



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

PESTITSIIDI METASAKLOOR SONOLÜÜTILINE
LAGUNDAMINE VEES: LAHUSTUNUD HAPNIKU JA
RAUASETTE ROLL PROTSESSI INTENSIIVISTAMISEL

SONOLYTIC DEGRADATION OF PESTICIDE METAZACHLOR IN WATER: THE
ROLE OF DISSOLVED OXYGEN AND FERRIC SLUDGE IN THE PROCESS
INTENSIFICATION

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Anett Esnar

Üliõpilaskood: 162968KAKM

Juhendajad: teadur Juri Bolobajev

Kaasjuhendaja: vanemteadur Anna Goi

Tallinn, 2018.a.

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt. Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

“.....” 2018

Autor: / allkiri /

Töö vastab bakalaureusetöö/magistritööle esitatud nõuetele

“.....” 2018

Juhendaja: / allkiri /

Kaitsmisele lubatud

“.....”2018

Kaitsmiskomisjoni esimees / nimi ja allkiri

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Anett Esnar

Õppekava, peeriala: keemia- ja keskkonnakaitsetehnoloogia

Juhendaja: teadur Juri Bolobajev, 620 4341

Kaasjuhendaja: vanemteadur Anna Goi, 620 4341

Lõputöö teema:

eesti keeles: *Pestitsiidi metasakloor sonolüütiline lagundamine vees: lahustunud hapniku ja rauasette roll protsessi intensiivistamisel*

inglise keeles: *Sonolytic degradation of pesticide metazachlor in water: the role of dissolved oxygen and ferric sludge in the process intensification*

Lõputöö põhieesmärgid:

1. metasakloori sonolüütiline lagundamine
2. sonolüüsi intensiivistamine hapnikuga küllastades ja lahustumatu rauasette juuresolekul
3. laguproduktide uurimine

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Kirjanduslik ülevaade mikrosaasteainetest ja erinevates süvaoksüdatsioonprotsessidest sh sonolüüs	november 2017
2.	Eksperimentaalne osa	jaanuar 2018
3.	Materjalid ja meetodid Tulemuste arutelu ja järeldused	märts 2018

Töö keel: eesti keel Lõputöö esitamise tähtaeg: ".....".....201....a

Üliõpilane: "....."201....a

/allkiri/

Juhendaja: "....."201....a

/allkiri/

Sisukord

EESSÕNA.....	5
LÜHENDITE LOETELU.....	6
SISSEJUHATUS	7
1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE	8
1.2 Mikrosaasteained	8
1.2 Herbitsiidid kui mikrosaasteained.....	9
1.3 Metasakloor – mõju keskkonnale ja elusorganismidele	11
1.4 Metasakloori kasutamine ning levik Eestis ja Euroopa Liidus.....	13
1.5 Süvaoksüdatsiooniprotsessid mikrosaasteainete ärastamiseks reoveest	16
1.5.1 Osoonimise kasutamine mikrosaasteainete lagundamiseks	16
1.5.2 Fentoni kasutamine mikrosaasteainete lagundamiseks	17
1.5.3 Ultraheli ehk sonolüüsi kasutamine süvaoksüdatsiooniprotsessis	18
2 MATERJALID JA MEETODID	25
2.1 Kasutatud reagentid	25
2.2 Katse seadistamine ja töötingimused	25
2.3 Analüütilised meetodid.....	27
3. Tulemused ja arutelu.....	29
3.1 Metasakloori sonolüüs tavatingimustel.....	29
3.2 Metasakloori sonolüüs hapnikuga ja hapnikuta	30
3.3 Metasakloori sonolüüs lauhustamatu rauaallikatega ning Fentoni reaktsiooni olemasolu ..	33
3.4 Metasakloori laguproduktide uurimine	35
Kokkuvõte.....	40
Summary	42
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU	44

EESSÕNA

Käesolev töö on teostatud Tallinna Tehnikaülikooli Inseneriteaduskonna Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituudis.

Eelkõige soovid tänada oma lõputöö juhendajat teadur Juri Bolobajevit, kes oli abiks laboratoorsete katsete teostamisel kui ka diplomitöö kirjutamise ajal. Samuti olen tänulik kaasjuhendajale vanemteadur Anna Goile, kes diplomitöö valmimiseks nõu andis.

Lisaks avaldada tänu PhD Maarja Kasele, kes oli abiks laboratoorsete katsete läbiviimisel.

Tallinn, mai 2018

Anett Esnar

LÜHENDITE LOETELU

°C	<i>Celsiuse kraadi</i>
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>
DT50	Lagunemise aeg päevades
FAO	<i>Food and Agriculture Organisation of the United Nations</i>
GC-MS	Gaasgrimotograaf-massspetomeeter
ha	Hektar
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
K _{ow}	vesi-oktanool jaotustegur
LC ₅₀	Minimaalne surmav doos (inglise keels <i>Lethal concentration</i>)
LD ₅₀	Keskmine surmav annus (inglise keeles <i>median lethal doose</i>)
MCPA	<i>methyl-4-chlorophenoxyacetic acid</i> ehk 2-metüül-4-klorofenoksüädikhape
Met.C	Metasakloor
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NTA	Nitraaditundlik ala
OH·	hüdrosüülradikaal
SOP	Süvaoksüdatsioonprotsess
US	Ultraheli (inglise keeles <i>ultrasound</i>)
UV	Ultraviolet (inglise keeles <i>ultraviolet</i>)

SISSEJUHATUS

Viimaste kümnendite jooksul on keskkonnaküsimuste lahendamisel keskendutud mikrosaasteainete lagundamisele vesikeskkonnas. Keeruka keskkonnariski hindamise protsessi käigus väärivad tähelepanu mitmed kemikaalide grupid. Näiteks, mis hõlmab inimestele ja loomadele mõeldud ravimeid ning isiklikes hügieeni- ja kosmeetikatoodetes kasutatavaid koostisosi, kuna nende näol on samuti tegu potentsiaalsete keskkonda saastavate ainetega. Samuti ka pestitsiidid ning nende metaboliidid võivad sattuda vesikeskkonda, kuna nende madal biolagunevus või isegi kõrge toksilisus aktiivmuda suhtes põhjustab kaasaegsetes reoveepuhastitespuudulikku biooksüdatsiooni. Mitmetes keskkonnaseisretes on näha, et vesikeskkonda sattunud pestitsiidide kontsentratsioon on märkimisväärne. Antud töös uuritud metasakloori jääke on leitud näiteks Pärnu jõest.

Täiustatud oksüdatsiooniprotsessid (SOP) on tõendanud enda võimekust orgaaniliste saasteainete, sealhulgas metasakloori, mitteselektiivsel lagundamisel läbi väga aktiivselt reageerivate oksüdatiivsete osakeste tekke. Sellistest osakestest peetakse enimlevinuks tugevaks oksüdeerijaks hüdroksüülradikaali ($\text{HO}\bullet$, $E_0 = 2,73 \text{ V}$, mis tekib erinevate SOP-ide tulemusel. $\text{HO}\bullet$ on väga tõhus erinevate orgaaniliste saasteainete, sealhulgas erinevate pestitsiidide vastu. Reaktsiooni käigus tekkiva $\text{HO}\bullet$ koguse suurendamisel kasutatakse üldiselt kuumust, rõhku, valgust või katalüsaatoreid.

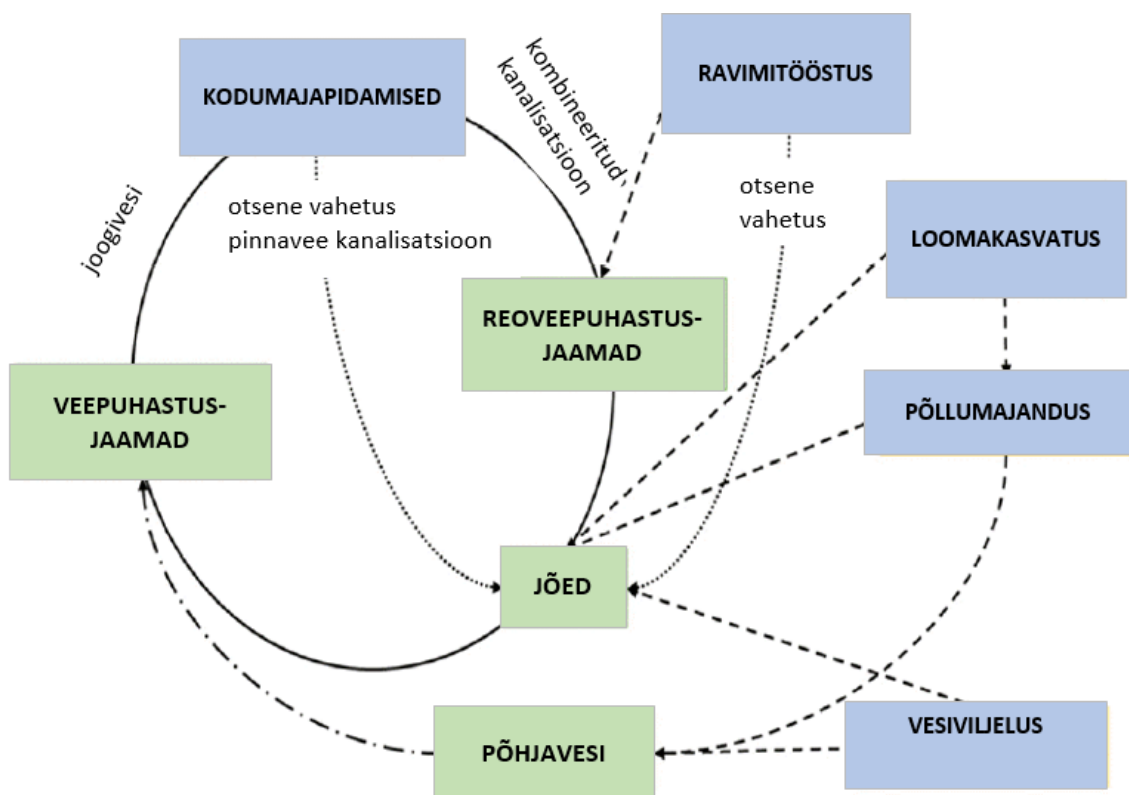
Viimastel aastatel on $\text{HO}\bullet$ tootmisel hakatud alternatiivse allikana kaaluma ultrahelivibratsioonide poole tekitatud mehaanilist energiat. Võimsa, madalal sagedusel ultraheli kasutamisel tekib vedelikufaasis kokkusurumistsüklite ja harvemate laienemistsüklite jada, mille käigus tekivad kavitatsioonimullid. Kokkulangevas kavitatsioonimullis esinevates ekstreemtingimustes moodustuvad H_2O ja O_2 homolüütilise lõhustumise tagajärjel $\text{HO}\bullet$ ja hüdroksüperoksüüli (HO_2) radikaalid.

Käesoleva teadusuuringu eesmärgiks oli uurida võimalusi sonolüüsi efektiivsuse tõstmist saasteaine metasakloori lagundamiseks. Sonolüüsi efektiivistamiseks kasutati lahustumatut rauasetet ning küllastati metasakloori lahust hapnikuga. Samuti on vaatluse all metasakloori sonolüütilisel töötlemisel laguproduktide identifitseerimine.

1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.2 Mikrosaasteained

Viimastel aastakümnetel on mikrosaasteainete levik keskkonnas muutunud suureks probleemiks. Peamiselt satuvad mikrosaasteained keskkonda inimtegevuse mõjul. Mikrosaasteaineteks on ravimijäägid, hügieenitooted, steroidhormoonid, tööstuskemikaalid, pestitsiidid ja pindaktiivsed ained (Luo jt., 2014). Sageli on kontsentratsioonid väga madalad – $\mu\text{g/L}$ või kuni alla ng/L (Moon-Kyung ja Kyung-Duk 2016). Mistõttu on neid raske analüüsides kindlaks teha ja seega on nad ka suureks probleemiks reovee töötlemise protsessides. Praegused reoveepuhastusjaamad puudub tehniline võimekus mikrosaasteained eemaldada ning samuti ei seirata paljusid mikrosaasteained. Selle tulemusel satuvad paljud mikrosaasteained töödeldud reoveega veekeskonda, avaldades kahjuliku mõju mikroorganismidele (Luo jt., 2014). Umbes viiendikul maailma rahvastikust puudub juurdepääs puhtale veele. Kuigi enamik ühenditest, mis vees leidub, on sageli väikestes kontsentratsioonides, aga siiski võib esineda negatiivne mõju inimese tervisele kui keskkonnale. Joonis 1.1 kirjeldab peamisi mikrosaasteainete allikaid ning nende levikut keskkonnas. Palju räägitakse ravimijääkide sattumisest vesikeskkonda (Moon-Kyung ja Kyung-Duk 2016), aga väga suur keskkonnaoht seisneb ka põllumajanduslike väetiste ja taimekaitsevahendite kasutamises (Schwarzenbach jt., 2006).



Joonis 1.1 Mikrosaasteainete levik keskkonnas (Moon-Kyung ja Kyung-Duk 2016).

Mitmete põllumajandustegevusest pärinevate prioriteetsete ohtlike ainete allikaanalüüse on tehtud ka Eestis ning Eesti Keskkonnauuringute Keskus on koostanud mitmeid aruandeid, et välja selgitada, milliseid saasteaineid keskkonnas leidub ning mis on nende reostusallikad. Ühe uuringuna on vaatluse alla võetud ka Pärnu jõgi koos lisajõgedega. Selles uuringus leiti ka metasakloori jääke, mistõttu antud saasteaine ka antud töös vaatluse alla võetud. Näiteks on metasakloori jääke leiti Pöögle oja alamjooksult ning Abja-Paluoja silla proovivõtukoost, kus analüüsiväärtusteks olid 0,6 ng/l (Nurk jt., 2015).

1.2 Herbitsiidid kui mikrosasteained

Herbitsiidide ja pestitsiidide kasutamine on mõeldud kahjurite mõju vähendamiseks, et põllumajanduslike kultuuride kasvatamine oleks majanduslikult efektiivsem ning nende mõju on selektiivne. Keskkonnale on kõige mürgisemad insektitsiidid, millele järgnevad fungitsiidid ja herbitsiidid. Kuid on olemas teatud herbitsiidid, mis võivad olla väga mürgised ja palju ohtlikumad kui insektitsiidid. Neid saab identifitseerida lahustuvuse alusel. Kui ühendid on vees lahustuvad, siis võivad on sihtpiirkonnast väga kergesti sattuda pinnavette või isegi põhjavette. Kui ühendid on hüdrofoobsed ehk rasvlahustuvad, siis suure tõenäosusega akumulatsioonid putukate, kalade ja muude loomade organismi rasvkoes.

