkovita metoda tudi za čiščenje voda, onesnaženih z trinitrotoluenom (TNT), kloriranimi alifatskimi in aromatskimi spojinami, polikloriranimi bifenili (PCBs) in klorobenzenom. Ta metoda je učinkovita tudi za odstranitev različnih barvil v vodi (Litter, 2005: 345), katerih vir je predvsem tekstilna industrija. Mnoge spojine lahko razgradimo s Fentonovo oksidacijo, žal pa ne moremo razgraditi acetona, očetne kisline, oksalne kisline, parafinov in organoklornih spojin. Fentonova oksidacija je učinkovita tudi pri razgradnji komunalnih voda z visokimi KPK vrednostmi. Poleg tega je uporabna tudi za predčiščenje biološko nerazgradljivih spojin (Litter, 2005: 345).

Uporaba Fentonove oksidacije

Reakcijo uporabljajo za onesnaženo vodo, kontaminirano zemljo in mulj z naslednjimi cilji:

- razgraditi organska onesnažila
- zmanjšati strupenost
- izboljšati biološko razgradnjo
- zmanjšati visoke BPK/KPK vrednosti (biološka potreba po kisiku in kemična potreba po kisiku)
- odstraniti barvo in vonj
- odstraniti radioaktivnost iz mulja

Potek Fentonove oksidacije

Ko dodamo železove ione (Fe^{2+}) in vodikov peroksid v raztopino (onesnaženo vodo), skupaj reagirata in tvorita hidroksidne radikale (enačba 9), ki oksidirajo oziroma razgradijo organsko snov.

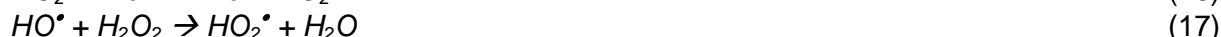


Radikali, ki nastanejo pri tem procesu, se lahko oksidirajo z Fe^{3+} , reducirajo z Fe^{2+} ali pa dimerizirajo v naslednjem zaporedju:



(Litter, 2005: 344).

Pri pH < 3 je reakcijski sistem avtokatalitični, saj Fe³⁺ razgradi H₂O₂ v kisik (O₂) in vodo (H₂O) preko verižnega mehanizma:



Kot vidimo, lahko proces aktivirajo Fe³⁺ ioni (enačba 13), vendar je reakcija počasnejša, saj so nastali HO₂[•] radikali manj reaktivni kot HO[•] radikali. Par ionov Cu²⁺/Cu¹⁺ lahko igra isto vlogo kot Fe³⁺/Fe²⁺. Fentonova oksidacija je zelo učinkovita pri nastajanju HO[•] radikalov, vendar pa presežek Fe²⁺ ionov, vodikovega peroksida, hidroperoksidnih radikalov ali halogenov (če so prisotni) lahko igrajo vlogo lovilcev HO[•] radikalov. V primeru presežka vodikovega peroksida je koncentracija Fe²⁺ ionov manjša v primerjavi s koncentracijo Fe³⁺ ionov, saj se Fe²⁺ ioni hitro oksidirajo v Fe³⁺ ione, in sicer v sekundi ali minuti (Litter, 2005: 344).

Tipično razmerje množine železovih ionov v primerjavi z vodikovim peroksidom je 1 del železovih ionov proti 5–25 delov vodikovega peroksida. Hidroksidni radikali lahko z onesnažili reagirajo kar s štirimi vrstami reakcij (<http://www.lenntech.com/fenton-reaction.htm>), in sicer:

- adicija: $^\bullet OH + C_6H_6 \rightarrow (OH)C_6H_6$
- abstrakcija vodika: $^\bullet OH + CH_3OH \rightarrow CH_2OH + H_2O$
- elektronski prenos: $^\bullet OH + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + OH^-$
- radikalska interakcija: $^\bullet OH + ^\bullet OH \rightarrow H_2O_2$

Kot smo že prej omenili, je za Fentonovo oksidacijo potrebno predhodno uravnati pH raztopine na 2,8–3,0. Če je pH previsok, se železo obori kot Fe(OH)₃, kar zmanjšuje koncentracijo prostih železovih ionov v raztopini in obenem zaustavi nastajanje prostih radikalov (Litter, 2005: 345–346). Reakcijski sistem je pri tem avtokatalitičen, saj Fe³⁺ ioni razgradijo vodikov peroksid v kisik in vodo preko verižnega mehanizma (Litter, 2005: 344). Funkcijo čiščenja odpadne vode lahko pripišemo vodikovemu peroksidu, ki v procesu razgradnje tvori HO[•] radikale (Litter, 2005: 345).

S Fentonovo oksidacijo ne dosežemo popolne mineralizacije, saj lahko nastanejo stabilni produkti, kot je karboksilna kislina, ki zelo počasi reagira z HO[•] in predstavlja neproduktivno reakcijo, ki prevlada v procesu. Včasih s to metodo nastanejo vmesni produkti, ki so bolj strupeni kot prvotna spojina, zato je potrebno spremljati strupenost vzorcev (Litter, 2005: 346). Dobra lastnost te metode pa je povezana z dejstvom, da reakcija poteka pri sobni temperaturi in tlaku, kar omogoča cenovno ugodnejšo metodo čiščenja. Poleg tega reakcija poteka kratek čas in je rokovanje z reagenti relativno nezahtevno (Martins in sod., 2010).

2.3.5 Foto-Fentonova oksidacija

Zadnje ugotovitve dokazujejo, da lahko kombinacija H₂O₂ in UV svetlobe z Fe²⁺ ioni pomembno pospeši tudi razgradnjo mnogih suspendiranih trdnih organskih spojin. Takšno reakcijo imenujemo foto-Fentonova oksidacija. Do sedaj so jo uporabljali za razgradnjo pesticidov, nitrobenzena in drugih organskih spojin, klorofenolov, nitrofenolov, dibutil-ftalatov in polikloriranih bifenilov (Katsumata in sod., 2004). Pospešena razgradnja organskih spojin s svetlobo razgradi železov vodni kompleks Fe(OH)₂, ki zagotovi novi vir •OH radikalov. V primerjavi s Fentonovo oksidacijo je tu potrebno dodati manjšo množino Fe²⁺ ionov, saj UVA svetloba povzroči razpad Fe(OH)₂ na Fe²⁺ ione. Fe(OH)₂ lahko absorbira svetlobo pri valovni dolžini do 410 nm, kar predstavlja prednost pred drugimi fotokatalizatorji, kot je TiO₂. Tako je foto-Fentonova oksidacija učinkovita in cenovno ugodna metoda za čiščenje onesnaženih voda in poviša stopnjo razgradnje različnih organskih onesnažil. Tudi pri tem procesu vplivajo na učinkovito razgradnjo nizka vrednost pH raztopine in začetna koncentracija železovih ionov in vodikovega peroksida (Katsumata in sod., 2004).

Fotokemija Fe³⁺ ionov v raztopini je zelo pogost pojav v naravnih vodah in je zato zanimiv z vidika uporabe kot oksidacijskega procesa pri čiščenju odpadnih voda. Fe(III)-hidrokso kompleksi preidejo v procesu fotokemijske redukcije do Fe(II) ionov z UV obsevanjem in Fe(II) ioni se nato reoksidirajo z oksidanti, kot je raztopljeni kisik v vodi, ki nudi dvig Fe(III)/Fe(II) redoks cikla. [Fe(III)OH]²⁺ je prevladujoč kompleks v pH območju 2,5–5 in absorbira svetlobo v UV območju z višjim absorpcijskim koeficientom, kot je absorpcijski koeficient Fe(III) ionov v vodi. Fotoliza tega kompleksa vodi do nastanka Fe(II) ionov in HO• radikalov, kot prikazuje enačba 18.



Kvantni izkoristek te reakcije je nizek in je odvisen od valovne dolžine sevanja, je pa vseeno višji kot v primeru brez obsevanja (Litter, 2005: 347).

V raziskavi, kjer so spremljali razgradnjo imidakloprida s foto-Fentonovo oksidacijo so ugotovili, da je stopnja razgradnje imidakloprida hitrejša, ko uporabijo kot začetni viri Fe²⁺ ione, saj je bila v primeru Fe³⁺ ionov stopnja razgradnje mnogo počasnejša. Vzrok temu naj bi bilo počasno tvorjenje prostih radikalov v območju, ko se Fe³⁺ reducira do Fe²⁺ (Segura in sod., 2007).

2.3.6 Mineralizacija

Pesticidi, ki se ne razgradijo do ogljikovega dioksida, amoniaka, vode in anorganskih soli, lahko kot izhodne spojine ali delno razgrajene spojine pronicajo v podtalnico in onesnažujejo vodo (Hapeman-Somich, 1991).

Zato z instrumentom za analizo skupnega organskega ogljika ugotavljamo koncentracijo raztopljenega organskega ogljika med procesom. Idealna mineralizacija poteče do ogljikovega dioksida in vode, CO₂ pa je v plinastem agregatnem stanju in raztopino zapusti. S spodnjo enačbo računsko določimo delež mineralizacije.

$$\text{mineralizacija [\%]} = \left(\frac{1 - \text{TOC}}{\text{TOC}_0} \right) \times 100 \quad (19)$$

TOC - koncentracija skupnega organskega ogljika po oksidaciji

TOC₀ - koncentracija skupnega organskega ogljika pred oksidacijo

2.3.7 Uporaba NOM za razgradnjo neonikotinooidov

Na področju Fentonove in foto-Fentonove oksidacije acetamiprida do sedaj ni bilo narejenih veliko raziskav. Najdemo pa v literaturi različne primere uporabe naprednih oksidacijskih metod za razgradnjo drugih neonikotinooidov. Pri razgradnji in mineralizaciji tiakloprida v vodi pri različnih pH vrednostih in koncentracijah ozona so primerjali ozonacijo in tri različne fotokemične kombinacije NOM O_3/UV , $O_3/TiO_2/UV$ in $O_2/TiO_2/UV$. V vseh treh procesih so vzorce obsevali z UVA svetlobo. Za najučinkovitejšo metodo se je izkazala fotokatalitična ozonacija ($O_3/TiO_2/UV$), kjer so preverjali sinergično delovanje ozona (O_3), TiO_2 in UV svetlobe. Sinergizem med ozonom in TiO_2 so opazili v nevtralnem in kislem mediju, v bazičnem pa je le-ta izginil verjetno zaradi hitre avtorazgradnje ozona v bazičnem mediju. Pri tem procesu je bila najbolj učinkovita tudi mineralizacija (Černigoj in sod., 2007). V naslednjem članku zasledimo homogeno foto-Fentonovo oksidacijo imidakloprida, obsevanega s sijalkami »black light«, in študijo akutne strupenosti nastalih produktov na vodne bolhe (*Daphnia magna*) in genotoksičnost na *Bacillus subtilis* sp. Čeprav so s to metodo učinkovito razgradili imidaklopid, pa so nastali produkti strupeni za oboje organizme, zato so predlagali, da je potrebno pravilno zasnovati foto-Fentonov proces in eksperimentalne pogoje ter se osredotočiti na odstranitev strupenih produktov in ne samo specifičnega onesnažila (Segura in sod., 2007). Ozonacija imidakloprida pod različnimi pogoji se je izkazala za uspešno, saj je kinetika razpada ustrezala kinetiki razpada 1. reda (Bourgin in sod., 2011). V naslednji študiji so se osredotočili na fotorazgradnjo imidakloprida, tiametoksama in klotianidina, kjer so uporabili fotoreaktor z imobiliziranim TiO_2 in t. i. Suntest aparat. Fotokataliza se je izkazala za učinkovito metodo razgradnje prej omenjenih neonikotinooidov (Komel in Fabjan, 2011). Uspešna pa je tudi fotorazgradnja tiakloprida v vodni raztopini z UV/H_2O_2 procesom, kjer so za obsevanje uporabili visokotlačno živosrebreno sijalko. Optimizirali so začetne koncentracije vodikovega peroksida in pH raztopine (Abramović in sod., 2010). V diplomskem delu so uspešno opisali fotorazgradnjo imidakloprida, kjer so standardno raztopino tega pesticida prepihovali z zrakom, argonom in kisikom ter obsevali z UVA svetlobo. Ugotovili so, da se imidaklopid v vseh treh primerih in z UVA svetlobo enako hitro razgrajuje, vendar pa nastane več razgradnih produktov pri prepihovanju s kisikom (Mahne, 2005). Fotokatalitično razgradnjo acetamiprida so raziskovali tudi v vodni raztopini titanovega dioksida v odvisnosti od časa obsevanja pri različnih pogojih, kot so vrsta TiO_2 , koncentracija katalizatorja in substrata, reakcijski pH in prisotnost akceptorjev elektronov, kot je H_2O_2 , kalijev bromat ($KBrO_3$) in kalijev persulfat ($K_2S_2O_8$) poleg molekulskega kisika. Za najbolj učinkovito vrsto TiO_2 se je izkazal titanov dioksid Degussa P25, ki učinkovito katalizira fotorazgradnjo acetamiprida v prisotnosti svetlobe (UV in Vis) ter kisika. Najbolj učinkovito se acetamiprid razgradi v raztopini z bazičnim pH, vsi elektronski akceptorji pa povečajo stopnjo razgradnje (Khan in sod., 2010).