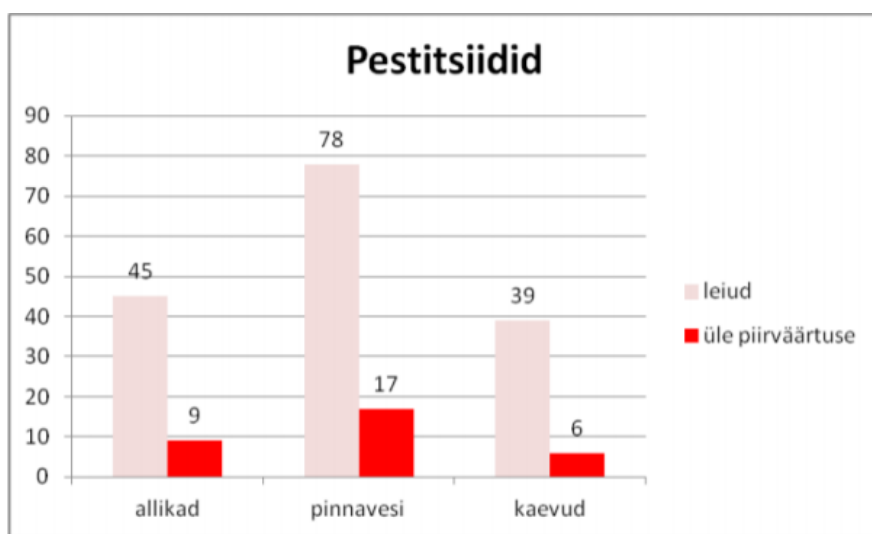
Pestitsiidide ökoloogilise mõju hindamisel tuleb arvestada oluliste probleemidega. Paljud liigid ja protsessid vahelduvad, nii et pestitsiidide toksiliste mõjude hindamine ökosüsteemile on keeruline (Rashid jt., 2010).

Metasakloor on kasutusel herbitsiidides, mis inhibeerib taimede kasvu, eriti rapsikultuuris, inhibeerides pikka ahelaga rasvhapete sünteesi. Vette sattudes on see aga vesikeskkonnaspetsiifiliseks saasteaineks (Rebane jt., 2017). Metasakloor võib väga kergesti sattuda vesikeskkonda. Peamiselt toimub levik keskkonnas vee pindmise äravooluga, kui metasakloori sisaldavat herbitsiidi on pihustatud mullale ning samuti põldude pritsimisel õhutriivina. (Mohr jt., 2007).

Metasakloori poolestusaeg sõltub keskkonnast, kus ta viibib. Poolestusajaks on ca 4 kuni 96 päeva. On teada, et metasakloori lagunemine on savises pinnases aeglasem. Samuti sõltub tema stabiilsus temperatuurist ehk mida kõrgem temperatuur seda kiirem lagunemine toimub (Rebane jt., 2017). Antud nähtust saab põhjendada Arheeniuse võrrandiga, kus reaktsiooni protsessi kineetilise

konstant kasvab eksponentsiaalselt temperatuuri tõusuga. Ehk kasvab nende molekulide hulk, mille energia ületab aktivatsioonienergiat ning seega kiireneb reaktsioon (Palm ja Past, 1974).

Aastal 2018 avaldatud uuring Eesti Keskkonnauuringute Keskuse poolt näitas, et pinnaveest ning kaevudest võetud proovidest on leitud väga palju taimekaitsevahendite jääke. Keskkonnaministeriumi määruses on kehtestatud piirväärtused pinnavees olevate taimekaitsevahendite jääkidele. Metasakloori aasta keskmiseks keskkonna kvaliteedi piirväärtuseks maismaa pinnavees on 0,1 µg/l. Joonisel 1.2 on välja toodud pestitsiidide leiud ning nende piirväärtused (2016. ja 2017. aastal võetud proovidest) erinevates uuringupunkti tüüpides.



Joonis 1.2. Taimekaitsevahendite jääkide leiud proovides uuringupunkti tüübi kaupa

Kõige enam on pestitsiidi jääke leitud pinnaveest, kus esines 78 leidu, millest 17 olid üle piirnormi. Kõik taimekaitsevahendite leidu sh metasakloori (Nitraaditundliku ala (NTA) seires 2015-2017) on välja toodud tabelis 1.1 (Leisik ja Rebane, 2018).

Tabel 1.1 Pestitsiidide jääkide leiud NTA seires 2015-2017 (kokku 111 proovi)

Taimekaitsevahendi jääk	Leitud proovide arv	Üle piiväärtuse
Kloridasoon-desfenüül	67	29
AMPA	14	8
Glüfosaat	6	1
MCPA	1	0
Metasakloor	4	1

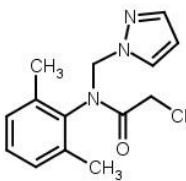
Tabel 1.1 järg

Taimekaitsevahendi jääk	Leitud proovide arv	Üle piiväärtuse
Tritosulfuroon	12	0
Tebukonasool	4	0
2,4-D 2-EHE	5	3
Bentasoon	3	0
Boskaliid 5 0	5	0
Dimetakloor	2	0
Dikloroprop-P	1	1
Napropamiid	1	0
Klotianidiin	1	0
Tiametoksaam	1	0
Dimeteenamiid-P	1	1
Mepikvaat kloriid	1	0
1,2,4-Triklorobenseen	1	0
Epoksikonasool	1	0
Mireks	1	0
p,p'-DDD	1	0
Tp,p'-DDE	1	0

1.3 Metasakloor – mõju keskkonnale ja elusorganismidele

Taimekaitsevahendite mürgisuse ja kahjulikkuse hindamiseks on Hertfordshire Ülikoolis poolt koostatud andmebaas *Pesticide Properties Database (The PPDB)*. Metasakloori füüsikalise-keemilised andmed on välja toodud tabelis 1.2.

Tabel 1.2 Metasakloori füüsikalise-keemilised omadused.

Parameeter	Väärtus
CAS NUMER ¹	67129-08-2
IUPAC nimi ¹	2-chloro-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-pyrazol-1-ylmethyl-acetamide
Molekulvalem ¹	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O
Struktuurvalem ¹	
log K _{ow} ⁴	2,5

¹–[ECHA], ²– (Chemical Book), ³–PPDB, ⁴– (FAO, 2017)

Tabeli 1.2 järg

Parameeter	Väärtus
Tihedus (g/cm ³) ²	1,19 g/cm ³
Molekulmass (g/mol) ²	277,75
Välimus ²	Valge pulber
Lahustuvus vees 20°C (mg/l) ³	450
Arurõhk Pa 20°C juures ⁴	0,9×10 ⁻⁴

¹–(ECHA), ²– (Chemical Book), ³–PPDB, ⁴– (FAO, 2017)

Herbitsiididid on oma omadustelt üldjuhul halva vesilahustuvusega, hea rasvlahustuvusega ning seetõttu nende püsivus tingib kuhjumise nii elusorganismidesse ning on oht sattuda toiduahelatesse. Samuti paljudel herbitsiididel toksiline mõju inimorganismile (Statistikaamet, 2018). Uuringud on näidanud, et kui metasakloori kontsentratsioon on suurem kui 5 mg/l, siis on näha selget mõju ökosüsteemile. Tehtud katsetes uuriti metasakloori mõju erinevates kontsentratsioonides: 5, 20, 80, 200 ja 500 µl/L ning jälgiti, milline on mõju 140 päeva jooksul. Tulemused näitasid, et metasakloor mõjutab tugevalt mesokosmi kogugondi, kui kontsentratsioon oli suurem kui 5 mg/l. Mesoskosmiks nimetatakse piiratud ala, mis ei pea olema tingimata suletud süsteem, mille eesmärk on keskkonnas läbi viia uuringuid, et hinnata ökosüsteemis toimuvat. Katsete tulemused erinevate kontsentratsioonidega on välja toodud tabelis 1.3. Metasakloori lagunemise (DT50) aeg oli vahemikus 27,0 kuni 44,2 päeva ojades puhul ning tiikides 38,3 kuni 47,9 päeva jooksul. R² on määramiskoeffitsient (Mohr jt., 2008).

Tabel 1.3 lagunemine ojades ja tiikides erinevate kontsentratsioonide korral (Mohr jt., 2008)

Nominaal kontsentratsioon, µg/l	ojad		tiigid	
	R ²	DT50(päeva)	R ²	DT50(päeva)
500	0.990	44.2	0.975	47.9
200	0.987	36.1	0.990	39.3
80	0.981	34.6	0.970	37.4
20	0.974	32.5	0.696	43.9
5	0.961	27	0.977	39.3

Samuti oli näha otsene negatiivne mõju mitmetele vetikaliikidele nagu klorofüütidele, diatomeedidele ja krüptofüütidele. Makrofüütide ehk suurtaimede vähendamise tõttu muutus ka zooplanktonite elupaikade struktuur (Mohr jt., 2008). Suurtaimed on veekogudele väga olulised. Suurtaimede kogumikud on elupaigaks paljudele veeloomadele (Mäemets, 2018). Seega

metasakloori aeglane lagunemine (DT 50) põhjustab makrofüütide ja klorofüütide vähenemist, põhjustades pikaajalist mõju ökosüsteemile.

Imetajate toksikoloogilises metasaklooriga kokkupuutel sõltub kokkupuuteajast ning kogusest. Sissehingamisel ning kokkupuutel nahaga on toksilised näitajad vastavalt $LD_{50} > 2000$ mg/kg and $LC_{50} > 34.5$ mg/l (EFSA, 2008).

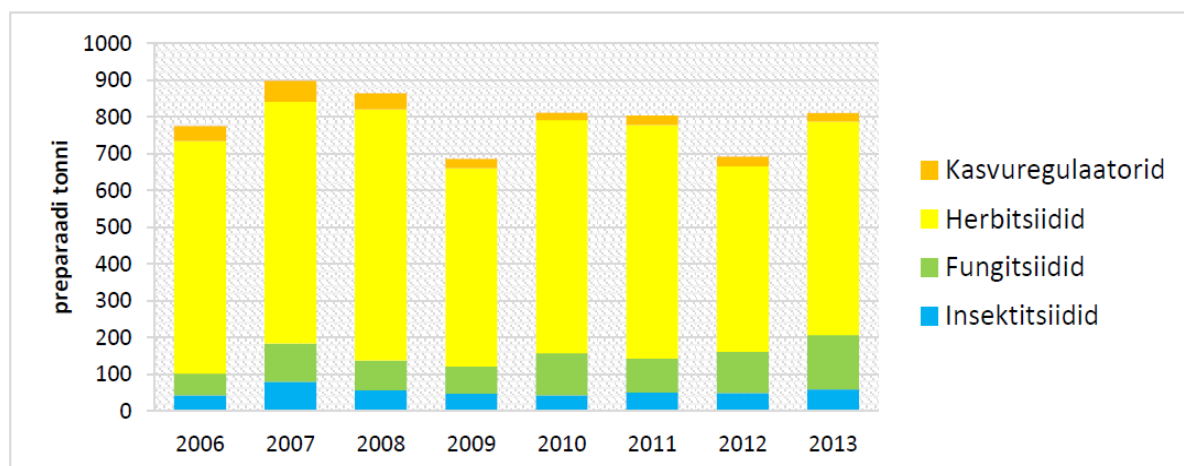
Tabelis 1.4 on välja toodud metasakloori sisaldavate taimekaitsevahendite toksilisus veeorganismidele ning mesilastele. Näiteks turul olevate preparaate Oscar 500 SC ja Sultan 500 SC on kahjulikud veeorganismidele ning võivad põhjustada pikkajalist vesikeskkonda kahjustavat toimet. Samuti on preparaat Golden Metaz 500 SC väga mürgine veeorganismidele (MES nõuandeteenistus, 2016).

Tabel 1.4 Herbitsiidide toimeainete toksilisus veeorganismidele ja mesilastele (MES nõuandeteenistus, 2016)

Preparaat	LC50 vetikad (mg ai/L)	LC50 vesikirbud (mg ai/L)	LC50 kalad (mg ai/L)	LD50 mesilased (µg ai/mesilase kohta)
Butisan 400 SC	1,63	22,3	9,45281124	132,4
Golden Metaz 500 SC	1,63	22,3	9,45281124	132,4
Oscar 500 SC	1,63	22,3	9,45281124	132,4
Sultan 500 SC	1,63	22,3	9,45281124	132,4

1.4 Metasakloori kasutamine ning levik Eestis ja Euroopa Liidus

Euroopa Liidu määrusele vastavalt on metasakloori kasutusvaldkonnaks määratud herbitsiidina ning selle aine eesmärk on umbrohu tõrje rüpsi ja rapsi põldudel. Eestis on müügil 13 erinevat taimekaitsevahendit, mis koostises leidub metasakloori. Metasakloori sisaldavat taimekaitsevahendit on lubatud kasutada 1 kg/ha kohta ning seda võib kasutada samal maa-alal kolm aastat. Taimekaitsevahendite kasutamine on aastate jooksul aina kasvanud. Joonis 1.3 illustreerib taimekaitsevahendite kasutamist Eestis. Valdavalt kasutatakse kõige enam just herbitsiide.



Joonis 1.3 Taimekaitsevahendite kasutamine põllumajanduslikes majapidamistes (Rebane jt., 2017)

Suurema osa kasutusest moodustab toimeaine glüfosaat, mida 2012.a müüdi Eestis 292 tonni. Sellele järgnesid MCPA (64 tonni) ja metasakloor (27 tonni) (Rebane jt., 2017). Tabelis 1.5 on välja toodud aastatel 2011 kuni 2016 turustatud ja põllumajandusmaal kasutatud metasakloori kogused.

Tabel 1.5 Turustatud ja põllumajandusmaal kasutatud metasakloori toimeaine kogus kg/aastas (Statistikaamet)

Aasta	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Turustatud toimeaine (metasakloor)	19 833	26 508	36 188	34 346	25 543	31 514
Põllumajandusmaal kasutatud kogus (kultuurid kokku)	–	–	26 584	25 493	17 510	...

- andmete kogumise meetod muutus aastal 2013

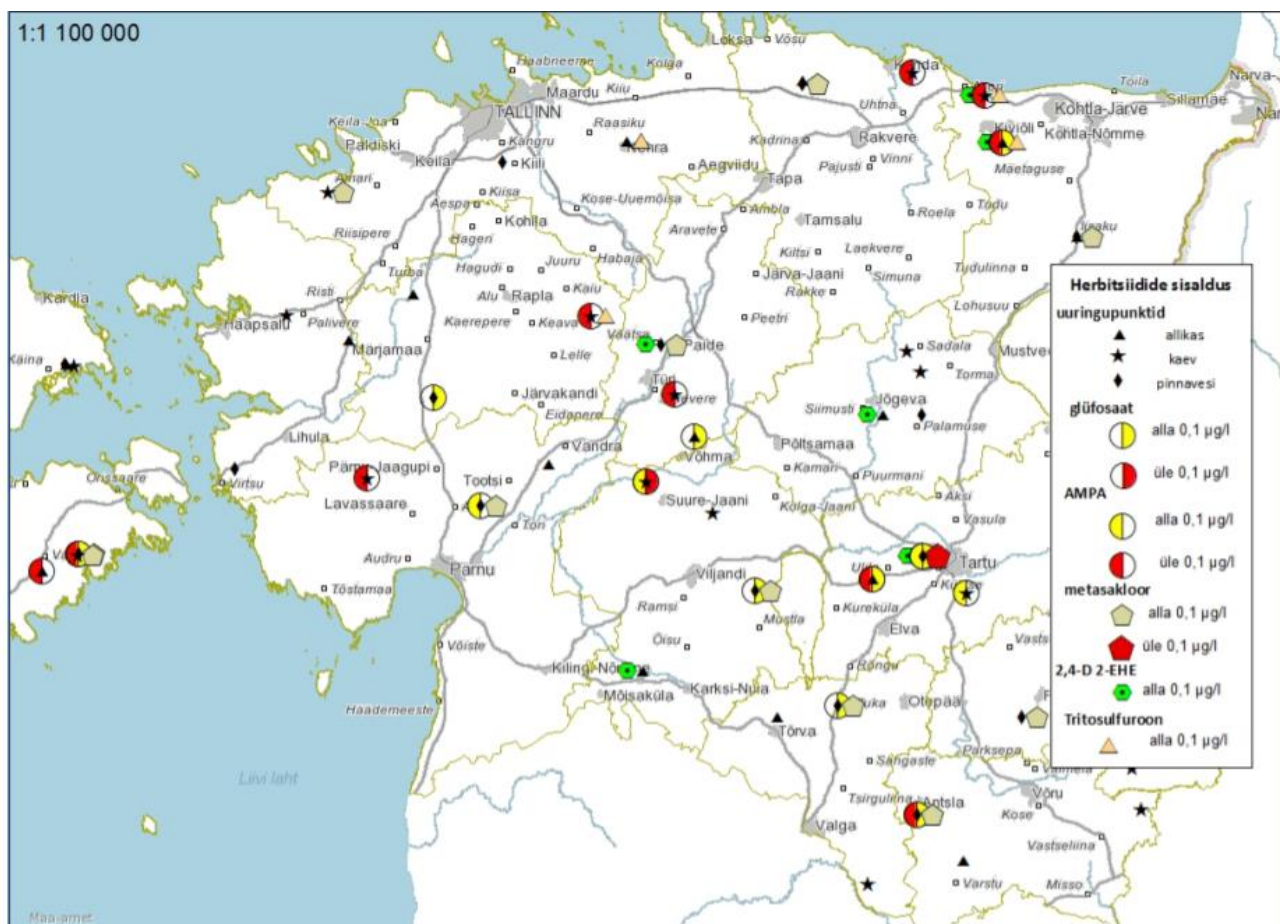
... andmed ei ole valmis

Mitmed uuringud on tuvastanud, et Eestis enamkasutatavate taimekaitsevahendite jääke siiski vesikeskkonnas leidub. Keskkonnaministeriumi poolt tellitud uuring, mille eesmärk oli taimekaitsevahendite jääkide sisalduse ja dünaamika uuring Eesti pinna- ja põhjavees. Tabelis 1.6 on välja toodud, milline kvaliteedinõue peab vastama põhjaveele.

Tabel 1.6 Põhjavee saasteainete piirväärtused.

Saasteaine	kvaliteedinõue
Nitraadid	50 mg/l
Pestitsiidide toimeained, sh. nende asjakohased metaboliidid, lagunemis- ja reaktsioonisaadused	0,1 µg/l 0,5 µg/l (sum.)

Metasakloori jääke antud uuringus leiti 15 korral ning seega asub see neljandal kohal teiste taimekaitsevahendite leidude seas. Leitud sisaldused olid enamjaolt vähem kui 0,02 µg/l, kuid ühes Tartumaal leitud proovis oli metasakloori sisalduseks 0,118 µg/l, mis on üle lubatud piirväärtuse. Vaatluse all oli 12 pinnavee uuringupunkti, millest 9-st leiti metasakloori jääke. Näiteks olid vaatluse all kaevud (puur- ja salvkaevud) ning kahes puurkaevust ning ühest salvkaevust sai metasakloorianalüüs positiivse vastuse. Joonisel 1.4 on näha metasakloori uuringupunktid (Leisik ja Rebane, 2018).



Joonis 1.4 Herbitsiidide leiud Eestis (sh metasakloor) (Leisik ja Rebane, 2018)

1.5 Süvaoksüdatsiooniprotsessid mikrosasteainete ärastamiseks reoveest

Keskonnakaitsele pööratakse järjest enam tähelepanu ning veelgi enam keskendutakse reoveeheidete mõjule keskkonnas. Seetõttu on intensiivselt uuritud tavapäraste füüsikalise-keemilise ning bioloogilise veepuhastusmeetodite kõrval ka süvaoksüdatsiooniprotsesse (Dewil jt., 2017). Esimesed süvaoksüdatsiooniprotsessid võeti kasutusele juba 80ndatel joogivee töötlemisel ning hiljem laienes see reoveepuhastusele. SOP veepuhastuses määratleti kui oksüdeerimisprotsessi, mille käigus genereeritakse piisavas koguses hüdroksüülradikaale ($\text{OH}\cdot$). Keemilise oksüdatsiooni eesmärgiks on orgaaniliste saasteainete mineralisatsioon kuni süsinikdioksiidiks, veeks ja anorgaanilisteks ühenditeks või ohutumateks ning vähem toksilisteks ühenditeks (Deng ja Renzun, 2015). Hüdroksüülradikaal on üks kõige reaktsioonivõimelisemaid vabu radikaale ja üks tugevamaid oksüdeerijaid. Hüdroksüülradikaalid reageerivad orgaaniliste molekulidega väga kiiresti ning reaktsiooni kiiruskonstant on vahemikus 10^6 kuni $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ning neil on vähene selektiivsus (Kasprzyk-Hordern jt., 2003).

SOP-d jagunevad:

- 1) Homogeensed kiirguseta süsteemid: $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/OH^- , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton'i reagent)
- 2) Homogeensed kiirgusega süsteemid : O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, foto-Fenton, elektronkiir, ultraheli, vaakum-UV
- 3) Heterogeensed kiirgusega süsteemid: $\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$
- 4) Heterogeensed kiirguseta süsteemid: elektro-Fenton

Need on SOP-d, mida kasutatakse nii joogivee kui ka reovee töötlemiseks (Kasprzyk-Hordern jt., 2003).

1.5.1 Osoonimise kasutamine mikrosasteainete lagundamiseks

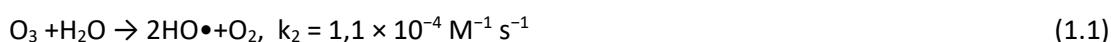
Osoon (O_3) on väga tugev oksüdeerija ning tema redokspotentsiaal on 2,07 V (Deng ja Renzun, 2015). Osoonimist kasutatakse veetöötluses erinevatel eesmärkidel nagu näiteks desinfitseerimine, vetikate vähendamine, vee maitse, lõhna ja värvi parandamine, anorgaaniliste saasteainete oksüdatsioon (raud, mangaan), orgaaniliste mikrosasteainete oksüdeerimine. Sõltuvalt mikrosasteainete molekulaarsest struktuurist ja keemilistest omadustest ei pruugi osoonimine alati mikrosasteained täielikult lagundada. Küll aga aitab osoonimine mikrosasteainete bioloogilist lagundamist suurendada (Kasprzyk-Hordern jt., 2003).

Osoon võib vesilahuses reageerida kahel viisil: kas otsene reaktsioon molekulaarse osooniga või kaudse reaktsioonina radikaali kaudu, mis on tekkinud osooni lagunemisel ühenditeks. Vabal hüdroksüülradikaalil ($\text{OH}\cdot$) on redokspotentsiaaliks 2,80 V, mis tähendab, et see on oluliselt

võimsam oksüreedija kui molekulaarne osoon. OH⁻ käitumine on aga mitteselektiivne. Hüdroksüülradikaalid ründavad orgaanilisi saasteaineid läbi nelja peamise etapi: radikaalne liitumisreaktsioon, vesiniku eemaldamine, elektronide ülekanne ja radikaalne rekombinatsioon (Deng ja Renzun, 2015).

Madalatel pH väärtustel, kui pH < 3, domineerib molekulaarne mehhanism, pH vahemikus 3-10 esinevad mõlemad ja kui pH > 10, siis domineerib radikaalne mehhanism ning selle toimumisel saame rääkida SOP-st (Kasprzyk-Hordern jt., 2003).

Vees laguneb osoon viieastmelise ahelreaktsioonina:



Osoonimise protsessi parandamiseks on kasutusele võetud katalüütiline osoonimine. See tähendab, et osoonimise protsessi on lisatud katalüsaatoreid, mis suurendavad osoonimise efektiivsust. Katalüsaatoristeks võivad olla näiteks siirdemetallid või metallioksiidid. Katalüütiline osoonimine jaguneb homogeenseks ja heterogeenseks katalüütiliseks osoonimiseks.

Homogeenne katalüütiline osoonimine, kus osooni aktiveerib siirdemetall lahuses: Fe(II), Mn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Cu(II), Ag(I), Cr(III), Zn(II). Kasutatud siirdemetall ei määra ainult reaktsiooni kiirust vaid ka selektiivsust ning osooni tarbimist. Näiteks Fe (II), Mn (II), Ni (II) ja Co (II)-sulfaadi lisamine eemaldab oluliselt efektiivsemalt orgaanilise süsiniku (TOC) kui ainult osoonimine. Heterogeenne katalüütiline osoonimine toimub metallioksiidi või metalli abil, milleks on näiteks Al₂O₃, MnO₂, TiO₂. 3 (Kasprzyk-Hordern jt., 2003).

1.5.2 Fentoni kasutamine mikrosasteainete lagundamiseks

Fentoni reaktsiooni avastas Henry John Horstman Fenton 1894. aastal ning seetõttu kannab on protsess ka tema nime (Babuponnusami ja Muthukumar 2014). Seda meetodit kasutatakse näiteks tekstiilitööstuse reovee töötlustes, kus tekib väga palju reovett, mis sisaldab orgaanilisi ühendeid, detergente ja värvaineid. Fentoni töötlust kasutatakse sageli värvainete eemaldamiseks (Cetinkaya, jt. 2018). Samuti kasutatakse Fentoni protsessi näiteks pestitsiidide (Barbusiński ja Filipek, 2001)

kui ka farmaatsiatööstusest erinevate mikrosaasteainete lagundamiseks (Babuponnusami ja Muthukumar 2014).

Fentoni protsess mehhanismi esitlesid teadlased kui vesinikperoksiidi lagunemist, mille tagajärjel vabanevad reaktsioonivõimelised radikaalid. Hiljem avastati, et tegemist on peamiselt hüdroksüülradikaalidega. Fenton avastas, et H_2O_2 ja Fe^{2+} -soolade koostoimel on võimsad oksüdeerivad omadused. Fe (II) oksüdeeritakse Fe (III)-ks ja reaktsiooni tulemusel tekib hüdroksüülradikaal ja hüdroksiidioon. Seda kirjeldab reaktsioon 1.6 (Cetinkaya jt., 2018).



Protsessi efektiivsuse määrab reagentide kontsentratsioon ja keskkonna pH ning üldjuhul optimaalseks on pH 3 kuni 5. Teadaolevalt on Fentoni töötlus väga efektiivne erinevate tööstuslike reovee komponentide eemaldamiseks või biolagunemiseks muutmisel, sealhulgas aromaatsete ja alifaatsete ühendite puhul (Barbusiński ja Filipek, 2001).

Kasutusel on ka foto-Fentoni protsess, mille käigus kasutatakse ultravioletset valgust. Foto-Fentoni kasutusala on Fentoni töötlemisega üsna sarnane, aga UV-kiirguse kasutamine annab lisaenergiat hüdroksüülradikaali tekkele ning vesinikperoksiidi lagunemisele (Cetinkaya jt., 2018).

Fentoni prorotsessi eeliseks on, et seda saab läbi viia toatemperatuuril ning atmosfääri rõhul ning vajalikud reagentid raud ja H_2O_2 on majanduslikult soodsad ning ka lihtsasti kättesaadavad. Peamisteks puudusteks on rauasette $\text{Fe}(\text{OH})_3$ teke, mida on vaja edaspidi käidelda. Samuti on probleemiks reagentide kõrge kontsentratsioonid, mis sõltuvad sellest, kui saastatud reoveega on tegemist (Babuponnusami ja Muthukumar 2014).

1.5.3 Ultraheli ehk sonolüüsi kasutamine süvaoksüdatsiooniprotsessis

Esimese raporti ultraheli kasutamise kohta avaldasid Harvey ja Loomis 1929. aastal. Oma töös teatasid autorid, et ultrahelil on positiivne mõju desinfitseerivas protsessis. Tänapäevaks on teada, et ultraheli toime veepuhastuses seisneb mikro-mullide tekkimisel ning nende drastilisel implosioonil, mille tagajärjel vabanevad suured energiahulgad. Selle protsessi puhul tekivad reaktsioonivõimelised vabad radikaalid (Naddeo jt., 2014).

Viimastel aastatel on ultraheli edukalt kasutatud populaarsust koguva kõrgtehnoloogilise oksüdeerimisprotsessi (SOP) osana paljude erinevate reovees leiduvate saasteainete töötlemiseks. See on osutunud tõhusaks meetodiks heitvees sisalduvate orgaaniliste ühendite lagundamisel

vähem toksilisteks ühenditeks, suutes ühendid mõningatel juhtudel isegi täielikult mineraliseerida. Ultraheliprotsess ei vaja täiendavaid oksüdante või katalüsaatoreid ega põhjusta erinevalt adsorptsioonist või osoneerimisest täiendavad jäätmevooge. Lisaks ei mõjuta ultraheliprotsessi ühendite toksilisus ja madal biolagundatavus (Wu jt., 2012).