Omejitve NOM

Poleg tega, da so NOM učinkovite pri čiščenju organsko onesnažene vode, pa imajo tudi pomanjkljivosti. Tako so slabe lastnosti teh metod slednje: (a) zaradi potreb po energiji so lahko stroški višji kot pri podobnih tehnologijah, (b) nastajanje škodljivih produktov, (c) rokovanje in hranjenje ozona in vodikovega peroksida zahteva posebne varnostne ukrepe. Ozon je eksploziven, strupen, draži kožo, oči, dihalni sistem in sluznico. Poleg tega je ozon okoljsko onesnažilo, ki zahteva primeren monitoring, s katerim se zagotovi, da ni prekoračitev mejnih vrednosti. Vodikov peroksid je kot ozon dražilo in povzroča kemične opekline. UV svetloba lahko opeče nezavarovano kožo, živosrebrove in UV svetilke pa povzročajo poškodbe centralnega živčnega sistema in vnetja nosnih in grlenih površin (Ray in sod., 2006: 476).

2.3.8 Določanje neonikotinoidov

Ker so neonikotinoidni insekticidi termično nestabilni in nizko hlapni, je plinska kromatografija, kot najbolj razširjena analizna tehnika za določanje pesticidov, v primeru neonikotinoidov neustrezna. Se pa precej uporablja za določanje njihovih razgradnih produktov. V literaturi najdemo različne vrste analitike za določevanje neonikotinoidov, katere so omenjene v naslednjih primerih.

Za analizo neonikotinoidov se najpogosteje poslužujejo tekočinske kromatografije visoke ločljivosti, za detekcijo pa uporabljajo detektor z diodno matriko (v območju UV-Vis) (HPLC-DAD) (Černigoj in sod., 2007; Komel in Fabjan, 2011; Mejač, 2006; Segura in sod., 2007; Bourgin in sod., 2011), ki zagotavlja najprimernejši način ločitve in detekcije te vrste insekticidov. Absorpcijski spekter vodne raztopine tiakloprida so posneli z UV-Vis spektrofotometrom. Za HPLC analizo so uporabili mobilno fazo vodni amonijev acetat : acetonitril v razmerju 30 : 70, ekstrakti (izvlečki) tiakloprida in imidakloprida pa so posneli z DAD detektorjem. Za določanje ionov, ki nastajajo v procesu mineralizacije, so uporabili ionsko kromatografijo. Za mobilno fazo so uporabili mešanico natrijevega karbonata in natrijevega hidrogenkarbonata v vodi, s katero so določali stopnjo mineralizacije tiakloprida (Černigoj in sod., 2007). Nakisane vzorce so še analizirali z merjenjem TOC in TN vrednosti s Shimadzu TOC in TN analizatorjem, s katerim so ugotovili stopnjo mineralizacije ogljika in dušika v določeni raztopini (Černigoj in sod., 2007; Segura in sod., 2007). TOC Analitik Jena AG multi N/C 3100 analizator so uporabili za določitev TOC in TN, pri čemer so pH vzorcev uravnali na vrednost 2–3 s HCl kislino (Komel in Fabjan, 2011).

Za določevanje razgradnih produktov se uporablja plinska kromatografija z masnim analizatorjem z ionsko pastjo (GC-MS), kjer je za analizo GC-MS vzorcev potrebna predhodna ekstrakcija le-teh (Mahne, 2005). Za določevanje neonikotinoidov (imidaklopid, tiametoksam, acetamiprid in tiaklopid) v vzorcih medu in cvetnega prahu so v svoji raziskavi uporabili spektrofotometrično metodo z diodno matriko DAD (HPLC-DAD) in spektrometrijo s toplotnimi lečami TLS (HPLC-TLS), s katero so zaznali nižje vrednosti neonikotinoidov v vzorcih kot z HPLC-DAD. Pri tem so predhodno neonikotinoide iz vzorcev medu ekstrahirali z ekstrakcijo tekoče-tekoče v diklorometan, iz cvetnega prahu pa z ekstrakcijo trdno-tekoče v diklorometan:aceton (Mejač, 2006). Detekcijo neonikotinoidov v sadju in zelenjavi so dosegli z ekstrakcijo na trdnem nosilcu (SPE) ostankov insekticidov z diklorometanom. Ekstrakt so nato uparili, trdni preostanek pa so raztopili z metanolom in ga analizirali s tekočinsko kromatografijo, združeno z masno spektrometrijo (LC-MS) v pozitivnem načinu z ionizacijo z razprševanjem v visokem električnem polju (ESI), (LC-ESI-MS) (Di Muccio in sod., 2006). Tudi detekcijo ostankov neonikotinoidov v govejem tkivu so dosegli z ekstrakcijo na trdnem nosilcu (SPE) v kombinaciji z ekstrakcijo pod povišanim tlakom (PSE), ki zmanjša porabo hlapnih organskih topil. Neonikotinoide so identificirali s tekočinsko kromatografijo, združeno s tandem masno spektrometrijo (LC-MS/MS) v pozitivnem načinu z ionizacijo z razprševanjem v visokem električnem polju (LC-ESI-MS/MS). Tekom študije se je acetonitril izkazal za boljšo mobilno fazo kot metanol, saj acetonitril zagotovi boljše ionizacijske pogoje kot metanol (Xiao in sod., 2010). Za določitev razgradnih produktov acetamiprida so uporabili HPLC/MS, s katerim so dokazali prisotnost aromatičnih produktov (Guzsvány in sod., 2009). Produkta, nastala z ozonacijo imidakloprida, so dokazali z ionizacijo z razprševanjem v visokem električnem polju v pozitivnem načinu, združeno z masno spektrometrijo (ESI(+)-MS) (Bourgin in sod., 2011).

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Uporabljeni materiali in metode

3.1.1 Kemikalije in reagenti

- acetamidrid; 99,9 % čistost, Riedel-de Haën
- deionizirana voda; prevodnost < 18 MΩ cm
- železov(II) sulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$); 86 %–90 % čistost, Riedel-de Haën
- vodikov peroksid; 30 % čistost, Carlo Erba
- klorovodikova kislina; 31 % čistost, Itrij
- natrijev hidroksid; 99 % čistost, Appli Chem
- kisik 5.0
- argon 5.0

3.1.2 Instrumenti

- Fotoreaktor
- 3 UVA luči (CLEO 20 W, Philips) z valovno dolžino od 300 do 400 nm
- volumen fotocelice: 150 mL
- Tekočinski kromatograf visoke ločljivosti s spektrofotometrijskim detektorjem z diodno matriko (HPLC-DAD) (slika 3)
- kromatograf: Hewlett Packard 1100 Series
 - kolona: Zorbax C8, polnilo Chromasil (dimenzije: 250 mm × 4,6 mm, 5μm)
 - predkolona: Alltech 10 × 4 mm
- detektor: Spektrofotometrijski detektor z diodno matriko (DAD – diode array detector)
- valovna dolžina merjenja: 245 nm
- volumen iniciranja: 75 μm
- pretok: 1 mL/min
- mobilna faza:
 - deionizirana voda + očetna kislina pH 3, (70 %)
 - acetonitril (30 %)
- elucija: izokratična
- temperatura kolone: 25°C
- retencijski čas za acetamidrid: 9,3 min
- čas analize: 17 min
- Instrument za določanje skupnega organskega ogljika (TOC) (slika 4)
- Multi N/C 3100, kalijev ftalat za kalibracijo (umeritev)

- Tekočinski kromatograf z masnim spektrometrom (LC-MS) (slika 5)
 - tekočinski kromatograf: LC Perkin Elmer 2000 Series, proizvajalec: Schelton, CT, ZDA
 - kolona: C18 Purospher STAR RP-18 (250 mm x 4,6 mm, 5 μ m), proizvajalec: Merck
 - temperatura kolone: 25 °C
 - volumen injiciranja: 90 μ L
 - pretok: 1 mL/min
 - mobilna faza:
 - deionizirana voda + očetna kislina pH 3, (70 %)
 - acetonitril (30 %)
 - čas analize: 17 minut
 - masni spektrometer: 3200 Q sistem TRAP MS opremljen z ESI ionizacijo, proizvajalec: Applied Biosystems / Sciex MDS (Foster City, CA, USA)

Masno spektrometrična detekcija je bila izvedena v pozitivnem Q3 načinu, skenirali pa smo iz m/z 60 na m/z 400 v 1 s. ESI vir napetosti je bil 4500 V; DP pa 36 V ter temperatura Turbo Ion Spray: 400 °C.



Slika 3 : Tekočinski kromatograf visoke ločljivosti (HPLC) z DAD detektorjem (Foto: Rotar M., 2011)



Slika 4: Instrument za določanje skupnega organskega ogljika (TOC) (Foto Rotar M., 2011)



Slika 5: Tekočinski kromatograf z masnim spektrometrom (LC-MS) (Foto Žabar R., 2011)

3.1.3 Priprava raztopin

- Priprava standardne raztopine

30 mg acetamiprida smo raztopili v 1 L deionizirane vode. Standardno raztopino smo nato v bučki prenesli v ultrazvočno kopel z namenom, da se je acetamiprid popolnoma raztopil.

- Priprava 0,1 M HCl

500 μ L 31 % HCl smo prenesli v 50 mL bučko in jo dopolnili z deionizirano vodo. Nato smo jo razredčili z deionizirano vodo v razmerju 1 : 1, da smo dobili 0,05 M HCl.

- Priprava 2 M NaOH

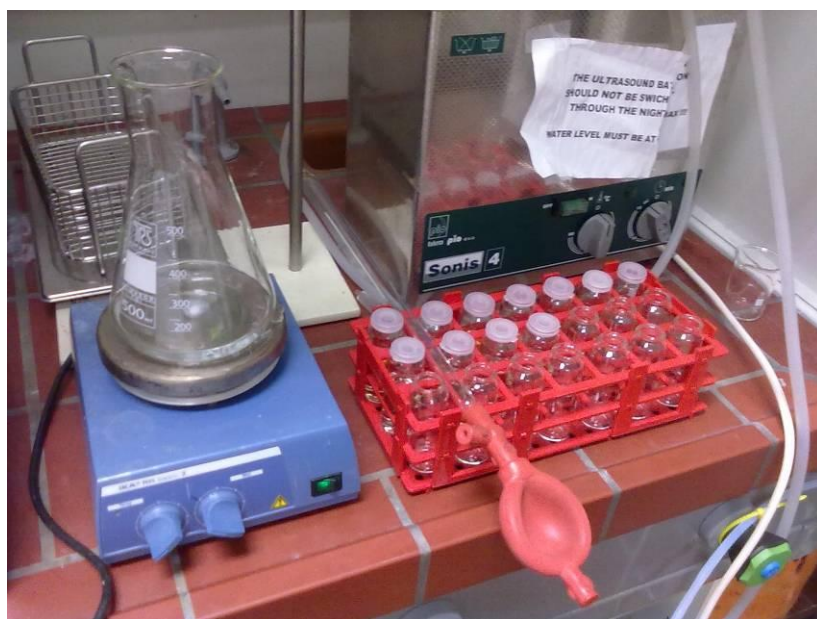
V 50 mL bučko smo zatehtali 4 mg NaOH in dopolnili do oznake z deionizirano vodo.

- Priprava 2M HCl

V 50 mL bučko smo s pipeto prenesli 9 mL 31 % HCl in do oznake dopolnili z deionizirano vodo.

3.1.4 Izvedba Fentonove oksidacije

V čašo smo nalili 150 mL standardne raztopine acetamiprida (30 mg/L) in jo nakisali s 5,5 mL 0,05 M HCl. V erlenmajerico smo nato s kapalko prenesli raztopino iz čaše in z njo iz posodice za tehtanje sprali zatehtano količino $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dodali smo magnetek in postavili erlenmajerico na magnetno mešalo, kjer se je raztopina mešala tekom vzorčevanja (slika 6). Vzorce smo jemali v časovnih intervalih po 10 min skupno eno uro in jim dodali 90 μ L 2 M NaOH, s čimer smo ustavili reakcijo. Prvi vzorec smo analizirali brez vodikovega peroksida, nato pa smo dodali v erlenmajerico določeno množino le-tega (30 % H_2O_2) in vzorčevanje nadaljevali na 10 minut. Poskušali smo z različnimi razmerji pesticida, železovih ionov in vodikovega peroksida. Množina pesticida je bila konstantna, in sicer 150 mL, koncentracija 30 mg/L, količine železovih ionov in vodikovega peroksida pa so se razlikovale. Tako smo prenesli 20 mL raztopine v 7 vial za TOC in od tu v viale za HPLC. Vzorce za TOC je bilo potrebno nakisati z 2 M HCl in jih prefiltrirati, saj se je oborilo železo. Prefiltrirali smo jih s pomočjo filtrnega papirja in lija.



Slika 6: Fentonova oksidacija poteka v erlenmajerici (Foto: Rotar M., 2011)

3.1.5 Izvedba foto-Fentonove oksidacije

Priprava vzorcev je bila enaka kot pri Fentonovi oksidaciji, le da smo tu vzorce obsevali z UVA svetlobo. Fotoreaktorsko celico smo napolnili z raztopino, odvzeli vzorec brez vodikovega peroksida in obsevali z UVA svetlobo (slika 7). Nato smo ob istem času dodali določeno količino vodikovega peroksida in na reaktorju vklopili luč. Tudi tu smo odzemali vzorce na deset minut eno uro in na koncu ustavili reakcijo z določeno količino NaOH. Med vzorčenjem smo preverjali tudi pH vrednost. Vzorce smo prepihovali s kisikom, da smo omogočili mešanje raztopine, saj se je drugače $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ posedel na dno celice. Ker so analize pokazale, da je acetamidrid razpadel po desetih minutah, smo vzorec obsevali 10 minut z vzorčevanjem na 2 minuti in prepahovanjem z argonom.



Slika 7: Fotoreaktor s fotocelico (Foto: Rotar M., 2011)

3.2 Analiziranje vzorcev

Vzorce smo najprej analizirali na HPLC instrumentu, kjer smo dobili podatke o hitrosti razgradnje acetamidrida z uporabo različnih razmerij železovih ionov in vodikovega peroksida. Na osnovi dobljenih rezultatov smo nato izbrali najbolj optimalno razmerje. Vzorce smo nato analizirali s TOC instrumentom, kjer smo dobili podatke o stopnji mineralizacije. Nazadnje pa smo izvedli še analizo na instrumentu LC-MS, s katerim smo določili razgradne produkte acetamidrida pri obsevanju z UVA svetlobo. Vse te metode so opisane v podpoglavju Instrumenti.

3.3 Statistika

Vsak poskus sem opravila dvakrat in iz dobljenih rezultatov izračunala povprečno vrednost in standardni odklon po naslednjih enačbah:

Povprečna vrednost:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

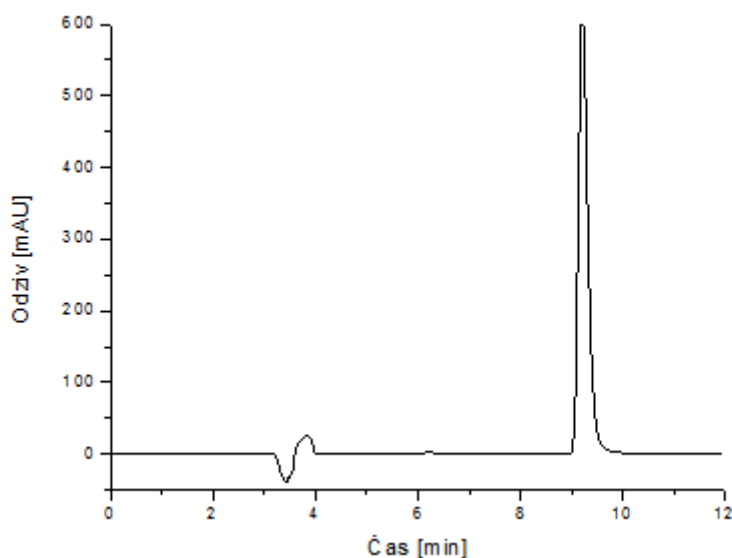
Standardni odklon vzorca:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$$

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 Analiza acetamiprida v vodni raztopini z metodo HPLC-DAD

Acetamiprid se izloči iz kolone z retencijskim časom 9,3 min (slika 8).



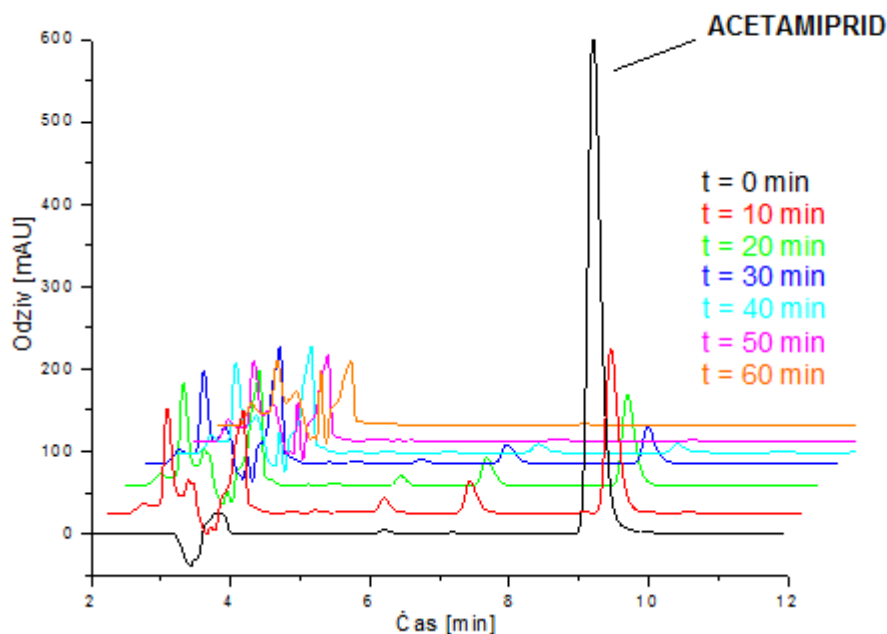
Slika 8: Kromatogram vodne raztopine acetamiprida (DAD detektor pri 245 nm)

Umeritvene krivulje posebej nismo pripravljali, saj je bil glavni namen diplomske naloge ugotoviti najučinkovitejše razmerje med reagenti pri Fentonovi oksidaciji ter kvalitativno identificirati nastale produkte. Zato smo se za podajanje rezultatov hitrosti kemijske reakcije poslužili razmerja A/A_0 , pri čemer A pomeni površino kromatografskega vrha pri izbranem času ter A_0 površino kromatografskega vrha v času 0. Omenjeno razmerje pa matematično ustreza razmerju koncentracij C/C_0 , če bi upoštevali enačbo umeritvene krivulje.

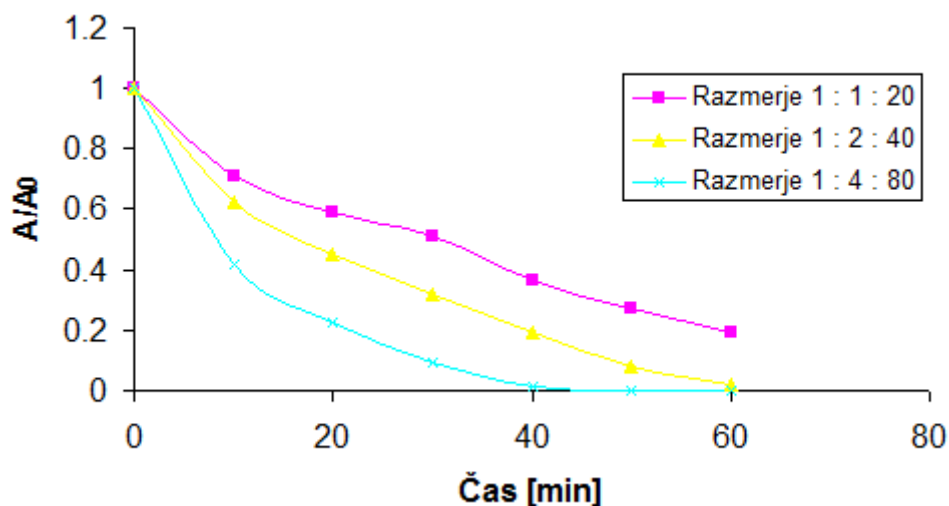
4.2 Optimizacija razmerja med acetamipridom, železovimi ioni ter vodikovim peroksidom za doseganje ustrezne učinkovitosti razgradnje s Fentonovo oksidacijo

Glede na navedbe v literaturi, v katerih so ugotavljali najustreznejša razmerja v Fentonovi oksidaciji za nekatera druga organska onesnažila (Siedlecka in Stepnowski, 2005; Fan in sod., 2009), smo se odločili, da testiramo naslednja razmerja med acetamipridom železovimi(II) ioni in vodikovim peroksidom: 1 : 1 : 20, 1 : 2 : 40, 1 : 4 : 80. Začetna koncentracija Fe^{2+} ionov namreč igra pomembno vlogo pri kinetiki Fentonove oksidacije, medtem ko koncentracija vodikovega peroksida direktno vpliva na stopnjo oksidacijskega procesa (Segura in sod., 2007).

V naših poskusih smo tako nakisani standardni raztopini acetamiprida s koncentracijo 30 mg/L in pH 3,06 dodali različne množine železovih(II) ionov in vodikovega peroksida. Na sliki 9 vidimo razgradnjo acetamiprida pri razmerju 1 : 4 : 80.



Slika 9: HPLC-DAD kromatogrami vzorcev acetamiprida pri Fentonovi oksidaciji z razmerjem 1 : 4 : 80, analiziranih v času ene ure



Slika 10: Kinetika razpada acetamiprida s Fentonovo oksidacijo pri različnih razmerjih železovih ionov in vodikovega peroksida

Iz diagrama (slika 10) lahko razberemo časovno odvisnost razpada acetamiprida pri različnih vsebnostih železovih ionov ter vodikovega peroksida. Za najbolj optimalno razmerje se je izkazalo razmerje acetamiprid : Fe^{2+} : H_2O_2 = 1 : 4 : 80, kar pomeni, da je bila uporabljena množina acetamiprida 0,02 mmol, množina Fe^{2+} 0,08 mmol in množina H_2O_2 1,6 mmol. Pri

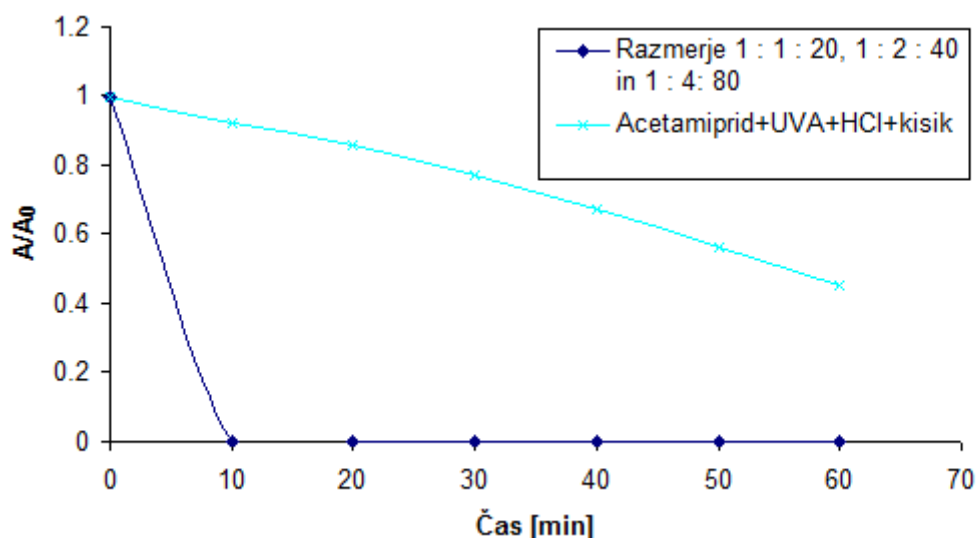
tem razmerju s Fentonovo oksidacijo učinkovito razgradimo acetamidrid v 50 minutah. Pri razmerju 1 : 2 : 40 se ga v tem času razgradi 92 %, pri razmerju 1 : 1 : 20 pa 72 % začetne koncentracije acetamidrida. Vse poskuse Fentonove oksidacije smo izvedli v dveh ponovitvah, podrobnejši rezultati meritev so podani v preglednici 4 in prilogi.