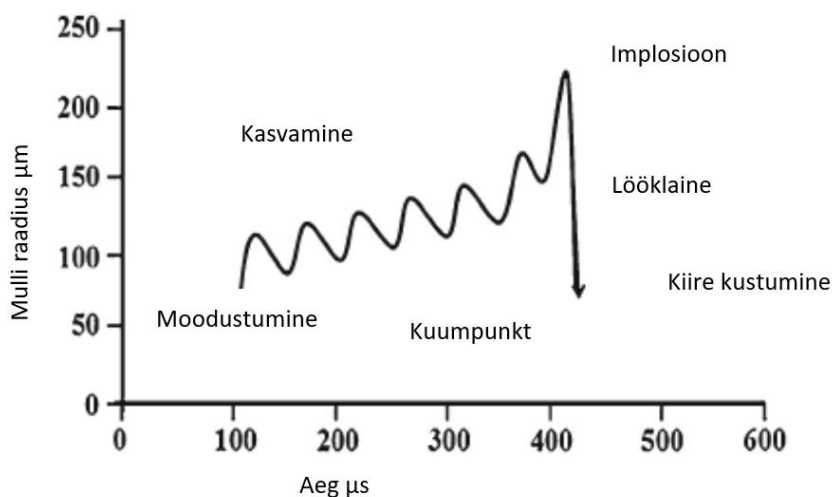
Protsessi efektiivsus sõltub aga saasteainest, ultraheli sagedusest, aeratsioonist. Seda saab tõhustada ka katalüsaatorite näiteks (TiO_2 , NiSO_4 , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, CuSO_4 ning oksüdantide (vesinikperoksiidi, jt) lisamisega. Tulemused näitavad, et mõned saasteained olid täielikult lagundatud kasutades kavitatsiooni kui iseseisvat SOP-i. Nende seas on näiteks: p-nitrotolueen, p-aminofenool, 1,4-dioksaan, alakloor, kloroform, trikloroetüleen ja naatriumpentaklorofenaat. Sellistel juhtudel võib seda tehnoloogiat pidada vastavaks roheline keemiaga ja seda võib nimetada puhtaks tehnoloogiaks. Ainult ultraheli genereerimiseks kasutatav elektrienergia on kaudne negatiivne mõju keskkonnale.

Sonolüüsi on võimalik kombineerida ka teiste SOP-i meetotidega. Tuntumad on näiteks Fentoni kui ja UV-protsessi kasutamine koos ultraheliga (Gagola jt., 2018). Lisaks loetakse ultraheli mõjul toimuvat lagunemist mittejuhuslikuks protsessiks, kus lõhustamine toimub ligikaudu molekuli keskel ja lagunemiskiirus kasvab proportsionaalselt molekuli suurusega (Wu jt., 2012).

Ultrahelilained jagunevad vibratsiooni tüübi järgi, pidades silmas esialgsete lainete levimissuunda, nelja kategooriasse. Need on pikilained, põiklained, Rayleigh pinnalained ja Lamb'i pinnalained. Sageduse põhjal jagunevad ultrahelilained kolme kategooriasse, täpsemalt madal ultraheli (20–100 kHz), kõrgsageduslik ultraheli (100 kHz kuni 1 MHz) ja diagnostiline ultraheli (1–500 MHz). Sagedusvahemikus 20 kuni 100 kHz omab ultraheli omadust mõjutada keemilistele protsessidele vedelikes, kuna see suudab põhjustada seal mullide kavitatsiooni. Mõned loomad kasutavad ultraheli vahemikus 1 kuni 10 MHz näiteks navigatsioonil või suhtluses. Tööstuses on ultraheli lahutamatu osa pragude ja konstruktsiooni defektide tuvastamisel tahketes materjalides ning meditsiinis on see leidnud aset haiguste ja patoloogiate diagnostikas.

Vedelikel koosnevad ultrahelilained tsükliliselt ja pidevalt laienevast mustrist (hõrenemine) ja mehaanilise vibratsiooni poolt põhjustatud kokkusurumisfaasidest. Kokkusurumistsükkel tekitab positiivset rõhku samas kui laienemistsüklid tekitavad negatiivset rõhku ja tekitab vaakumit. Kui rõhuamplituud ületab hõrenevates piirkondades vedeliku tõmbetugevuse, moodustuvad väikesed auruga täidetud tühimikud ehk kavitatsioonimullid. Üldiselt on puhtal vedelikul väga suur tõmbetugevus ja seetõttu ei suuda hetkel kättesaadavad ultrahelisüsteemid tekitada piisavalt

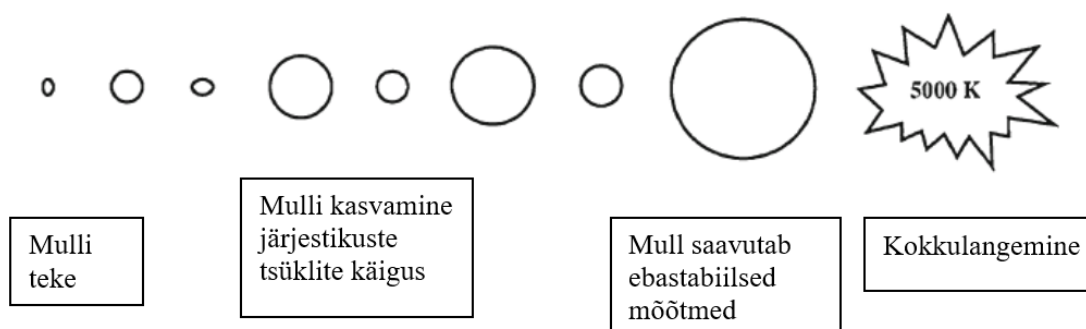
kõrget negatiivset rõhku kavitatsiooni tekitamiseks. Samas pole valdav osa vedelikest puhtad ja nende tõmbetugevus väheneb arvukate väikeste osakeste, olemasolevate lahustunud kuivainete ja teiste saasteainete mõjul (Wu jt., 2012). Vedelikes leiduvad lisaained toimivad nõrkade kohtadena, kus toimub kavitatsioonimullide keskendumine (Vajnhandl ja Marechal 2005). Näiteks, puhta vee kasutamisel oleks kavitatsiooni põhjustamiseks vaja negatiivset rõhku vähemalt 1,000 atm, samas kui kraanivee puhul piisaks mullide tekitamiseks pelgalt atmosfäärirõhust.



Joonis 1.5 Kavitatsioonimullide moodustumine ja lõhkemine vesilahuses ultrahelikiirguse mõjul (Wu jt., 2012)

Pärast mulli tekkimist võib protsess kulgeda kahe erineva stsenaariumi järgi: stabiilne või lühiajaline kavitatsioon. Stabiilse kavitatsiooni puhul paarduvad mulli seinad akustilise väljaga ja võnguvad mitme tsükli vältel tasakaaluraadiuses. See ilmneb madalal akustilisel intensiivsusel, kus mulli suurus võnkliigub laienemis- ja kokkusurumistsüklitega faasis ning mullid kasvavad aeglaselt läbi mitme akustilise tsükli. Väikeste variatsioonide tõttu mulli suuruses pole antud protsess keemiliste mõjude vaatepunktist oluline. Protsessi tuntakse ka rektifitseeritud hajumise nime all, kuna paisumise ajal sisenevad veeaur, lahustunud gaasid ja orgaaniline aur veemulli ning väljuvad sealt kokkusurumise ajal mulli pindala mõjul (Wu jt., 2012). Suure intensiivsusega akustilise välja mõjul tekib reeglina lühiajaline kavitatsioon. Selle tagajärjel muutub kasvav kavitatsioonimull lõpuks teatud arvu tsüklite järel ebastabiilseks ja variseb ultrahelilaine kokkusurumistsükli käigus kokku. Sellise kavitatsiooni korral kasvab mull enne vähem kui mikrosekundi jooksul kokku varisemist tasakaaluraadiusest kümneid kuni sadu korda suuremaks (Vajnhandl ja Marechal 2005). Sellegipoolest on kavitatsiooni liigitus ähmane, kuna stabiilne kavitatsioon võib põhjustada lühiajalist kavitatsiooni või lühiajaline kavitatsioon võib tekitada väga väikeseid mulle, mida mõjutab stabiilne kavitatsioon (Vajnhandl ja Marechal 2005). Kokkuvõtlikult hõlmab kavitatsioon

kolme korduvat eristatavat sammu: moodustumine, kiire kasv (paisumine) tsüklite käigus, kuni kriitilise suuruse saavutamiseni, ja äkiline kokkuvarisemine vedelikus on kujutatud joonisel 1.5. Põhjustatud kavitatsiooni abil on võimalik hajunud helienergia koondamine. Olgu siis tegu madala või suure intensiivsusega heliväljaga, kui kavitatsioonimull on läbinud kiire kasvu faasi ja ei suuda enam tõhusalt energiat neelata, pääseb vedelik sisse ja õõnsus langeb kokku. Pärast kokkulangemist toimiks iga mull kuumpunktina, tootes energiat ja tõstes temperatuuri ja rõhku vastavalt kuni 5,000 K ja 500 atm-ni, ning jahtumiskiirust kuni 109 K/s-ni. Termodünaamika mõttes on kavitatsiooni mulli implosioon adiabaatiline protsess, kus soojusenergia muutus põhineb mehaanilisel tööl ultraheli mõjul. Kavitatsioonimullide moodustumist ja tekkimist on kujutatud joonisel 1.6. Need kokku langevad mullid loovad tänu tohutule lokaalsele temperatuurile ja rõhule ebatavalise mehhanismi suure energiahulgaga keemiliste reaktsioonide jaoks (Wu jt., 2012).



Joonis 1.6 Kavitatsioonimulli tekkimine, kasv ja kokkulangemine

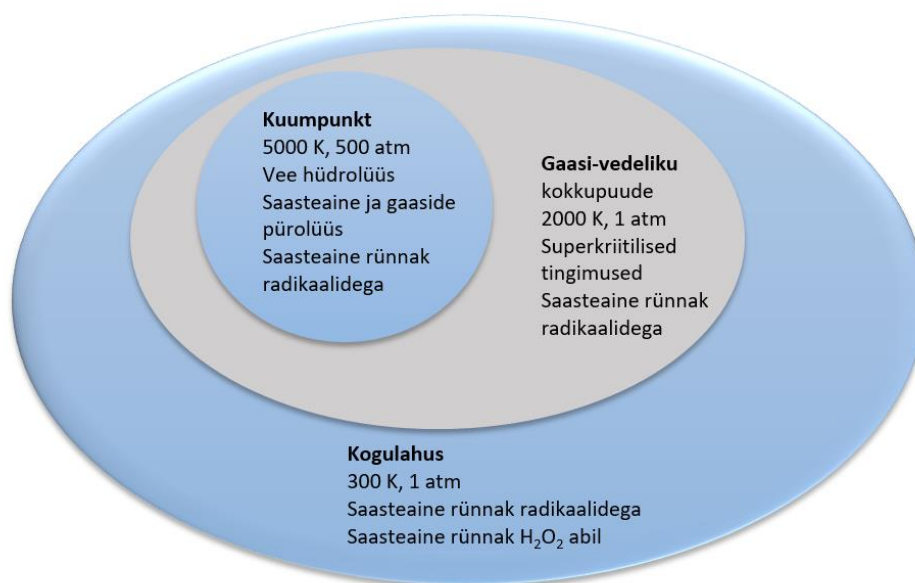
Kavitatsiooni ja mulli kokkulangemise protsessi mõjutavad mitmed erinevad parameetrid, mis on toodud allpool:

- (a) Helilaine sagedus: kõrge sagedus vähendab kavitatsioonilist mõju, kuna hõrenemistsüklite põhjustatud negatiivne rõhk on ebapiisava kestuse ja/või intensiivsusega kavitatsiooni põhjustamiseks või kokkusurumistsükkel ilmumisaeg on lühem kui mikromullide kokkulangemiseks vajalik aeg. Madalamal sagedusel tekib ägedam kavitatsioon, mille tagajärjeks on kõrgem lokaalne temperatuur ja rõhk (Vajnhandl ja Marechal 2005).
- (b) Helilaine intensiivsus: kuurem intensiivsus tõstab ka helitugevust, mis omakorda põhjustab kavitatsioonimulli agressiivsema kokkulangemise.
- (c) Lahusti omadused: õõnsused tekivad hõlpsamalt kõrge aururõhu, madala viskoossuse ja väikese pindpinevusega lahustites. Samas, mida kõrgem aururõhk, seda vähem agressiivsem on mullide kokkulangemine, kuna mullidesse pääseb rohkem auru (Wu jt., 2012).
- (d) Gaasi omadused: lahustuvate gaaside olemasolu põhjustab suurema hulga kavitatsioonituumade tekkimist. Samas tähendab gaasi kõrgem lahustuvus seda, et

kavitatsioonimulli pääseb rohkem gaasimolekule, tehes selle kokkulangemise vähem agressiivseks (Vajnhandl ja Marechal 2005). Soojuslik võimsus (C_p/C_v) või polütroopne soojusmahtuvus (c) ja gaasi soojusjuhtivus mõjutavad samuti kokkulangemise käigus eralduva soojuse hulka.

(e) Välisrõhk: luurem välisrõhk vähendab vedeliku aururõhku ja tõstab kavitatsiooni põhjustamiseks vajalikku intensiivsust (Vajnhandl ja Marechal 2005).

(f) Temperatuur: mittelenduvate substraatide (mis reageerivad läbi radikaalreaktsiooni lahuses) puhul on reaktsioonitemperatuuri vähendamise tagajärjeks sonokeemiliste reaktsioonikiiruste langemine. Kavitatsiooni intensiivsuse tõusu põhjustab aururõhu langetamine, mis omakorda vähendab mullidesse sattuva, kavitatsioonilist kokkulangemist pehmendava gaasi hulka (Wu jt., 2012).