Preglednica 4: Deleži površin kromatografskih vrhov merjenih vzorcev, odvzetih v časovnih intervalih 10 minut tekom Fentonove oksidacije pri razmerjih 1 : 1 : 20, 1 : 2 : 40 in 1 : 4 : 80

čas [min]	RAZMERJE 1 : 1 : 20			RAZMERJE 1 : 2 : 40			RAZMERJE 1 : 4 : 80		
	I. A/A ₀	II. A/A ₀	povprečje in st. odmik A/A ₀	I. A/A ₀	II. A/A ₀	povprečje in st. odmik A/A ₀	I. A/A ₀	II. A/A ₀	povprečje in st. odmik A/A ₀
0	1	1	1	1	1	1	1	1	1
10	0,69	0,73	0,71 ± 0,03	0,65	0,6	0,63 ± 0,04	0,32	0,51	0,42 ± 0,13
20	0,56	0,62	0,59 ± 0,03	0,5	0,4	0,45 ± 0,07	0,18	0,27	0,23 ± 0,06
30	/	0,51	0,51	0,34	0,29	0,32 ± 0,04	0,07	0,11	0,09 ± 0,03
40	0,31	0,42	0,37 ± 0,03	0,22	0,16	0,19 ± 0,04	0,02	0	0,01 ± 0,01
50	0,23	0,32	0,28 ± 0,06	0,1	0,06	0,08 ± 0,03	0	0	0
60	0,15	0,23	0,19 ± 0,06	0,03	0,01	0,02 ± 0,01	0	0	0

4.3 Optimizacija razmerja med acetamidridom, železovimi ioni ter vodikovim peroksidom za doseganje ustrezne učinkovitosti razgradnje s foto-Fentonovo oksidacijo

Pri izvedbi foto-Fentonove oksidacije smo v prvi fazi testirali vsa tri razmerja (1 : 1 : 20, 1 : 2 : 40, 1 : 4 : 80), pri katerih smo izvajali Fentonovo oksidacijo. Poleg testiranja različnih razmerij acetamidrida, železovih ionov in vodikovega peroksida pa smo preverili tudi stabilnost acetamidrida pod izbranimi reakcijskimi pogoji, to je v prisotnosti UVA svetlobe, v kisli raztopini in med prepihanjem s kisikom.



Slika 11: Kinetika razpada acetamidrida pri različnih pogojih s foto-Fentonovo oksidacijo

Diagram (slika 11) nam prikazuje hitrost razgradnje acetamiprida pri foto-Fentonovi oksidaciji z obsevanjem z UVA svetlobo. Pri izvedbi poskusa smo naleteli na problem posedanja Fe^{2+} ionov na dno fotocelice. Zato smo se odločili, da reakcijsko zmes dodatno preprihujemo s kisikom in tako povzročimo mešanje. Tako smo dosegli enakomerno porazdelitev železovih ionov v raztopini.

Prvi vzorec acetamiprida s koncentracijo (30 mg/L), vendar brez Fe^{2+} ionov in H_2O_2 , smo izpostavili UVA svetlobi, ga nakisali iz prvotnega pH 6,6 na pH 3,06 in ga preprihovali s kisikom. S tem smo želeli preveriti, ali je acetamiprid v kislih pogojih fotostabilen. Ugotovili smo, da se v 60 minutah v prisotnosti UVA svetlobe in brez dodatka železovih ionov in vodikovega peroksida razgradi že 55 % acetamiprida.

Poskusi testiranja foto-Fentonove oksidacije z različnimi razmerji acetamiprida 1 : 1 : 20, 1 : 2 : 40 in 1 : 4 : 80 pa so pokazali, da se pri vseh razmerjih acetamiprid razgradi že v 10 minutah.

Podrobnejši rezultati poskusov so prikazani v preglednici 5 in prilogi.

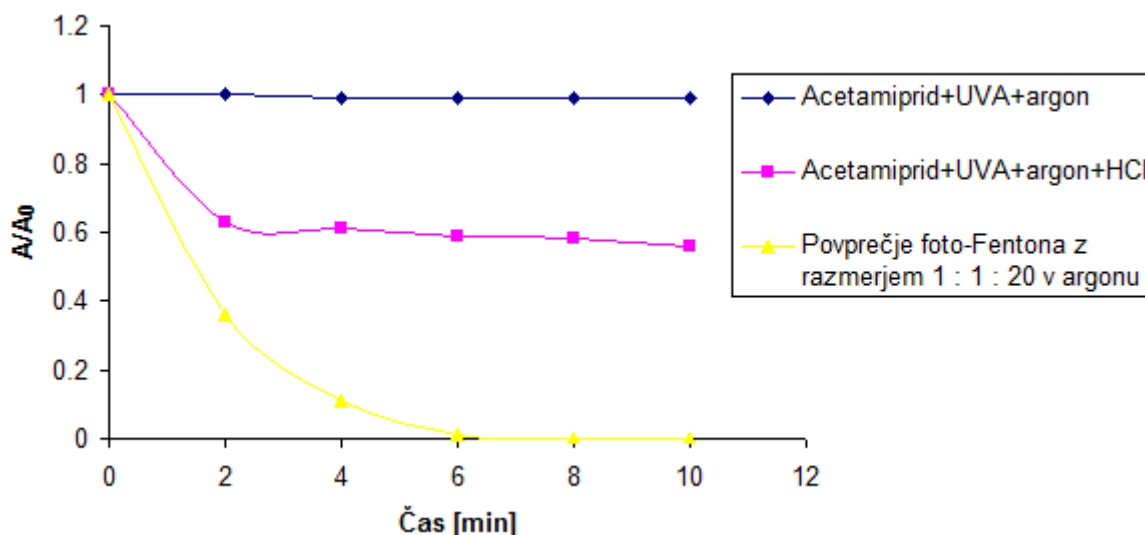
Preglednica 5: Deleži površin kromatografskih vrhov vzorcev, merjenih na 10 minut pri treh različnih razmerjih 1 : 1 : 20, 1 : 2 : 40 in 1 : 4 : 80 za vzorce s foto-Fentonovo oksidacijo in deleži površin kromatografskih vrhov za vzorce, kjer smo preverili vpliv kisika, UVA svetlobe in klorovodikovo kisline na razgradnjo acetamiprida

čas [min]	acetamiprid +UVA+ HCl+O ₂ A/A ₀	razmerje 1 : 1 : 20 A/A ₀	razmerje 1 : 2 : 40 A/A ₀	razmerje 1 : 4 : 80 A/A ₀
0	1	1	1	1
10	0,92	0	0	0
20	0,86	0	0	0
30	0,77	0	0	0
40	0,67	0	0	0
50	0,56	0	0	0
60	0,45	0	0	0

4.4 Ugotavljanje vpliva odsotnosti kisika na hitrost razgradnje acetamiprida

Glede na to, da smo v prejšnjem poskusu z UVA svetlobo in kisikom dosegli popolno razgradnjo acetamiprida že v 10 minutah, smo se odločili, da naslednji set reakcij izvedemo v argonu, torej brez prisotnosti kisika, znotraj 10 minut. Predvidevali smo, da bodo ob prisotnosti argona reakcije potekale bistveno počasneje, pri čemer bomo lažje identificirali nastale produkte. Pri Fentonovi oksidaciji (brez kisika, UVA svetlobe) se pri uporabi razmerja 1 : 1 : 20 acetamiprid ni razgradil znotraj ene ure, zato smo se pri foto-Fentonovi oksidaciji (argon, UVA svetloba) odločili za uporabo le najnižjega razmerja, torej razmerja 1 : 1 : 20, saj smo sklepali, da foto-Fentonova reakcija poteka bistveno hitreje kot Fentonova.

Vzorci 30 mg/L smo obsevali z UVA svetlobo in jih preprihovali z argonom. Tekom foto-Fentonove razgradnje acetamiprida smo nadaljevali z odvzemanjem vzorcev za HPLC analizo v časovnih intervalih na 2 min znotraj 10 min in razmerjem 1 : 1 : 20.



Slika 12: Kinetika razpada acetamidrida pri različnih pogojih in s foto-Fentonovo oksidacijo pri razmerju 1 : 1 : 20

Rezultati v diagramu (slika 12) prikazujejo, da se acetamidrid zgolj v prisotnosti UVA svetlobe in argona ne razgrajuje v izbranem časovnem intervalu (10 min). Ob dodatku klorovodikove kisline (HCl) (pH raztopine 3,06) razgradnja v tem času poteče do 44 % začetne koncentracije. Ob dodatku Fe^{2+} ionov in vodikovega peroksida se je ves acetamidrid razgradil v osmih minutah. Vzrok temu je UVA svetloba, saj v prisotnosti katalizatorja in oksidanta močno pospešuje razgradnjo.

Podrobnejši rezultati poskusov so prikazani v preglednici 6 in prilogi .

Preglednica 6: Deleži površin kromatografskih vrhov vzorcev, merjenih na 2 minuti brez kisline, s kislino in obsevanjem z UVA svetlobo ter prepihanjem z argonom ter deleži površin kromatografskih vrhov vzorcev, merjenih na 2 minuti s foto-Fentonovo oksidacijo z razmerjem 1 : 1 : 20 ter prepihanjem z argonom

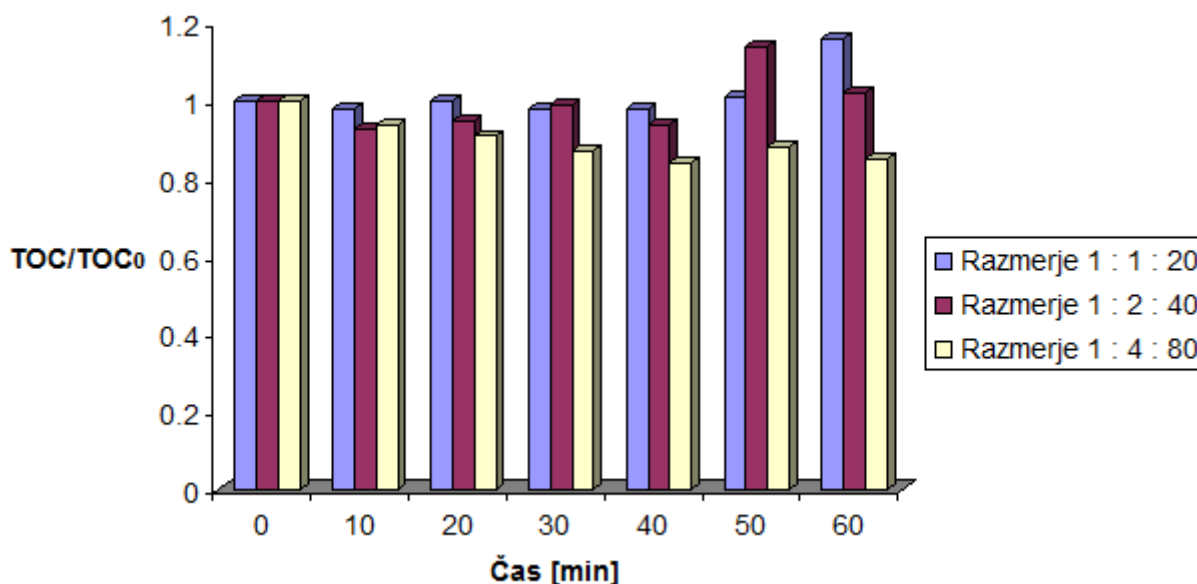
čas [min]	BREZ FENTONOVH REAGENTOV		RAZMERJE 1 : 1 : 20		
	A/A ₀ brez HCl	A/A ₀ prisotnost HCl	I. [A/A ₀]	II. [A/A ₀]	povprečje in st. odklik
0	1	1	1	1	1
2	1	0,63	0,36	0,36	0,36
4	0,99	0,61	0,14	0,08	0,11 ± 0,04
6	0,99	0,59	0,01	0	0,01 ± 0,01
8	0,99	0,58	0	0	0
10	0,99	0,56	0	0	0

4.5 Rezultati meritev stopnje mineralizacije

4.5.1 Mineralizacija acetamiprida pri Fentonovi oksidaciji

Stopnja mineralizacije (TOC) je zelo odvisna od dostopnosti oksidacijskih faktorjev, kot je na primer prisotnost vodikovega peroksida. Povečane količine železovih ionov in vodikovega peroksida povečujejo stopnjo razgradnje organskih onesnažil. Visoka količina oksidanta tako vodi k večji stopnji mineralizacije, večja koncentracija katalizatorja pa poveča oksidacijsko stopnjo in skrajša reakcijski čas (Segura in sod., 2007).

Vzorci, izpostavljeni Fentonovi oksidaciji, smo analizirali z instrumentom za določanje skupnega organskega ogljika. Vzorci smo predhodno prefiltrirali ter jih nakisali z 2 M klorovodikovo kislino, s katero smo uravnali pH vzorcev na vrednost 2–3.



Slika 13: Mineralizacija acetamiprida v času 60 min po izpostavitvi vzorcev Fentonovi oksidaciji

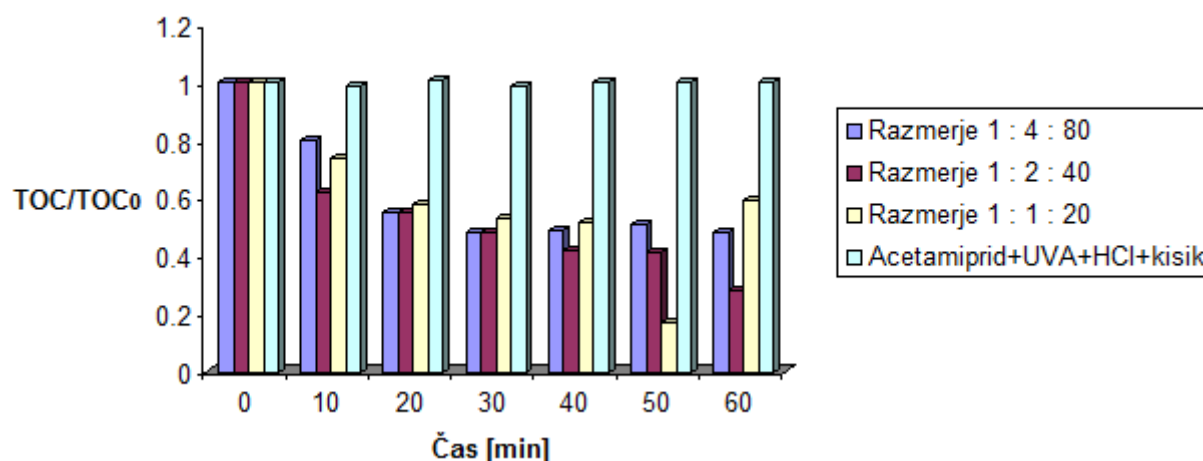
Na diagramu (slika 10) vidimo, da s povečevanjem razmerja količine železovih ionov in vodikovega peroksida narašča razgradnja acetamiprida. To je najbolj opazno pri največjem razmerju prej omenjenih reagentov 1 : 4 : 80. Največja stopnja mineralizacije je dosežena po 40 min in znaša 16 %, v 60 minutah pa 15 % (slika 13). Tudi pri ostalih razmerjih vidimo, da se vrednosti precej spreminjajo. Relativno visoke vrednosti TOC vseeno dokazujejo, da ni prišlo do mineralizacije, ampak le do tvorbe novih produktov. Predhodno izračunana količina ogljika v 1 L raztopine acetamiprida je znašala 16,2 mg/L, kar je nizka vrednost. Ker je TOC instrument zelo občutljiv, lahko zazna vsak dodatni ogljik v vzorcu. V času našega analiziranja vzorcev so potekala obnovitvena dela laboratorijev, posledica česar je bilo prašenje, ki je zagotovo vplivalo na naše rezultate. To trditev potrjujejo naše meritve, saj je instrument zaznal v nekaterih vzorcih večjo koncentracijo ogljika, kot pa je bila dejansko izračunana.

Podrobnejši podatki so prikazani v preglednici 7 in prilogi.

Preglednica 7: Koncentracije ogljika po Fentonovi oksidaciji pri razmerju 1 : 1 : 20, 1 : 2 : 40 in 1 : 4 : 80

čas [min]	RAZMERJE 1 : 1 : 20			RAZMERJE 1 : 2 : 40			RAZMERJE 1 : 4 : 80		
	I. delež C/C ₀	II. delež C/C ₀	povprečje in st. odklik	I. delež C/C ₀	II. delež C/C ₀	povprečje in st. odklik	I. delež C/C ₀	II. delež C/C ₀	povprečje in st. odklik
0	1	1	1	1	1	1	1	1	1
10	0,98	0,97	0,98 ± 0,01	0,94	0,92	0,93 ± 0,01	0,9	0,97	0,94 ± 0,05
20	1	1	1	0,96	0,93	0,95 ± 0,02	0,91	0,9	0,91 ± 0,01
30	0,97	0,99	0,98 ± 0,01	0,97	1	0,99 ± 0,02	0,86	0,88	0,87 ± 0,01
40	0,95	1,01	0,98 ± 0,04	0,95	0,93	0,94 ± 0,01	0,85	0,83	0,84 ± 0,01
50	1,02	0,99	1,01 ± 0,02	/	1,14	1,14	0,92	0,83	0,88 ± 0,06
60	1,43	0,89	1,16 ± 0,38	1,05	0,98	1,02 ± 0,05	0,92	0,77	0,85 ± 0,11

4.5.2 Mineralizacija pri foto-Fentonovi oksidaciji s kisikom



Slika 14: Mineralizacija acetamidrida po izpostavitvi vzorcev foto-Fentonovi oksidaciji pri razmerjih 1 : 1 : 20, 1 : 2 : 40 in 1 : 4 : 80 ter v primeru acetamidrid + HCl + UVA + O₂

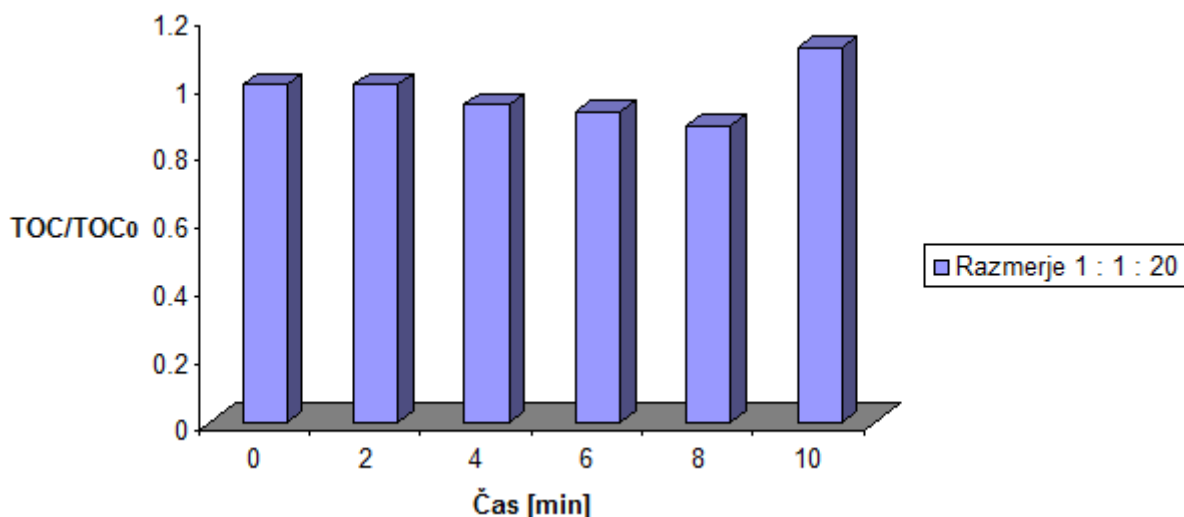
Na diagramu (slika 14) vidimo, da mineralizacije acetamidrida v primeru obsevanja z UVA svetlobo, dodatku kisline in prepihanja s kisikom ni, kar dokazuje, da se acetamidrid sicer razgradi, vendar ne mineralizira popolnoma. Največjo stopnjo mineralizacije smo določili v primeru najmanjše količine reagentov, to je v primeru razmerja 1 : 1 : 20, ki znaša v 50 min 83 %. V primerjavi s Fentonovo oksidacijo, kjer je pri razmerju 1 : 4 : 80 stopnja mineralizacije v 60 min 15 %, je pri foto-Fentonovi oksidaciji v istem času 52 %, kar je za 37 % bolj učinkovita razgradnja. Omeniti je potrebno, da smo v tem primeru 52 % razgradnjo dosegli že v 30 min, ampak se je ta do 50 min zmanjšala za 3 %, kar lahko pripišemo instrumentalni napaki. Upoštevati je potrebno tudi, da smo imeli povprečje dveh meritev samo v primeru razmerja 1 : 2 : 40, ki obenem kaže najlepšo razgradno kinetiko, ki znaša v 60 min 72 %. Če primerjamo diagrama Fentonove oksidacije in foto-Fentonove oksidacije, lahko povzamemo, da je v primeru foto-Fentonove oksidacije razgradnja acetamidrida večja in tako reakcija z obsevanjem z UVA svetlobo bolj učinkovita. Glede na rezultate razgradnje acetamidrida s foto-Fentonovo oksidacijo in prepihanjem s kisikom, kjer se je le-ta razgradil v primeru vseh treh razmerji že v 10 minutah, lahko zaradi visokih vrednosti TOC

sklepamo, da ni prišlo do popolne mineralizacije, ampak so se tvorili stranski produkti. Podrobnejši podatki so prikazani v preglednici 8 in prilogi.

Preglednica 8: Koncentracije ogljika po foto-Fentonovi oksidaciji pri razmerju 1 : 1 : 20, 1 : 2 : 40 in 1 : 4 : 80 ter v primeru acetamidrid + HCl + UVA + O₂

čas [min]	delež C/C ₀ 1 : 1 : 20	delež C/C ₀ 1 : 4 : 80	delež C/C ₀ acet.+HCl +UV + O ₂	RAZMERJE 1 : 2 : 40		
				I. delež C/C ₀	II. delež C/C ₀	povprečje in st. odklik
0	1	1	1	1	1	0
10	0,74	0,8	0,99	0,59	0,65	0,62 ± 0,04
20	0,58	0,55	1,01	0,51	0,59	0,55 ± 0,06
30	0,53	0,48	0,99	0,43	0,53	0,48 ± 0,07
40	0,52	0,49	1	0,38	0,45	0,42 ± 0,05
50	0,17	0,51	1	0,37	0,44	0,41 ± 0,05
60	0,59	0,48	1	0,31	0,25	0,28 ± 0,04

4.5.3 Mineralizacija pri foto-Fentonovi oksidaciji v prisotnosti argona



Slika 15: Stopnja mineralizacije acetamidrida po foto-Fentonovi oksidaciji pri razmerju 1 : 1 : 20 v argonu

Analizirali smo tudi vzorce foto-Fentonove oksidacije s prepihanjem z argonom v času 10 min. Glede na HPLC rezultate, lahko ugotovimo, da se je acetamidrid v foto-Fentonovi oksidaciji sicer razgradil v osmih minutah, vendar pa ni prišlo do mineralizacije, saj so vrednosti TOC relativno visoke, mineralizacija po 8 min znaša pa 12 % (slika 15). Acetamidrid se ni razgradil, ampak se je pretvoril v razgradne produkte, kar smo dokazali z analizo le-teh z uporabo HPLC-DAD in LC-MS instrumenta.