Joonis 1.7 Reaktsiooniala kavitatsiooniprotsessis (Wu jt., 2012)

Sonokeemiliste mõjude selgitamiseks on neli teooriat: kuumpunkti teooria, „elektriline“ teooria; „plasmalahenduse“ teooria ja superkriitiline teooria. Need teooriad põhinevad erinevatel reaktsioonitüüpidel: pürolüütiline lagunemine, $OH\bullet$ oksüdeerumine, plasmakeemia ja superkriitiline vee oksüdeerumine. Mainitud teooriate hulgas on keskkonna valdkonda puudutavate sonokeemiliste reaktsioonide selgitamisel kõige laialdasemat vastuvõttu leidnud kuumpunkti teooria (Adewuyi, 2001). Lähtuvalt kuumpunkti teooriast käitub iga mikromull väikese mikroreaktorina, mis toodab kokkulangemisel erinevaid reageerivaid aineid ning kuumust (Vajnhandl ja Marechal 2005). Temperatuuriprofiil näitab, et kavitatsioonimulli puhul on võimalik eristada kolme tsooni. Seda protsessi kirjeldab joonis 1.7 (Wu jt., 2012).

(a) Termolüütiline tuum (kuumpunkt), mullide tuum lokaliseeritud kõrge temperatuuri (5000 K) ja rõhuga (500 atm) õõnsuse lõplikul kokkulangemisel. Selles tsoonis toimub vee molekulide pürolüüs, mille käigus moodustuvad OH• ja gaasiline H•. Substraat reageerib kas OH•-ga või läbib pürolüüsi.

(b) Vahepealne tsoon kavitatsioonimulli ja kogulahuse vahel. Esineb kuumpunktiga sarnane reaktsioon, kuid veefaasis. Selles piirkonnas tekib aga täiendav reaktsioon, mille käigus toimub OH• rekombineerimine ja moodustub H₂O₂. Antud tsoonis on hüdrofoobsete ühendite kontsentratsioon kõrgem kui kogulahuses.

(c) Kogulahus, kus temperatuur jääb toatemperatuuriga sarnasele tasemele, kuna kavitatsioon on adiabaatiline protsess. Kogulahuse faasis toimuvad reaktsioonid peamiselt substraadi ja OH• või H₂O₂ vahel.

Ultraheli mõju homogeenses ja heterogeenses keskkonnas on selgelt eristatav. Homogeense keskkonna puhul on sonokeemilised reaktsioonid seotud kavitatsiooni käigus tekkivate uute keemiliste ainete, samas kui heterogeenses keskkonnas võib reaktsioonide võimendumine olla seotud ka ultrahelitöötuse mõjuga vedelikule (Destailats et al. 2003). Sonokeemia tegeleb reeglina vedelikes toimuvate reaktsioonidega. Ultraheli kasutamisel tekib vee molekulide sonolüüs ja hapniku molekuli, kui olemas, soojuslik dissotsiatsioon, mille käigus tekivad erinevad reaktsioonivõimelised ained nagu OH•, O• hüdroperoksüüli radikaalid (OOH•). Reaktsioonivõimeliste ainete teke järgib järgnevaid reaktsioone, kus „)))“ märgib ultraheliga kiiritamist. Vee sonolüüsi käigus tekivad lisaks H₂O₂ ja gaasilises olekus H₂ (OH• ja H• abil). Kuigi hapnik parandab sonokeemilisi omadusi pole selle olemasolu vee sonolüüsi tagamiseks vajalik, kuna sonokeemiline oksüdeerimis- ja redutseerimisprotsess võib toimuda mistahes gaasi olemasolul. Samas võib hapniku olemasolul toimuda reaktsioon H• molekuliga (pärssides sedasi OH• ja H• rekombineerimist), mille tagajärjel tekib OOH•, mis toimib oksüdeeriva aina (Wu jt., 2012).





Lisaks keemilisele mõjule võib ultraheli omada ka silmapaistvat füüsilist toimet (sonofüüsiline). Ultraheli kasutamisel neelab vedelik helilainetest tuleva akustilise energia ja liigub mööda laine levikuteed. Füüsiliste mõjude, nagu mikrovool, mikrohoovused, mikrojoad ja lööklained, põhjustajaks võivad olla ka kavitatsioonimullid, mille tagajärjeks on turbulentne vedeliku liikumine ja mikroskaalal esinev kiirusgradient kavitatsioonimullide (Wu jt., 2012).

2 MATERJALID JA MEETODID

2.1 Kasutatud reagentid

Kõik kasutatud kemikaalid olid analüütilise puhtusega. Katsetes kasutati Sigma-Aldrichi poolt toodetud metasakloori ($C_{14}H_{16}ClN_3O$) puhtusastmega $\geq 98.0\%$.

Samuti 2-deoksü-D-riboos ($C_5H_{10}O_4$, 99%), 2-tiobarbituurhape ($C_4H_4N_2O_2S$, 98%), trikloroäädikhape (Cl_3CCOOH , 99%) ja 1,1,3,3-tetraetoksüpropan ((C_2H_5O)₂CHCH₂CH(OC₂H₅)₂, 96%), (Sigma-Aldrich), raud (III) sulfaat nonahüdraat ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, 99%) ja NaOH-d, mis oli samuti analüütilise puhtusega. Hapnik ja lämmastik (tehnilise puhtusega) olid tarnitud ettevõttest Elme Messer Gaas AS. Kõik katsed olid teostatud bidestilleeritud veega.

2.2 Katse seadistamine ja töötingimused

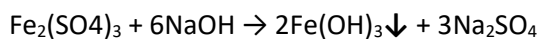
Metasakloori sonokeemiline lagunemine viidi läbi ultraheli süsteemiga (joonis 2.1). Seade koosnes 200-ml silindrilisest klaasreaktorist, millel põhjas oli barbotöör, et juhtida gaasi läbi reaktori. Gaasikulu, mis oli 2 L/min, reguleeriti rotameetri abil ühendatud ventiiliga.

Kasutusel oli ultraheli generaator Bandelin Sonopuls HD 3100 (100 W) sagedusega 20 kHz, mis oli varustatud ultrahelianduriga, titaansulamist ($TiAl_6V_4$) vardaga VS-70T, mille läbimõõt on 13 mm. Katse läbiviimiseks asetatakse terasvarras 20 mm sügavusele metasaklooriga saastatud vette. Reaktsiooni temperatuuri hoiti konstantsena $22 \pm 2^\circ C$ juures. Selleks oli lisatud reaktorisse roostevabast terasest spiraaljahuti. Enne spiraaljahutisse vee juhtimist jahutati kraanivett jääveega, et säilitada reaktsioonisegu püsiv temperatuur. Reaktsioonisegu temperatuuri mõõdeti ultraheli generaatorile integreeritud temperatuurianduriga. Ultraheli kiiritamise aeg oli 120 minutit. Metasakloori kontsentratsioon vesilahuses oli 10 μM .

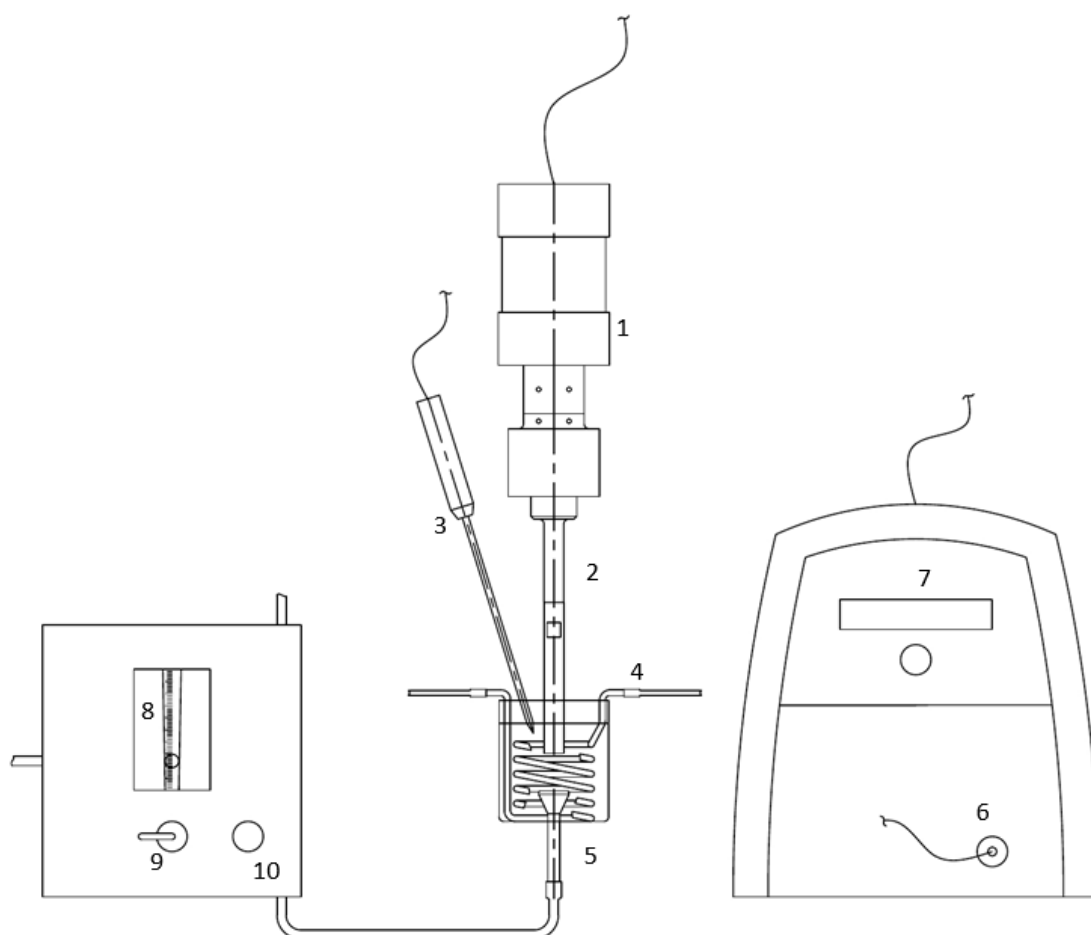
Reaktorist võeti kindlal ajavahemikul 2 ml proovi (0, 5, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120 min). Rauaslammi eksperimentides reguleeriti vesilahuse pH 3,0-ni. Katsed viidi läbi reaktsioonisegu hapnikuga rikastades, hapnikuta ning tavatingimustel ehk atmosfäärihapniku juuresolekul. Hapnikuga rikastamiseks barboteeriti reaktsioonisegu hapnikuga, mille kulu on 2 L/min. Hapnikuta katsetes juhiti läbi reaktsioonisegu sama kuluga lämmastikku, et eemaldada veest olemasolevat hapnikku.

Sonolüüsi kombineerimiseks Fentoni reaktsiooniga lisati reaktsioonisegusse lahustumatut rauaallikat ehk rauaslammi. Fentoni reaktsiooni optimaalseks kulgemiseks reguleeriti pH 3,0-ni 0,5 M väävelhappe lahusega.

Katalüsaatorina kasutatud rauasete sünteesiti naatriumhüdroksiidi ja raudsulfaadi lahuste segamisel vastavalt stöhhiomeetrilisele suhtele. Seda protsessi kirjeldab reaktsioon:



Saadud sade ja naatriumsulfaat eraldati üksteisest filtrimisega ning sellele järgnes sademe kuivatamine 2 tundi temperatuuril 105 ° C. Saadud sette esialgne kontsentratsioon kõigis sonokeemilistes katsetes oli 50 mg/L. Hüdroksüülradikaalide tekke eksperimentides kasutati HO• püüdurina 2-desoksü-riboosi (DR) kontsentratsiooniga 2,8 mM.



Joonis 2.1 Ultraheliseade metasakloori lagundamiseks:

1-ultraheligeneraator, 2-sond VS-70T, 3-temperatuurisensor, 4- roostevabaterasest spiraaljahuti, 5- barbotöör, 6-temperatuurisensori pesa, 7-ultraheliseadme juhtimisplakk, 8- rotameeter, 9-kolmekanaliline ümberlülitamissüsteem, 10-ventiil

2.3 Analüütlised meetodid

Metasakloori kontsentratsiooni määrati kasutades Shimadzu vedelikkromatograaf-massispektromeetrit (LC-MS2020, Jaapan), mis on varustatud *Phenomenex Gemini* (Siseläbimõõt 150 mm x 2,0 mm) NX-C18 (põori suurusega 110 Å, osakeste suurus 5 µm) kolonniga.

Kasutusel oli elunet A (0,1% etaanhape) ülipuhtas vees ja eluneti B (atsetonitriil) voolukiirusel 0,2 ml/min. Seadmesse süstitud proov mahuga 20 µl elueerus läbi kolonni 45 minutiga. Eluendi B sisaldus oli gradientelueerimise alguses 0%. 30 minuti jooksul atsetonitriili sisaldus pidevalt kasvas kuni 100%-ni. Peale 5 minuti möödumist hakkas eluendi B tase kahanema kuni sisaldus oli taas 0% jäädes seejärel isokraatiliseks. Analüüdi ionisatsiooniks kasutati elektronpihustuse-ionisatsiooni (ESI-electronspray ionization) meetodit kapillaari pingega 4.5 kV. Pihustus- ja kuivatusgaasi voolukiirusteks olid 1,5 ja 15 l/min. Desolvatatsiooni liini küttekeha ja kuumutusploki temperatuurid olid 250 °C ja 400 °C. TMP-d tuvastati SIM režiimil massi ja laengu suhtega (m/z) 291. Metasakloori avastamispiir oli 0,1 µM. Enne LC-MS analüüsi filtreeriti proove Millipore kassetide filtride abil, mille poorisuuruseks oli 0,45 µm.

HO• kontsentratsioon reaktsioonisegus mõõdetakse spektrofotomeetriliselt vastavalt deoksüriboosi meetodile adapteeritud Halliwell et al. (1987). See meetod põhineb desoksüriboosi lagundamisel HO• toimel koos malondialdehüüdi (MDA) edasise moodustumisega. Viimane reageerib seejärel 2-tiobarbituurhappega (TBA), mille tagajärjel tekib roosa kromfoor (TBA-MDA reaktsiooniprodukt). Selle aine maksimaalne valguse neeldumine on 532 nm juures. Seega, 2,8-mM DR lahus oksüdeeriti sonolüüsi poolt genereeritud HO•-ga sarnastel töötlemistingimustel kui metasakloori lagunemisel. Korrapäraste ajavahemike järel võeti reaktorist 1 ml proovi ja paigutati katseklaasi 1,25 ml 2,8% trikloroäädikhappe (TCA) lahusesse, et kustutada radikaalset oksüdeerimisprotsessi. Seejärel lisati 1,25 ml 1% TBA-d ja reaktsioonisegu kuumutati temperatuuril 90-100 °C 20 minutit. Saadud roosa kromfoori valguse neelduvus määrati 1-cm paksusega küvetiga 532 nm juures, kasutades Hełos UV-Vis spektrofotomeetrit (Thermo Electron Corporation, Beverly, MA, USA). HO• moodustunud kvantifitseerimine viidi läbi, kasutades MDA standardlahuseid, mis valmistati 1,1,3,3-tetraetoksüpropani hüdrolüüsi teel 0,1 N HCl juuresolekul.