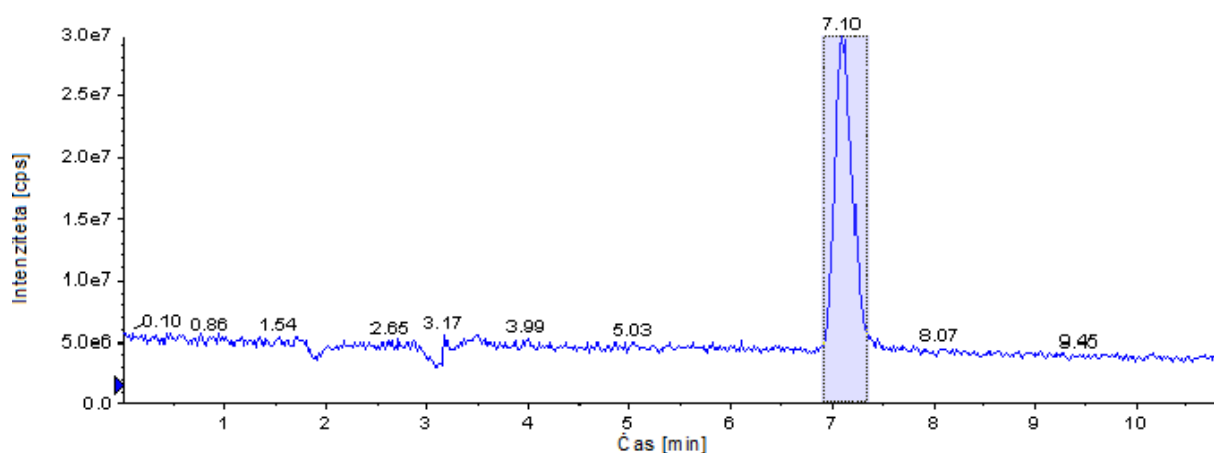
Podrobnejši podatki so prikazani v preglednici 9 in prilogi.

Preglednica 9: Delež koncentracije ogljika acetamiprida po izpostavitvi vzorcev foto-Fentonovi oksidaciji pri razmerju 1 : 1 : 20 in argonom

čas [min]	I. delež C/C_0	II. delež C/C_0	povprečje in st. odmik
0	1	1	1
2	1,02	0,99	$1 \pm 0,02$
4	0,94	0,94	0,94
6	0,95	0,89	$0,92 \pm 0,04$
8	0,9	0,86	$0,88 \pm 0,03$
10	1,12	1,09	$1,11 \pm 0,02$

4.6 Določanje razgradnih produktov

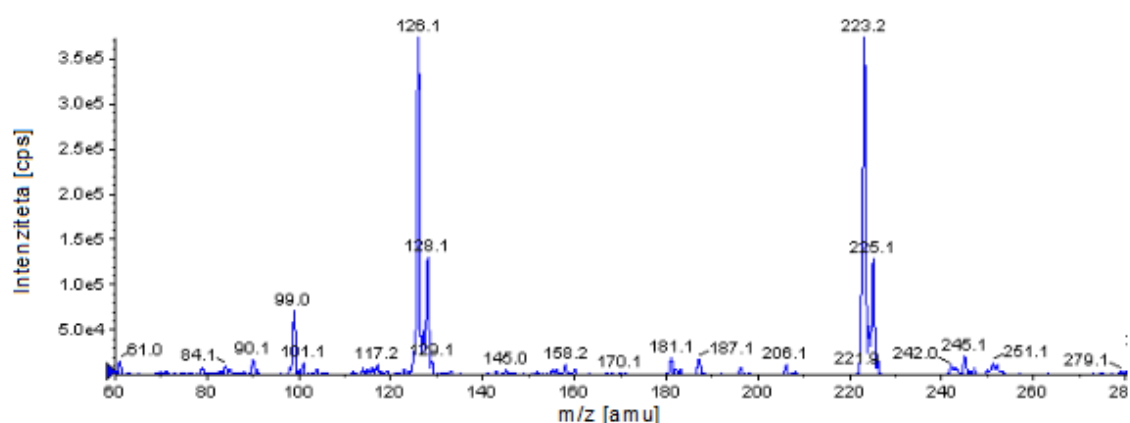
Na osnovi kromatogramov, posnetih na HPLC-DAD, smo izbrali tiste vzorce, pri katerih so bile koncentracije produktov najvišje. To so bili vzorci foto-Fentonove oksidacije acetamidrida, odvzeti in analizirani po 4 minutah obsevanja. V teh vzorcih smo nato z uporabo LC-MS instrumenta določili razgradne produkte acetamidrida. Za identifikacijo produktov smo si pomagali z analizo masnih spektrov in strokovnim člankom Kinetics of Acetamidrid Photolysis in Solution (Guohong in sod., 2009).



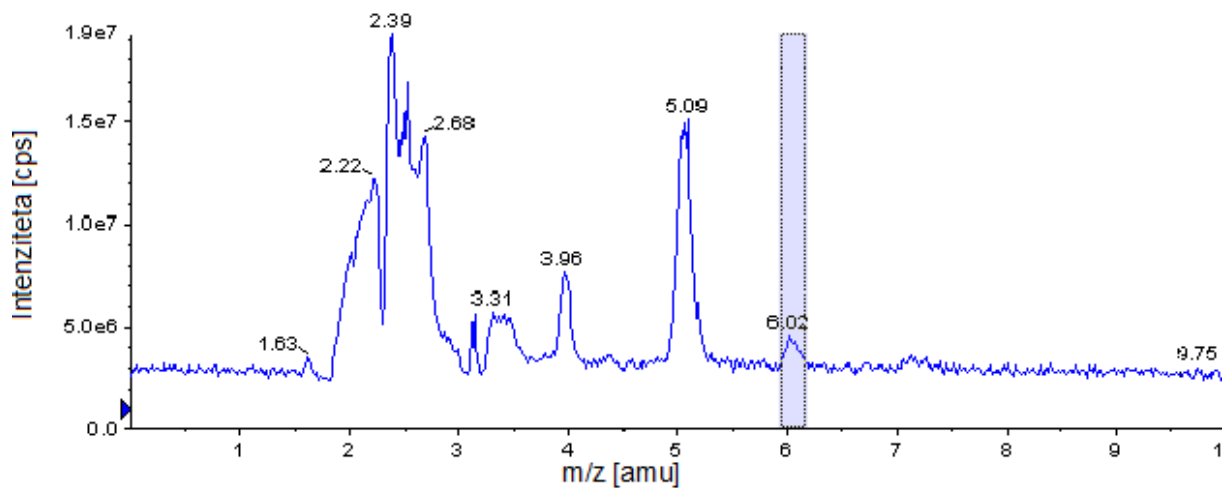
Slika 16: Kromatografski vrh acetamidrida s koncentracijo 30 mg/L pri 7,10 minuti

Najprej smo posneli masni spekter izhodnega acetamidrida, nato pa vzorce, kjer smo že predhodno z HPLC-DAD analizo ugotovili prisotnost razgradnih produktov. Na sliki 16 je prikazan kromatografski vrh acetamidrida pri 7,10 min, na sliki 17 pa njegov masni spekter pri istem času.

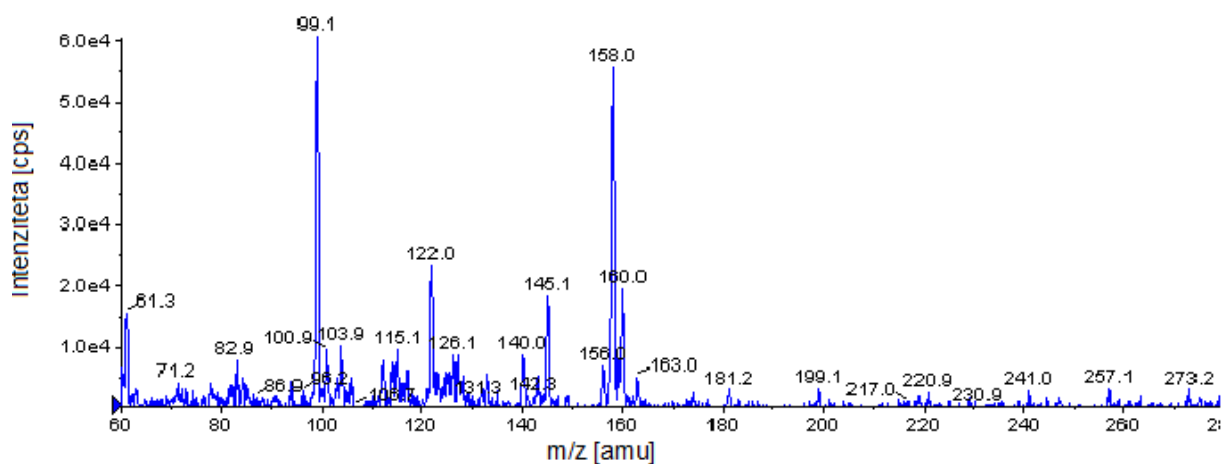
V nadaljevanju smo analizirali še kromatografske vrhe, posnete pri retencijskih časih 6,02 min (slika 18), 5,06 min (slika 21) ter 3,9 min (slika 24).



Slika 17: Masni spekter acetamidrida s koncentracijo 30 mg/L pri 7,10 minuti

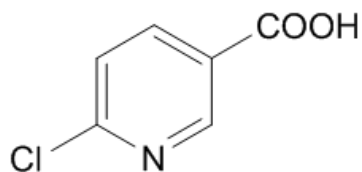


Slika 18: Kromatografski vrh produkta, eluiranega pri 6,02 min

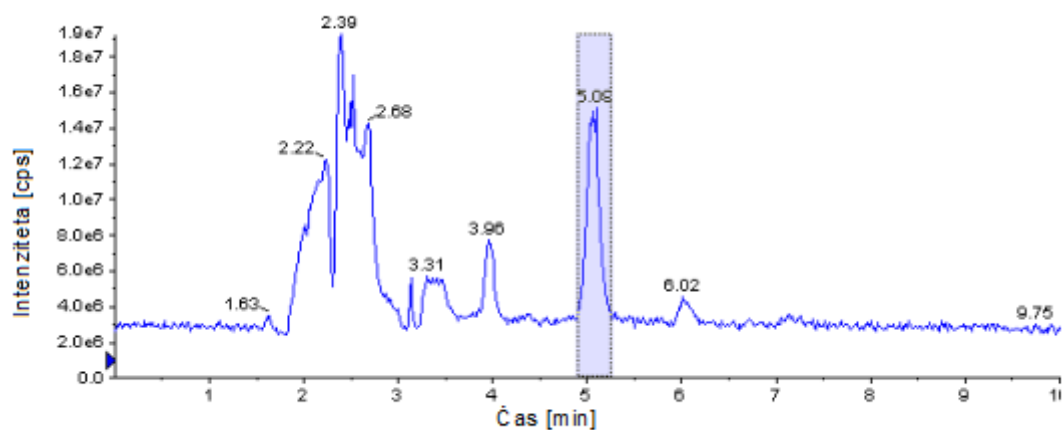


Slika 19: Masni spekter produkta, eluiranega pri 6,02 min

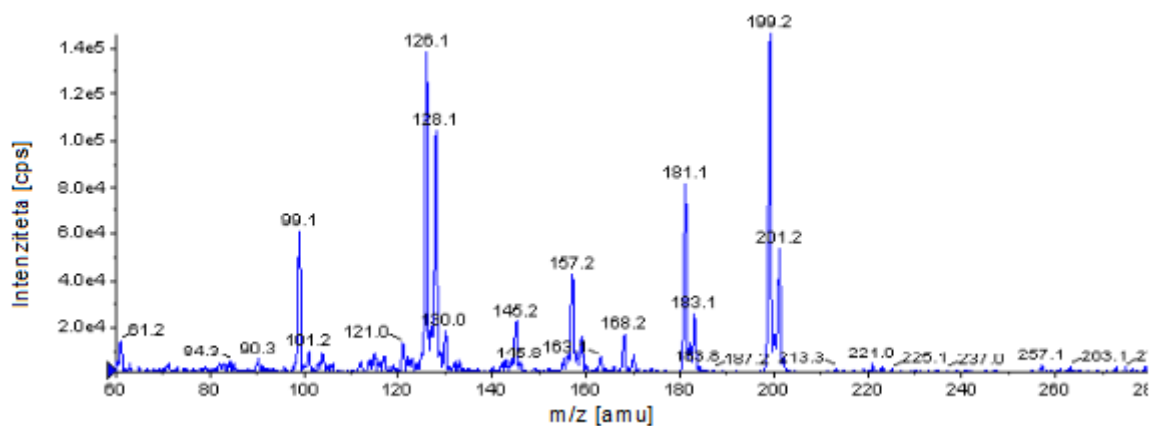
Na osnovi posnetega masnega spektra standardne raztopine 6-kloronikotinske kisline, ki je komercialno dosegljiva na tržišču, smo glede na masni spekter nastale spojine s fragmentom 158 (slika 19) ter masni spekter standardne raztopine (slika 17) sklepali, da je razpadni produkt pri času 6,02 min 6-kloronikotinska kislina (slika 20).



Slika 20: Strukturna formula 6-kloronikotinske kisline

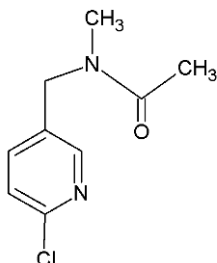


Slika 21: Kromatografski vrh produkta, eluiranega pri 5,06 min

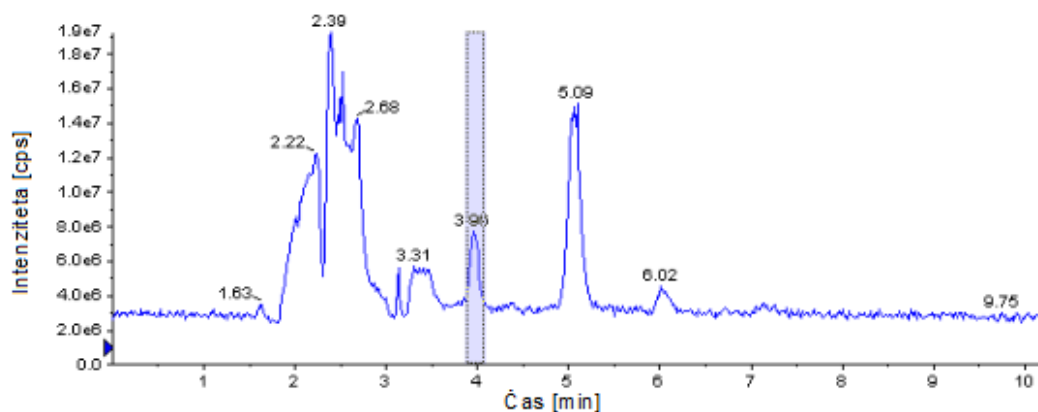


Slika 22: Masni spekter spojine, eluirane pri 5,06 min

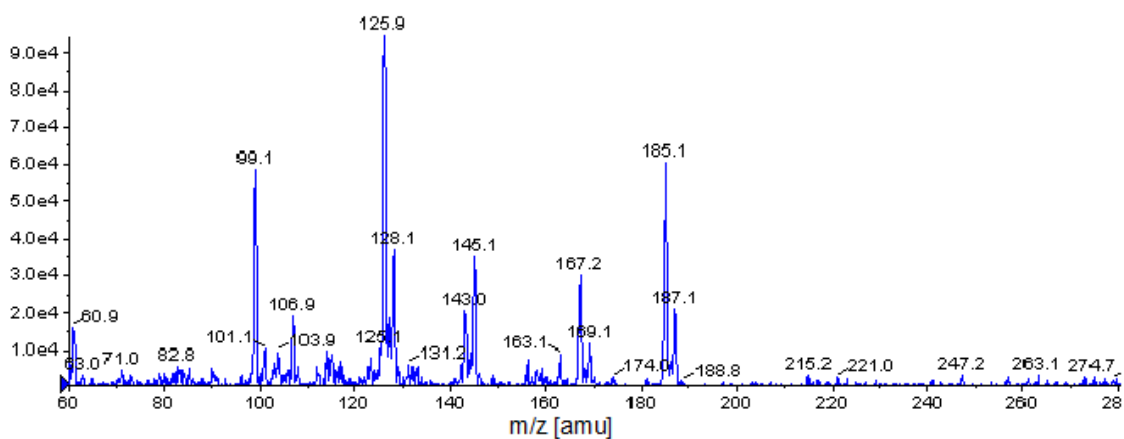
Na osnovi masnega spektra te spojine s fragmentom 199 (slika 22) smo sklepali, da nastala spojina ustreza acetiliranemu metil(6-kloro-3-piridil)metilaminu (slika 23).



Slika 23: Struktura acetiliranega metil(6-kloro-3-piridil)metilamina

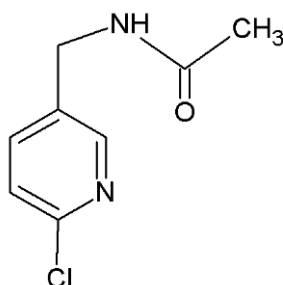


Slika 24: Kromatografski vrh spojine, eluirane pri 3,9 min



Slika 25: Masni spekter spojine, eluirane pri 3,9 min

Na osnovi masnega spektra te spojine s fragmentom 185 (slika 25) smo sklepali, da nastali produkt ustreza acetiliranemu metil(6-kloro-3-piridil)aminu (slika 26).



Slika 26: Strukturna formula acetiliranega metil(6-kloro-3-piridil)amina

Ostalih razgradnih produktov nismo mogli določiti, saj so se medsebojno prekrivali.

5 ZAKLJUČEK

V diplomskem delu smo ugotavljali stopnjo razgradnje acetamiprida z eno izmed t. i. naprednih oksidacijskih metod, ki se danes uporabljajo za čiščenje odpadnih voda, onesnaženih z organskimi onesnažili. Vodno raztopino acetamiprida smo tako izpostavili Fentonovi in foto-Fentonovi oksidaciji in spremljali kinetiko razpada neonikotinoidnega insekticida acetamiprida. Neonikotinoidi so novodobni insekticidi, ki v zadnjih desetletjih nadomeščajo organofosfatne insekticide.

V prvem delu smo optimizirali razmerje med acetamipridom, železovimi Fe^{2+} ioni in vodikovim peroksidom, pri čemer se je za optimalno razmerje izkazalo razmerje 1 : 4 : 80, saj se je ves acetamiprid v tem primeru razgradil v 50 minutah. Razgradnjo smo spremljali z uporabo tekočinskega kromatografa visoke ločljivosti v kombinaciji z detektorjem z diodno matriko (HPLC-DAD), z merjenjem absorbance pri valovni dolžini 245 nm. Razgradnjo acetamiprida smo izvedli še s foto-Fentonovo oksidacijo, kjer je ves acetamiprid razpadel že v desetih minutah. Poskus smo nato izvedli tako, da smo spremljali kinetiko razpada v 10 minutah, v dve minutnih intervalih. V tem primeru se je za najbolj optimalno razmerje izkazalo razmerje 1 : 1 : 20, saj se je acetamiprid razgradil v 8 minutah, krivulja razpada pa je ustrezala standardni krivulji reakcije 1. reda.

Pri analizi skupnega organskega ogljika (TOC) vzorcev so rezultati odstopali od pričakovanih vrednosti, vendar so bili še vedno znotraj eksperimentalne napake. Ker je znašala začetna koncentracija acetamiprida v vodi 16,2 mg/L, kar je precej nizka koncentracija, so bila odstopanja precej velika. Vseeno pa lahko vidimo, da je mineralizacija v primeru foto-Fentonove oksidacije hitrejša kot v primeru Fentonove oksidacije, saj je bila pri uporabi razmerja 1 : 4 : 80 mineralizacija v prvem primeru pri 40 minuti enaka 51 %, pri Fentonovi oksidaciji pa 16 %. Mineralizacijo tako zagotovo pospešuje UVA svetloba.

Za identifikacijo razgradnih produktov smo uporabili tekočinski kromatograf v kombinaciji z masnim spektrometrom (LC-MS). Z analizo masnih spektrov smo določili tri razgradne produkte, in sicer: 6-kloronikotinsko kislino, acetiliran metil(6-kloro-3-piridil)metilamin ter acetiliran metil(6-kloro-3-piridil)amin.

S Fentonovo in foto-Fentonovo oksidacijo smo dokazali, da sta obe metodi učinkoviti za odstranitev pesticidov, kot je acetamiprid iz odpadne vode. V okviru naše naloge bi bila smiselna tudi analiza strupenosti vzorcev na vodne bolhe (*Daphnia magna*) po oksidaciji s prej omenjenima naprednima oksidacijskima metodama. Tako bi obenem dobili tudi podatke o strupenosti nastale mešanice produktov.

Opravljena naloga nam omogoča boljše razumevanje razgradnje pesticidov, saj spoznamo, da so novo nastali produkti lahko bolj strupeni od izhodne spojine. Zaradi vse večje uporabe pesticidov in nepravilne uporabe le-teh, lahko najdemo vsebnost pesticidov in njihovih razgradnih produktov v hrani, podtalnici, kopičijo pa se tudi po prehranjevalnih verigah. Zato je dobro, da preden neko kemikalijo vnesemo v okolje le-to dobro poznamo in tudi vemo v kaj se bo lahko pretvorila. Pozorni moramo biti predvsem pri neonikotinoidih pesticidih, saj so znani po specifičnem delovanju na določene tarčne organizme in niso strupeni za ljudi. Zaradi dobrih lastnosti jih preveč izkoriščajo, v okolju pa se posledično kopičijo bolj strupeni produkti. Če je za kemikalijo

znano, da v okolju hitro razpade oziroma se hitro razgradi, je potrebno raziskati in ugotoviti ali se razgradi ali mineralizira, oziroma kateri produkti pri tem nastanejo.

6 VIRI

Abramović B.F., Banić N.D., Šojić D.V. 2010. Degradation of thiacloprid in aqueous solution by UV and UV/H₂O₂ treatments. *Chemosphere*. 81: 114–119.

Agencija Republike Slovenije za okolje

http://kazalci.arso.gov.si/?data=indicator&ind_id=37 (pregledano 28. marec 2010).

http://kazalci.arso.gov.si/?data=indicator&ind_id=282 (pregledano 28. marec 2010).

Baird C. 2003. Environmental Chemistry. 2nd Edition. USA. W.H. Freeman and Company: str. 492.

Bourgin M., Violleau F., Debrauwer L., Albet J. 2011. Ozonation of imidacloprid in aqueous solutions: Reaction monitoring and identification of degradation products. *Journal of Hazardous Materials*. Članek v tisku.

Cox C. Insecticide factsheet Imidacloprid. *Journal of Pesticide Reform* 21. 1 (2001): 15–21.

Černigoj U., Štangar U.L., Trebše P. 2007. Degradation of neonicotinoid insecticides by different advanced oxidation processes and studying the effect of ozone on TiO₂ photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*. 75: 229–238.

Di Muccio A., Fidente P., Barbini D. A., Dommarco R., Seccia S., Morrica P. 2006. Application of solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry to the determination of neonicotinoid pesticide residues in fruit and vegetables. *Journal of Chromatography*. 1108: 1–6.

EC, Health & Consumer protection directorate. 2004

<http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/newactive/acetamiprid.pdf>

(pregledano 12. marec 2011).

Fan H.J., Huang S.T., Chung W.H., Jan J.L., Lin W.Y., Chen C.C. 2009. Degradation pathways of crystal violet by Fenton and Fenton-like systems: Condition optimization and intermediate separation and identification. *Journal of Hazardous Materials*. 171: 1032–1044.

Fitosanitarna uprava Republike Slovenije

<http://spletni2.furs.gov.si/FFS/REGSR/index.htm> (pregledano 14. marec 2011).

Food Safety-From the Farm to the Fork

http://ec.europa.eu/food/plant/protection/index_en.htm (pregledano 4. maj 2011).

Guohong X., Guoguang L., Dezhi S., Liqing Z. 2009. Kinetics of Acetamiprid Photolysis in Solution. *Bull Environ Contam Toxicol*. 82: 129–132.

Gupta S., Gajbhiye V.T., Gupta R.K. 2008. Effect of Light on the Degradation of Two Neonicotinoids viz Acetamiprid and Thiacloprid in soil. *Bull Environ Contam Toxicol*. 81: 185–189.

Guzsvány V.J., Csanádi J.J., Lazić S.D., Gaál F.F. 2009. Photocatalytic degradation of the insecticide acetamiprid on TiO₂ catalyst. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 20: 152–159.

Hapeman-Somich C.J. 1991. Mineralization of pesticide degradation products. *Pesticide Transformation Products, Fate and Significance in the Environment*. 459: 133–147.

Jeschke P., Nauen R. 2005. Neonicotinoid Insecticides. Bayer CropScience, Monheim, Germany, *Elsevier BV*: 53–105.

Katsumata H., Kawabe S., Kaneco S., Suzuki T., Ohta K. 2004. Degradation of bisphenol A in water by the photo-Fenton reaction. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 162: 297–305.

Khan A., Haque M.M., Mir N.A., Muneer M., Boxall C. 2010. Heterogeneous photocatalysed degradation of an insecticide derivative acetamiprid in aqueous suspensions of semiconductor. *Desalination*. 261: 169–174.

Komel T. in Fabjan J. 2011. Photodegradation of imidacloprid, tiametoxam and clothianidin. 2–22.

Litter M.I. 2005. Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. V: The Handbook of Environmental Chemistry, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2005) 2: 325–366.