Kõik katsed dubleeriti ning tulemuste standardhälve oli alla 5 %. Proovide ettevalmistamine oksüdatsiooni vaheühendite tuvastamiseks toimus kolme astmelise vedelik-vedelikekstraktsiooni käigus diklorometaani abil. Ekstraktid kuivatati Na₂SO₄ abil. 10 ml ekstrakti kontsentreeriti aurustumise teel 1 ml-ni ja analüüsiti Shimadzu gaasikromatograafiga integreeritud massi-

spektromeetriga (GC–MS, GC-2010, Jaapan), mis on varustatud Phenomenex Zebron kapillaarkolonniga ZB-5MS (30 m x 0.32 mm siseläbimõõd, kile paksus 0.25 mm) ja kvadruupool-massispektromeetriga (Schimadzu, GCMS-QP2010). Ekstrakt (2 µL) süstiti jaotamata GC-sse temperatuuril 250 °C. GC ahju programm algas 2 minutit kestva esialgse temperatuuriviivitusega temperatuuril 80 °C, misjärel tõsteti temperatuuri 80 °C-lt 180 °C-le. Temperatuuri tõusugradient oli 20 °C/min Seejärel tõsteti temperatuuri 280 °C-le temperatuurigradiendiga 5 °C/min ja viimase, 3 minuti pikkuse viivitusega. Oksüdatsiooni vaheproduktide mass-spekter saadi elektronionisatsiooni (EI) režiimis, kus skanneeriti m/z vahemikus 40-340 skaneerimiskiirusel 1666 amu/s. Iooniallika ja faasialduspinna temperatuurid olid vastavalt 230 °C ja 250 °C.

3. Tulemused ja arutelu

3.1 Metasakloori sonolüüs tavatingimustel

Vesilahuses olevad orgaanilised ühendid käituvad ultraheliga kokkupuutel sõltuvalt enda füüsilistest ja keemilistest omadustest erinevalt. Mitmed uuringud on näidanud, et tugevalt hüdrofoobsed ühendid kontsentreeruvad gaasi-vedeliku eralduspinnale (Park jt., 2011) ja on tänu nende lähemale kokkupuutele kavitatsioonimullist põgenevate oksüdeerivate osakestega ka suurema lagunemistõhususega.

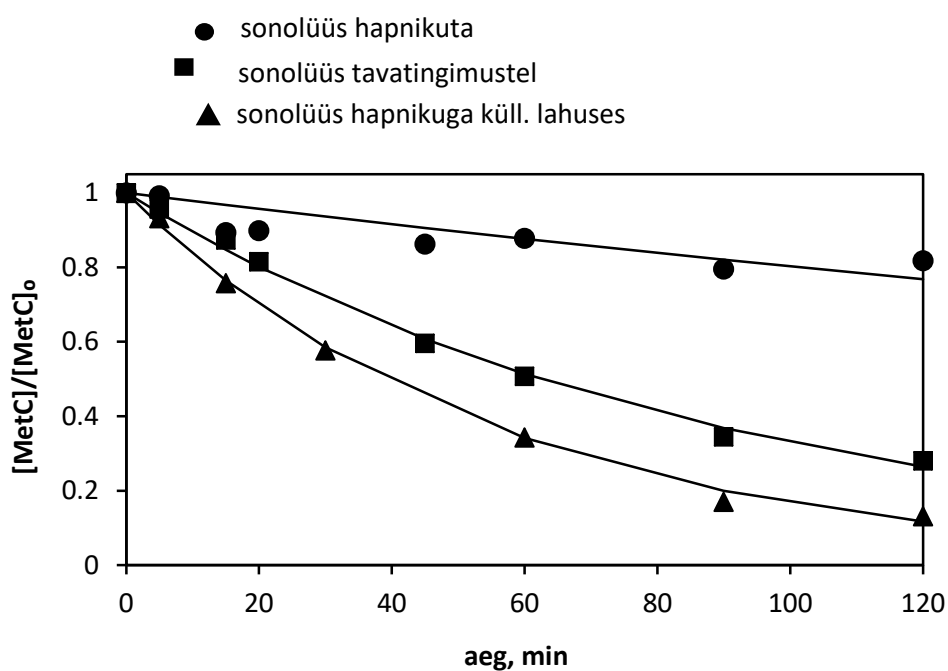
Orgaanilisi aineid sisaldava vee sonolüütilisel töötlemisel tekkivad reaktsioonid võivad ilmutada erinevaid omadusi, kuid üldiselt esineb kaht laadi lagunemisteid: HO• toimel oksüdeerumine vedelikufaasis ja faasidevahelises piirkonnas ning kavitatsioonimulli sees toimuv pürolüüs. Viimane eeldab orgaaniliste ainete olemasolu gaasilises faasis mulli sees, kus toimub orgaaniliste molekulide lagunemine mulli adiabaatilise kokkulangemise mõjul tekkinud ülikõrgetel temperatuuridel. Orgaanilise ühendi muundamine kavitatsioonimulli gaasilisse faasi on saavutatav suurtel lahuse kontsentratsioonidel (Kotronarou jt., 1991) või lenduvate orgaaniliste ühendite puhul, s.o protsess on ülekaalus oksüdeeritava orgaanilise ühendi suure aururõhu korral. Metasakloor on toatemperatuuril mittelenduv. Tema aururõhk on $0,9 \times 10^{-4}$ Pa 20°C juures (FAO, 2017) ja esineb sonolüüsi käigus toimivas kavitatsioonimullide tekkeprotsessis pigem vedelas faasis ja/või faasieralduspindadel kui gaasilises faasis. Seda arutluskäiku järgides on oletamist väärt, et pürolüüs avaldas üldisele metasakloori lagunemismäärale minimaalset mõju ja põhirolli mängis hoopis HO• oksüdatsioon (Bolobajev jt., 2016).

Metasakloori kontsentratsiooni ja aja sõltuvuse integraalanalüüs näitas, et metasakloori lagunemine sonolüüsiga sobituvad pseudo-esimese järgu kineetikaga ja selle seoses metasakloori kontsentratsiooniga ([Met.C]) kirjeldatakse valemiga 2.1, kus k_1 on pseudo-esimest järku reaktsiooni kiiruskonstant. Tegemist on lihtsustatud mudeliga, mis võimaldab hinnata ning võrrelda protsesside kiirust, kasutades kiiruskonstante.

$$\frac{d[\text{Met.C}]}{dt} = -k_1[\text{Met.C}] \quad (2.1)$$

3.2 Metasakloori sonolüüs hapnikuga ja hapnikuta

Eelnevalt on uuritud sonolüüsi protsessi võimendamiseks kasutatud CCl_4 $\text{H}\bullet$ püüdurina (Budarova, et al 2017). Käesolevas töös teostati eksperiment, kus $\text{H}\bullet$ püüdurina oli kasutusel hapnik. CCl_4 on aga toksiline ja küllaltki püsiv orgaaniline saasteaine ning selle tahtlik lisamine reovette võib keskkonnareostuse kõrvaldamise vaatepunktist lõppeda hoopis negatiivsete tagajärgedega. Hapnik on aga keskkonnale igati ohutu ning selle kasutamine reoveepuhastuses toksilist mõju ei avalda. Selle tõestamiseks teostati ka katsed hapnikuta ning tavatingimustel ehk normaaltingimustel vesilahuses oleva hapnikuga. Eksperimenti kirjeldab joonis 3.1.



Joonis 3.1 Metasakloori (Met.C) lagundamine sonolüüsiga hapnikuga küllastatud lahuses, hapnikuta lahuses ning tavatingimustel:

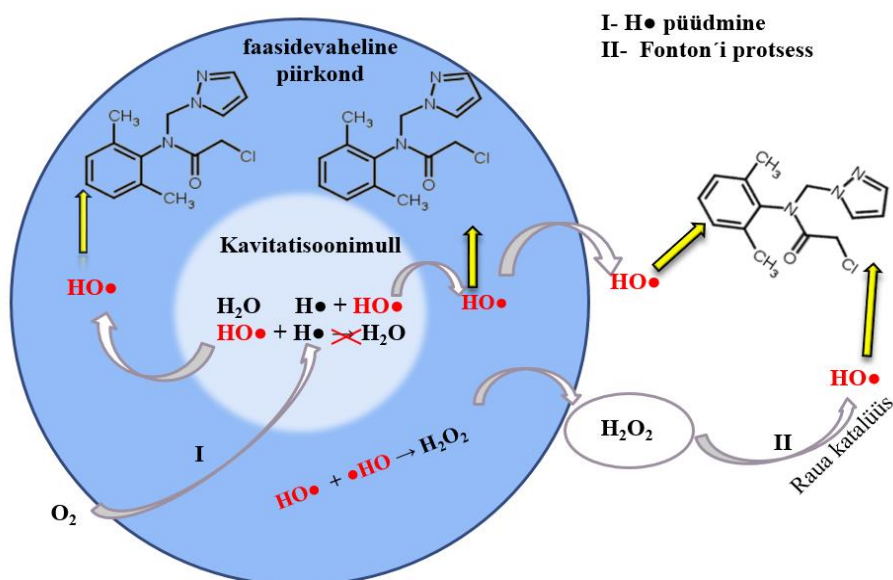
$[\text{Met.C}]_0 = 10 \mu\text{M}$, pH reguleerimata, gaasikulu 2 L/min

Jooniselt 3.1 on näha, et Met.C lagundamisprotsess hapnikuga küllastades on märkimisväärselt efektiivsem kui hapnikuta reaktsioonis. Seda tõestavad ka kiiruskonstandid (tabel 3.1), kus hapniku juuresolekul on tulemus enam kui kaheksa korda efektiivsem võrreldes katsega, kus hapnik puudus täielikult vesilahuses N_2 barbotaaži toimel.

Tabel 3.1 Pseudo-esimest järku reaktsioonikonstandid

Protsess	$k' \cdot 10^{-2}, \text{min}^{-1}$
sonolüüs tavatingimustel	1,11
sonolüüs hapnikuta	0,22
sonolüüs hapnikuga küll. lahuses	1,79
sonolüüs $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - ga	2,88

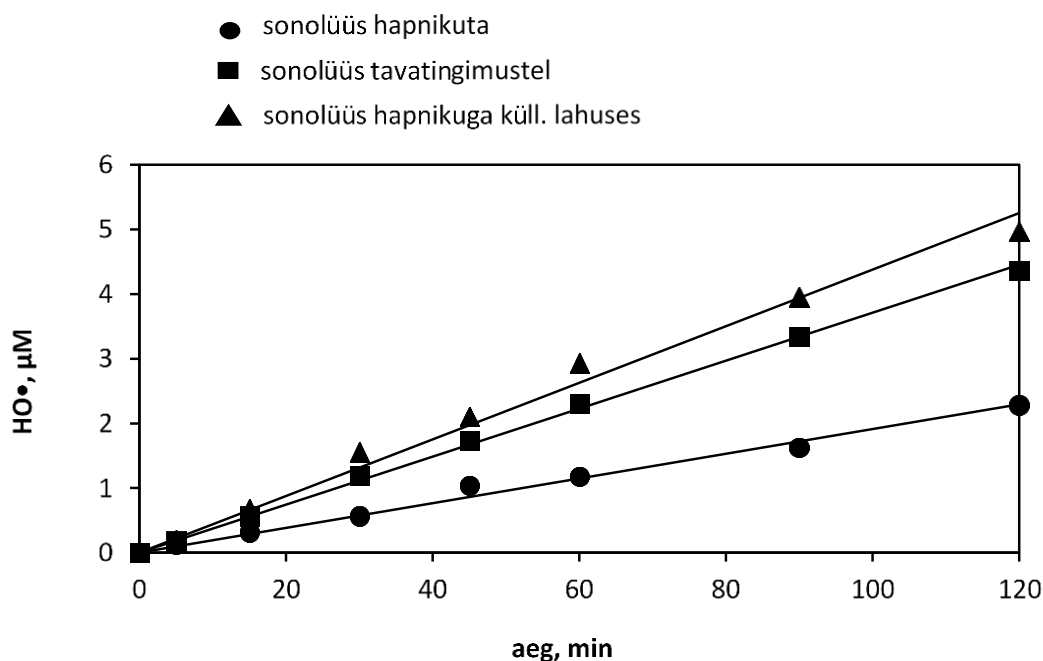
Tõenäoliselt on see efekt tingitud konkureerivatest reaktsioonidest kavitatsiooni mulli gaasifaasis, kus $\text{HO}\cdot$ asemel reageerib vesinikuaatomitega hapnik. Siin tuleb meelde tuletada, et $\text{HO}\cdot$ tekkivad pöörduva reaktsiooni käigus (1.7), kus kõrgetel temperatuuridel toimub veepürolüüs, mille tagajärjel vabanevad gaasilisse keskkonda $\text{HO}\cdot$ ja $\text{H}\cdot$. Need raadikaalid kipuvad liituma tagasi kokku rekombinatsiooni teel. See protsess on tuntud kui mitteproduktiivne reaktsioon süvaoksüdatsiooni protsesside mõttes, kuna teatud osa tekkinud $\text{HO}\cdot$ kulub pöörduva reaktsioonile $\text{H}\cdot$ -ga. Kui kavitatsiooni mulli gaasilisse faasi viia ainet ehk hapniku, mis reageerib kiiremini $\text{H}\cdot$ -ga, siis osa $\text{HO}\cdot$ -st jääb reageerimata ja vabaneb seetõttu faaside vahelisesse keskkonda ja seejärel vesilahusesse. Sellega kaasneb ka orgaanilise substraadi lagundamisprotsessi intensiivistamine vesilahuses. Lisaks toodule toimub kavitatsioonimullis sarnaselt veepürolüüsiga hapniku pürolüüs (1.8), kus tekkivad hapniku aatomid. Hapniku aatomid reageerivad edasi veega (1.10), mis annab samuti $\text{HO}\cdot$. Seda protsessi kirjeldab joonis 3.2.



Joonis 3.2 • OH osalemine metasakloori lagundamises

Vaatame hapniku juuresolekut gaasifaasis $H\bullet$ püüdurina protsessi reaktsioonikineetika seisukohalt. On teada, et O_2 reageerib $H\bullet$ -ga, mille tulemusel tekib hüdroksüüpüroksüül radikaal (1.11). See reaktsioon kulgeb kiiruskonstandiga $k = 2,1 \cdot 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$. Samas omab mitteproduktiivne $H\bullet$ ja $HO\bullet$ (1.12) rekombinatsioon kiiruskonstanti väärtusega $k = 7,0 \cdot 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ (Buxton et al., 1988). See viitab sellele, et $H\bullet$ reaktsioon hapnikuga mängib antud juhul domineeriva rolli, mis võimaldab suurema $HO\bullet$ arvule pääseda vesilahusesse.

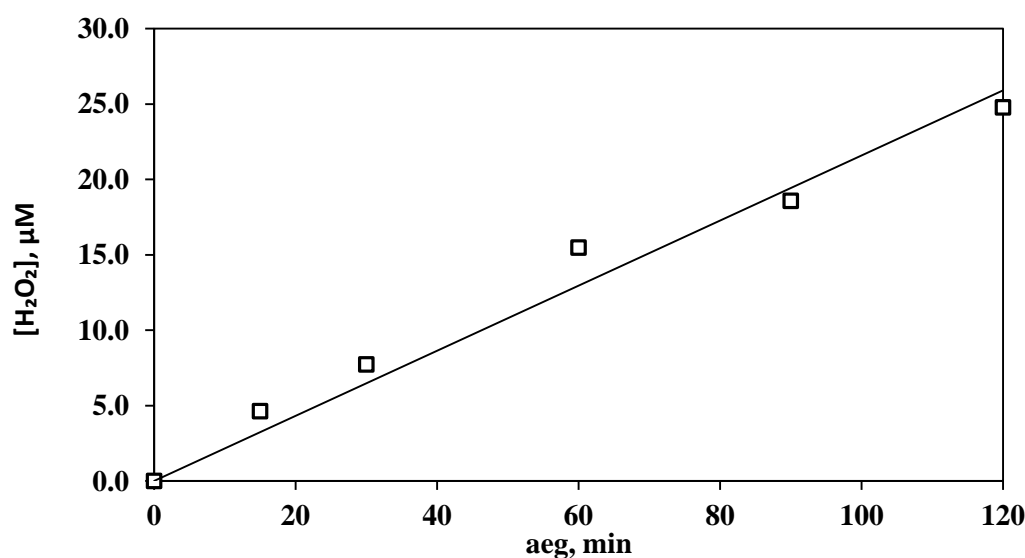
Seega on erilise tähtsusega $HO\bullet$ moodustumise soodustamine mittelenduvate ühendite, nagu Met.C, sonolüüsi käigus, kuna see võimaldab sonokeemilise mehhanismi maksimaalset rakendamist.. Eksperiment näitas, et hapniku juuresolek $H\bullet$ püüdjana soodustas $HO\bullet$ sattumist kavitatsiooni mulli gaasifaasist vedelikufaasi ja faasidevahelisesse piirkonda. Seda kirjeldab joonis 3.3.



Joonis 3.3 Hüdroksüülradikaalide ($HO\bullet$) teke tavalise sonolüüsiga, hapnikuta ning võimendatud sonolüüsi käigus küllastatud hapnikuga:
 $[Met.C]_0 = 10 \mu\text{M}$, gaasikulu $2 \text{ L}/\text{min}$, pH reguleerimata

3.3 Metasakloori sonolüüs lauhustamatu rauaallikatega ning Fentoni reaktsiooni olemasolu

Käesolevas uuringus pakuti välja teine lähenemine, mis põhineb tahkete rauaallikate kasutamisel. Seejuures oli huvipunktiks H_2O_2 moodustumine sonolüüsi käigus. Teadaolevalt tekib H_2O_2 kahe $HO\bullet$ osakese rekombineerumisel (valem (1.15)) H_2O_2 -ks kavitatsioonimulli ümbritsevas faasidevahelises piirkonnas. Eelnevalt on uuritud (et al. Budarova 2017) sarnase protsessida H_2O_2 teket ning jooniselt 3.4 on näha, et 120 min jooksul tekib sonolüüsi käigus H_2O_2 kontsentratsiooniga kuni 25 μM . Seda reaktsiooni peetakse mittetootlikuks, kuigi H_2O_2 on liigitatud oksüdeerivate ainete kategooriasse ja suudab hüpoteetiliselt Met.C oksüdatsioonis osaleda. Aktivaatori või katalüsaatori puudumisel toimub H_2O_2 oksüdatsioon ion-molekuli mehhanismi järgi. Seda protsessi iseloomustab väga aeglane oksüdeerumiskiirus, kus peamiseks piiravaks faktoriks on aeglane hüdroksiidiooni eraldumine H_2O_2 molekulist, mistõttu H_2O_2 oksüdeerimisvõime on märkimisväärselt piiratud (Bolobajev, 2017).

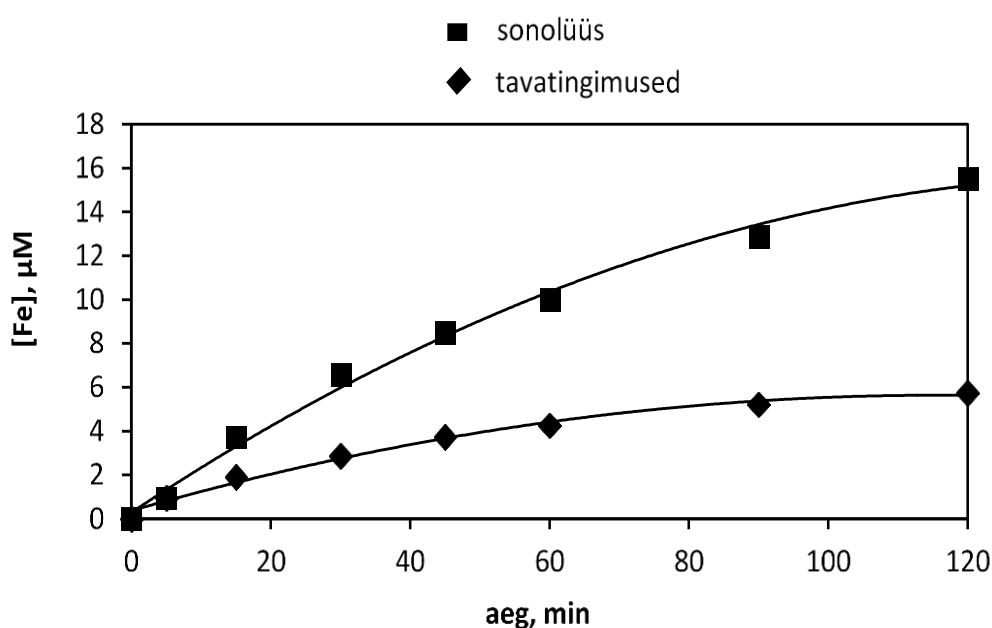


Joonis 3.4 H_2O_2 moodustumine sonolüüsi käigus 70%-l (100W) maksimaalsest ultrahelivõimsusest (Bolobajev, 2017)

H_2O_2 homolüüsi koos sellele järgneva $HO\bullet$ moodustumisega on võimalik tõhusalt algatada siirdemetallide abil. Erinevate Fe(II) vormide kasutamine koos H_2O_2 -ga on tuntud Fentoni reagentina. Seda meetodit kasutatakse laialdaselt $HO\bullet$ tootmiseks H_2O_2 -st. Seega oli lahustumatu rauasette lisamine otstarbekas tekkinud H_2O_2 katalüütilise aktiveerimise eesmärgil.

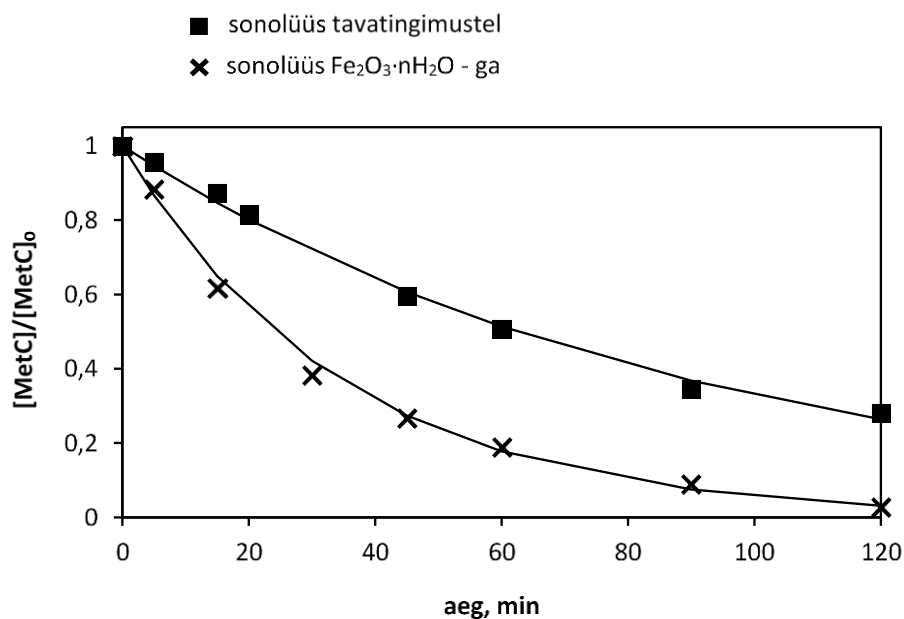
Fenton'i vahendusel toimuv sonolüüsis kasutati happelistes tingimustes (pH = 3.0) klassikalise Fenton'i jääke lahustumatul kujul raud(III)oksühüdrosiidi. Raud(III)oksühüdrosiidi ühilduvust H_2O_2 -ga on juba varasemalt kinnitanud näiteks triklorofenooli oksüdatsiooniga läbi viidud katsed,

kus happeline reaktsioonikeskkond soodustas Fe(III) osakeste aeglast eraldumist raud(III)oksühüdrosiidi pinnalt vesikeskkonda, põhjustades sedasi orgaaniliste ainete oksüdeerumise Fenton'i protsessi vahendusel. Sonolüüsi täiendav mõju peaks ilmselgelt soodustama rauaosakeste eraldumist läbi tahkete lagunemise ultraheli toimele, s.o sonolüüs tekitab suurema pindala ja võimaldas paremat kontakti vedelate ja tahkete faaside vahel raud(III)oksühüdrosiidi protoneerimise toimumiseks (Bolobajev, 2017). Nagu on näha Jooniselt 3.5, oli ultraheli raua lahustumise põhjustamisel kolm korda tõhusam kui tavapärase raua leostumine Fenton'i protsessi käigus (pH väärtus 3,0, kasutati rauasetteid).



Joonis 3.5 Raua lahustumine raud(III)oksühüdrosiidist vesifaasi Fenton'i-sarnase oksüdeerumise käigus pH väärtusel 3,0 ning sonolüüsi olemasolul ja puudumisel

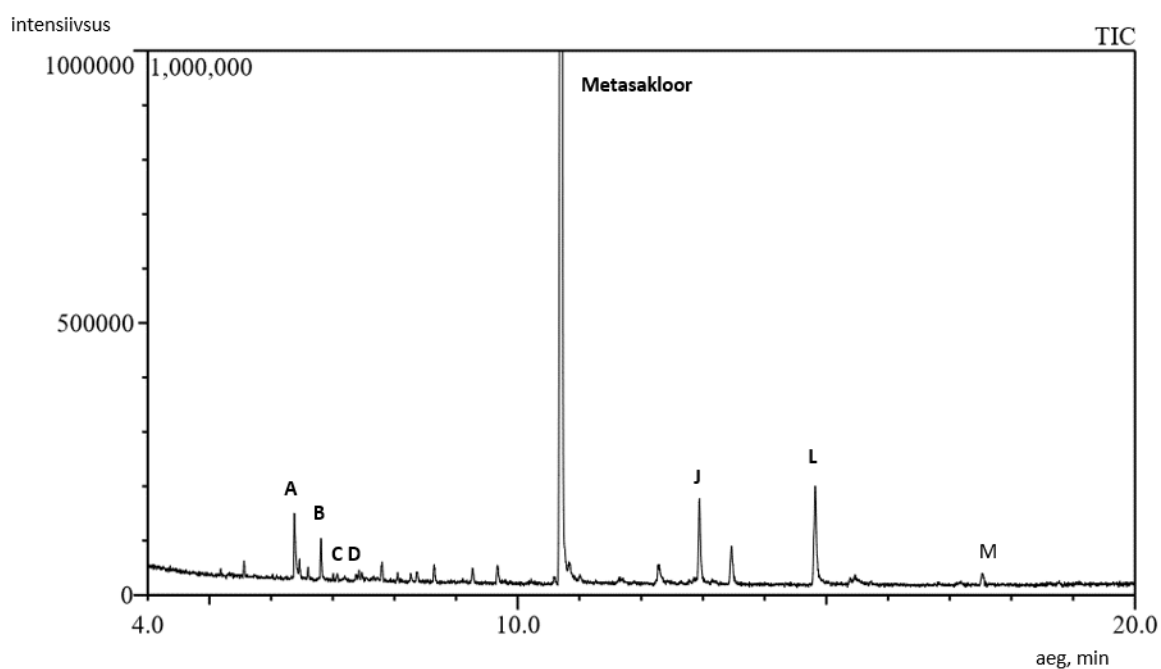
Kuigi selline rakendamisviis tingis ainult kerge lagundamismäära tõusu, toimus Met.C täielik oksüdeerimine kiiremini kui 120 minutit kestnud tavalise sonolüüsi käigus (joonis 3.6). Seda tõestavad ka kiiruskonstandid, mis rauasette katuses oli enam kui 2 korda efektiivsem kui sonolüüs tavatingimustel.