Mahne D., 2005. Fotokemična razgradnja imidakloprida. Univerza v Novi Gorici, Fakulteta za znanosti o okolju. Nova Gorica.

Martins R.C., Rossi A.F., Quinta-Ferreira R.M. 2010. Fenton's oxidation process for fenolic wastewater remediation and biodegradability enhancement. *Journal of Hazardous Materials*. 180: 716–721.

Matsuda K., Buckingham, S.D., Kleier, D., Rauh, J. J., Grauso, M., Satelle, D.B. 2001. Neonicotinoids: insecticides acting on insect nicotinic acetylcholine receptors. *Trends in Pharmacological Sciences* 22, 11: 573–580.

Mejač I., 2006. Določanje neonicotinoidov v medu in cvetnemu prahu s HPLC-DAD in TLS detekcijo. Univerza v Novi Gorici, Fakulteta za znanosti o okolju. Nova Gorica.

Nauen R., Denholm I. 2005. Resistance of Insect Pests to Neonicotinoid: Current Status and Future Prospects. *Archives of Insect Biochemistry and Physiology* 58: 200–215.

Pesticide Fact Sheet. 2002

<http://www.epa.gov/opprd001/factsheets/acetamiprid.pdf> (pregledano 12. marec 2011).

Ray M.B., Chen J.P., Wang L.K., Pehkonen S.O. 2006. Advanced Oxidation Processes. V: Handbook of Environmental Engineering: Advanced Physicochemical Treatment Processes. Wang L.K., Hung Y.-T., Shammam N.K. (ur.) Totowa, NJ. The Humana Press Inc.: 463–476

Segura C., Zaror C., Mansilla H.D., Mondaca M.A. 2007. Imidacloprid oxidation by photo-Fenton reaction. *Journal of Hazardous Materials*. 150: 679–686.

Seifert J. 2005. Neonicotinoids. *Encyclopedia of Toxicology*. 2nd Edition. (2005): 196–200.

Siedlecka E.M., Stepnowski P. 2005. Phenols Degradation by Fenton Reaction in the Presence of Chlorides and Sulfates. *Polish Journal of Environmental Studies*. 14: 823–828.

Timbrell J. 2008. Paradoks strupa. Ljubljana, Inštitut za varovanje zdravja Republike Slovenije: str. 92.

Wallace D. Acetamiprid. 2005. *Encyclopedia of Toxicology*. 2nd Edition. (2005): 23–25.

Walker C.H., Hopkin S.P., Sibly R.M., Peakall D.B. 2001. *Principles of Ecotoxicology*. 2nd Edition. USA. Taylor & Francis Group: str. 7–30.

Water Treatment Solutions. 2009

<http://www.lenntech.com/fenton-reaction.htm> (pregledano 5. april 2011).

Wikipedija. Fitofarmaceutvska sredstva

http://sl.wikipedia.org/wiki/Fitofarmaceutvska_sredstva (pregledano 13. marec 2011).

Xiao Z., Li X., Wang X., Shen J. Ding S. 2010. Determination of neonicotinoid insecticides residues in bovine tissues by pressurized solvent extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*. 879: 117–122.

Zavod za zdravstveno varstvo Celje. Pesticidi

<http://www.zzv-ce.si/unlimitpages.asp?id=362> (pregledano 12. marec 2011).

PRILOGA

Preglednica A: Površine kromatografskih vrhov merjenih vzorcev, odvzetih v časovnih intervalih 10 minut tekom Fentonove oksidacije pri razmerjih 1 : 1 : 20, 1 : 2 : 40 in 1 : 4 : 80

RAZMERJE 1 : 1 : 20					
I. ponovitev površina kromatografskega vrha pri 9,1 min [mAU]	II. ponovitev površina kromatografskega vrha pri 9,3 min [mAU]	I. A/A ₀	II. A/A ₀	povprečje A/A ₀	st. odmik
5714	5623	1	1	1	0
3915	4102	0,69	0,73	0,71	0,03
3210	3481	0,56	0,62	0,59	0,04
/	2876	/	0,51	0,51	0
1746	2385	0,31	0,42	0,37	0,08
1299	1791	0,23	0,32	0,28	0,06
878	1271	0,15	0,23	0,19	0,06
RAZMERJE 1 : 2 : 40					
I. ponovitev površina kromatografskega vrha pri 9,2 min [mAU]	II. ponovitev površina kromatografskega vrha pri 9,2 min [mAU]	I. A/A ₀	II. A/A ₀	povprečje A/A ₀	st. odmik
6198	5041	1	1	1	0
4041	3044	0,65	0,6	0,63	0,04
3079	2039	0,5	0,4	0,45	0,07
2134	1460	0,34	0,29	0,32	0,04
1385	812	0,22	0,16	0,19	0,04
645	301	0,1	0,06	0,08	0,03
211	69	0,03	0,01	0,02	0,01
RAZMERJE 1 : 4 : 80					
I. ponovitev površina kromatografskega vrha pri 9,2 min [mAU]	II. ponovitev površina kromatografskega vrha pri 9,2 min [mAU]	I. A/A ₀	II. A/A ₀	povprečje A/A ₀	st. odmik
8061	2382	1	1	1	0
2612	1210	0,32	0,51	0,42	0,13
1468	653	0,18	0,27	0,23	0,06
574	270	0,07	0,11	0,09	0,03
142	0	0,02	0	0,01	0,01
13	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0

Preglednica B: Površine kromatografskih vrhov, merjene na 10 minut pri treh različnih razmerjih 1 : 1 : 20, 1 : 2 : 40, 1 : 4 : 80 za vzorce s foto-Fentonovo oksidacijo in za vzorce brez Fentonovih reagentov s kisikom, UVA in klorovodikovo kislino

razmerje 1 : 1 : 20 površina krom. vrha pri 9,1 min [mAU]	razmerje 1 : 2 : 40 površina krom. vrha pri 9,2 min [mAU]	razmerje 1 : 4 : 80 površina krom. vrha pri 9,1 min [mAU]	acet.+UVA+ HCl+O ₂ površina krom. vrha pri 9,1 min [mAU]	1 : 1 : 20 A/A ₀	1 : 2 : 40 A/A ₀	1 : 4 : 80 A/A ₀	acet. +UVA+ HCl+O ₂ A/A ₀
10700	10800	10800	10783	1	1	1	1
0	0	0	9932	0	0	0	0,92
0	0	0	9227	0	0	0	0,86
0	0	0	8303	0	0	0	0,77
0	0	0	7236	0	0	0	0,67
0	0	0	6045	0	0	0	0,56
0	0	0	4812	0	0	0	0,45

Preglednica C: Površine kromatografskih vrhov, merjene na 2 minuti za vzorce brez kisline, s kislino in obsevanjem z UVA svetlobo ter prepihanjem z argonom

čas [min]	površina krom. vrha pri 9,3 min brez HCl [mAU]	A/A ₀	površina krom. vrha pri 9,3 min s HCl [mAU]	A/A ₀
0	11000	1	6275	1
2	11000	1	3960	0,63
4	10900	0,99	3802	0,61
6	10900	0,99	3686	0,59
8	10900	0,99	3666	0,58
10	10900	0,99	3486	0,56

Preglednica D: Površine kromatografskih vrhov, merjene na 2 minuti za vzorce s foto-Fentonovo oksidacijo in razmerjem 1 : 1 : 20 ter prepihanjem z argonom

čas [min]	I. ponovitev površina krom. vrha pri 9,3 min [mAU]	II. ponovitev površina krom. vrha pri 9,3 min [mAU]	I. [A/A ₀]	II. [A/A ₀]	povprečje	st. odmik
0	4924	3793	1	1	1	0
2	1774	1350	0,36	0,36	0,36	0
4	683	322	0,14	0,08	0,11	0,04
6	192	0	0,01	0	0,01	0,01
8	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0

Preglednica E: Koncentracije ogljika po Fentonovi oksidaciji pri razmerju 1 : 1 : 20, 1 : 2 : 40 in 1 : 4 : 80

RAZMERJE 1 : 1 : 20						
čas [min]	I. ponovitev koncentracija ogljika [mg/L]	II. ponovitev koncentracija ogljika [mg/L]	I. C/C ₀	II. C/C ₀	povprečje	st. odmik
0	17,68	17,65	1	1	1	0
10	17,29	17,12	0,98	0,97	0,98	0,01
20	17,74	17,63	1	1	1	0
30	17,21	17,41	0,97	0,99	0,98	0,01
40	16,89	17,8	0,95	1,01	0,98	0,04
50	18,09	17,55	1,02	0,99	1,01	0,02
60	24,87	15,75	1,43	0,89	1,16	0,38
RAZMERJE 1 : 2 : 40						
čas [min]	I. ponovitev koncentracija ogljika [mg/L]	II. ponovitev koncentracija ogljika [mg/L]	I. C/C ₀	II. C/C ₀	povprečje	st. odmik
0	17,41	17,71	1	1	1	0
10	16,28	16,28	0,94	0,92	0,93	0,01
20	16,68	16,46	0,96	0,93	0,95	0,02
30	16,97	18,53	0,97	1	0,99	0,02
40	16,47	16,4	0,95	0,93	0,94	0,01
50	/	20,22	/	1,14	1,14	/
60	18,32	17,35	1,05	0,98	1,02	0,05
RAZMERJE 1 : 4 : 80						
čas [min]	I. ponovitev koncentracija ogljika [mg/L]	II. ponovitev koncentracija ogljika [mg/L]	I. C/C ₀	II. C/C ₀	povprečje	st. odmik
0	17,99	19,43	1	1	1	0
10	16,26	18,8	0,9	0,97	0,94	0,05
20	16,38	17,46	0,91	0,9	0,91	0,01
30	15,54	17,06	0,86	0,88	0,87	0,01
40	15,38	16,03	0,85	0,83	0,84	0,01
50	16,54	16,19	0,92	0,83	0,88	0,06
60	16,51	14,95	0,92	0,77	0,85	0,11

Preglednica F: Koncentracije ogljika po foto-Fentonovi oksidaciji pri razmerju 1 : 1 : 20 in 1 : 4 : 80 ter v primeru acetamiprid + HCl + UVA + O₂

čas [min]	konc. ogljika [mg/L] razmerje 1 : 1 : 20	konc. ogljika [mg/L] razmerje 1 : 4 : 80	acet.+ HCl + UVA + O ₂	C/C ₀ 1 : 1 : 20	C/C ₀ 1 : 4 : 80	C/C ₀ acet.+HCl +UVA + O ₂
0	16,72	16,6	16,35	1	1	1
10	12,43	13,25	16,11	0,74	0,8	0,99
20	9,73	9,12	16,47	0,58	0,55	1,01
30	8,85	7,92	16,24	0,53	0,48	0,99
40	8,63	8,07	16,29	0,52	0,49	1
50	2,8	8,54	16,44	0,17	0,51	1
60	9,86	7,97	16,41	0,59	0,48	1

Preglednica G: Koncentracije ogljika po foto-Fentonovi oksidaciji pri razmerju 1 : 2 : 40

RAZMERJE 1 : 2: 40						
čas [min]	I. ponovitev koncentracija ogljika [mg/L]	II. ponovitev koncentracija ogljika [mg/L]	I. C/C ₀	II. C/C ₀	povprečje	st. odklik
0	16,63	16,44	1	1	1	0
10	9,82	10,66	0,59	0,65	0,62	0,04
20	8,5	9,7	0,51	0,59	0,55	0,06
30	7,06	8,75	0,43	0,53	0,48	0,07
40	6,38	7,34	0,38	0,45	0,42	0,05
50	6,27	7,32	0,37	0,44	0,41	0,05
60	5,21	4,14	0,31	0,25	0,28	0,04

Preglednica H: Koncentracije ogljika acetamiprida po izpostavitvi vzorcev foto-Fentonovi oksidaciji pri razmerju 1 : 1 : 20 in argonom

RAZMERJE 1 : 1 : 20						
čas [min]	I. ponovitev koncentracija ogljika [mg/L]	II. ponovitev koncentracija ogljika [mg/L]	I. C/C ₀	II. C/C ₀	povprečje	st. odklik
0	16,6	16,6	1	1	1	0
2	16,95	16,52	1,02	0,99	1	0,02
4	15,55	15,55	0,94	0,94	0,94	0
6	15,71	14,78	0,95	0,89	0,92	0,04
8	14,98	14,26	0,9	0,86	0,88	0,03
10	18,53	18,08	1,12	1,09	1,11	0,02