Joonis 3.6 Sonolüüsi ja/või Fenton'i protsessi kombineerimine metasakloori lagundamiseks lahustumatu rauavormi raud(III)oksühüdrosiidi ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) abil:
 $[\text{Met.C}]_0 = 10 \mu\text{M}$ $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]_0 = 50 \text{mg L}^{-1}$

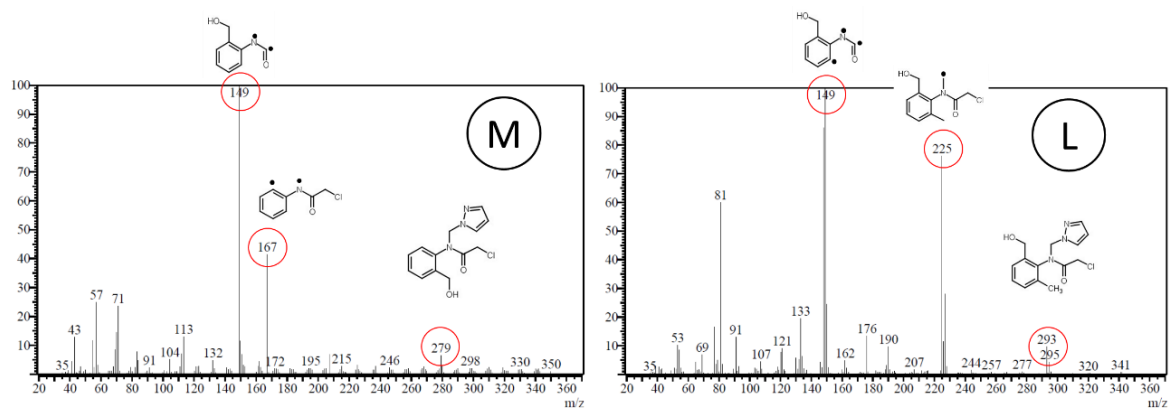
3.4 Metasakloori laguproduktide uurimine

Üheks etapiks antud uurigus oli m/z spektrite analüüs (joonis 3.7) GC-MS-i abil ja nende võrdlemine NIST andmebaasiga, mis võimaldas tuvastada peamised Met.C lagunemisel tekkivad kõrvalsaadused. Metasakloori lagundamist kirjeldav mehhanism on välja toodud joonisel 3.9. Sinisega märgitud ühendeid kromatogrammilt ei tuvastatud, kuid ilmselgelt on tegu kõrvalsaaduste prekursoritega. Vahesaaduste molekulaarstruktuur viitas Met.C lagunemisteele, mille näol on tegu klassikalise molekuli alifaatse osa lõhustumismehhanismiga koos esialgse hüdroksüleerimisreaktsiooniga. Protsessi initsieeritakse aromaatsel tuumal asetseva metüülrühma atakeerimisega hüdroksüülradikaaliga, mille tulemusel tekib hüdroksüülrühm (aine L). Oksüdeerimine kulgeb edasi karboksüülhappe moodustamisega, mis vastab metüülbensoehappe tekele molekulis. Siin tuleb ka mainida, et vastav aine ei olnud identifitseeritud GC-MS kromatogrammilt kiire lagunemise tõttu sonolüüsi reaktsiooni segus, kuid käesolev laguprodukt on tõenäoline aine J prekursor. Käesolev metasakloori laguprodukt oli leitud Fuerst et al. (1991) uuringus, kus lagundamine toimus pinnase maatriksis. Aine J on dekarboksüleerimise mehhanismi produkt, kus toimus paralleelselt ka molekuli osaline mineralisatsioon. Karboksüülhappe funktsionaalrühma oksüdatsiooni tõttu eraldub anorgaaniline CO_2 ning metasakloori molekul jäi seetõttu metüülrühmast ilma.



Joonis 3.7 Metasakloori laguproduktide olemasolu kromatogrammil. Proov oli võetud reaktorist 300 minutil ja analüüsitud GC-MS abil

Antud protsess jätkub järgmise aromaatsse tuuma metüülrühma hüdroksüleerimisega (aine M). Siin oleks mõistlik seletada molekulaarse struktuuri identifitseerimise printsiipi aine M ja aine L m/z spektrite näitel (joonis 3.8). Jooniselt on näha, et fragmenteerimata osakeste ($m/z = 293$ ja $m/z = 279$) masside vahe on 14 aatomiühikut, mis viidab omakorda sellele, et tegemist on metüülrühmaga. Suure tõenäosusega toimus kirjeldatud demetüleerimisprotsess sellele järgneva hüdroksüleerimisega. Selle hüpoteesi tõestamiseks aitavad nende molekulide andmed fragmenteerimisest, mis toimub massispektromeetri ionisatsiooni kambris elektronlöögi tagajärjel. Siit on näha, et aine L võimalik fragment väärtusega $m/z = 225$ kaotab elektronidega pommitamise käigus pürosooli rühma ning aine M kaotab lisaks ka metanool-üül ja metüül rühmi ($m/z = 167$).

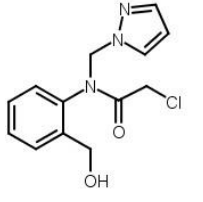
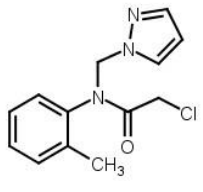

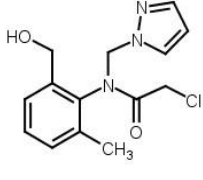

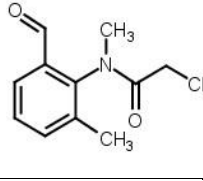
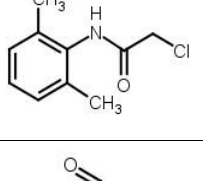
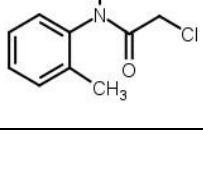


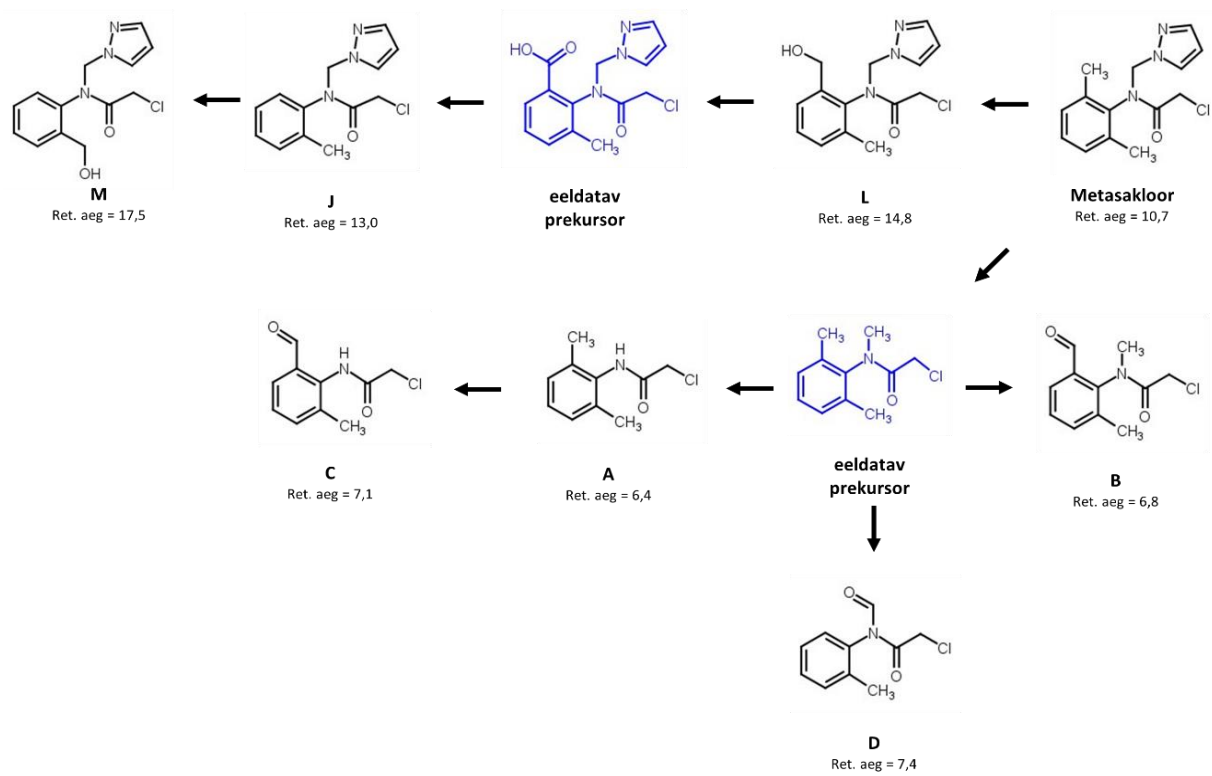
Joonis 3.8 Molekulaarse struktuuri identifitseerimise printsiipi aine M ja aine L m/z spektrite näitel

Edasine fragmenteerimine annab mõlemate ainete puhul fragmendi väärtusel $m/z = 149$, kusjuures ainel L varieerub see väärtus 148 – 149 vahel, kuna fragmendil puudub üks vesinik aine M fragmendi võrreldes. See asjaolu tõestab samuti mõlemate molekulide struktuuri tõesust. Selline lähenemine struktuuri identifitseerimisel võimaldas pakkuda metasakloori lagundamisprotsessi mehhanismi.

Teine lagunemistee hõlmab pürasooli osa oksüdatsiooni metasakloori molekulis. Paraku puudusid kromatogrammidel karakteristikud oksüdatsiooni vaheproduktid, mis näitaksid lämmastiku molekuli denitrifikatsiooni protsessi. Seega eeldatakse, et järgnev metasakloori demetüleerimisprotsess algas prekursorist 2. Pärast prekursori teket võib edasine lagundamisprotsess kulgeda kolmel erineval viisil. Üheks lagunemisteks on jällegi dekarboksüleerimine, mille tulemusel tekib produkt A ning sellele järgneb aldehüüdi C teke. Otsene aldehüüdi teke kulgeb vastavalt atsetamiidi (aine D) või aromaatses tuuma (aine B) metüülrühmades, kusjuures viimased on teineteise struktuurisomeerid ja omavad seetõttu lähedasi retentsiooniaegu. Tabelis 3.2 on välja toodud eeldatavate metasakloori laguproduktide struktuurivalemitega, retentsiooniaga ning tarkvara MarvinSketch'i poolt genereeritud IUPAC'i nimetustega.

Tabel 3.2. metasakloori lagunemise kõrvalsaadused.

aine	Molekulaarstruktuur	Retensiooniaeg, min	IUPAC nimetus
M		17,5	2-chloro-N-[2-(hydroxymethyl)phenyl]-N-[(1H-pyrazol-1-yl)methyl]acetamide
J		13,0	2-kloro-N-(2-metüülfenüül)-N-[(1 H-püraool-1-üül) metüül] atseetamiid
P,rekursor 1			2- {2-kloro-N - [(1 H-püraool-1-üül) metüül] atseetamido} -3-metüülbensoehape
L		14,8	2-kloro-N- [2- (hüdrosümetüül) -6-metüülfenüül] -N- [(1 H-püraool-1-üül) metüül]atseetamiid
Prekursor 2			2-kloro-N- (2,6-dimetüülfenüül) -N-metüül atseetamiid
B		6,8	2-kloro-N- (2-formüül-6-metüülfenüül) –N metüül atseetamiid
A		6,4	2-kloro-N- (2,6-dimetüülfenüül)atseetamiid
D		7,4	N- (2-kloroatsetüül) -N- (2-metüülfenüül)formamiid



Joonis 3.9 Välja pakutud mehhanism metasakloori lagundamiseks sonolüüsi abil

Kokkuvõte

Antud töös uuriti pestitsiidi metasakloori lagundamist ultraheliga. Sonolüüsi efektiivsuse tõstmiseks kasutati reaktsioonisegu küllastamist hapnikuga ning lisati lahustumatut rauasetet ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Samuti teostati katsed normaaltingimustel vesilahuses oleva hapnikuga ning hapnikuta ehk N_2 barbotaaži toimel. Metasakloori füüsikaliste ja keemiliste omaduste põhjal võib eeldada, et pestitsiidi lagundamine toimus enamjaolt $\text{HO}\cdot$ oksüdeerimisega.

Ultraheli mõjul toimuvat kavitatsiooni, mis on süvaoksüdatsioonprotsess, on pakutud välja alternatiivina saasteainete töötlemiseks. Sonokeemilise mõju kirjeldamiseks kasutatakse nelja erinevat teooriat, millele eelistatakse tihti kuumpunkti teooriat, kus kuumuse ja erinevate reaktsioonivõimeliste ainete tootmiseks tekitatakse mikromulle. Ultraheli mõjul toimuv kavitatsioon toodab teadaolevalt reaktsioonivõimelisi aineid, nagu $\text{OH}\cdot$, $\text{O}\cdot$ ja $\text{OOH}\cdot$, mis suudavad oksüdeerida praktiliselt kõiki keskkonnas leiduvaid toksilisi saasteaineid. Protsessi efektiivsus sõltub aga saasteainest, ultraheli sagedusest, aeratsioonist. Samas on leitud, et lagunemiskiirus on ainult ultraheli kasutamisel küllaltki aeglane. Mistõttu antud uurimistöös prooviti seda tõsta.

Käeosoleva töö katseandmed näitasid, et metasakloori lagundamisprotsess hapnikuga küllastades on märkimisväärselt efektiivsem kui hapnikuta reaktsioonis. Seda tõestavad ka kiiruskonstandid, kus hapniku juuresolekul on tulemus enam kui kaheksa korda efektiivsem võrreldes katsega, kus hapnik puudus täielikult vesilahuses N_2 barbotaaži toimel. See viitab sellele, et $\text{H}\cdot$ reaktsioon hapnikuga mängib antud juhul domineeriva rolli, mis võimaldab suurema $\text{HO}\cdot$ arvule pääseda vesilahusesse.

Sonolüüsi kombinatsioon lahustumatu rauasettega kiirendas samuti metasakloori lagundamismäära. Seda tõestavad ka kiiruskonstandid, mis rauasette katuses oli enam kui 2 korda efektiivsem kui sonolüüs tavatingimustel.

Antud töös identifitseeriti ka metasakloori lagundamisprodukte, kus leiti kaks lagunemisteed. Esimene protsessi initsieeritakse aromaatsel tuumal asetseva metüülrühma atakeerimisega hüdroksüülradikaaliga. Selle tulemusel tekib hüdrooksüülrühm. Edasi toimub oksüdeerimine karboksüülhappe moodustamisega, mis vastab metüülbensoehappe tekkele molekulis ning sellele järgneb dekarboksüleerimine.

Teine lagunemistee hõlmab aga pürasooli osa oksüdatsiooni metasakloori molekulis. Eeldatavalt järgnev metasakloori demetüleerimisprotsess algas prekursorist ning edasine lagundamisprotsess kulgeda kolmel erineval viisil. Üheks võimaluseks jällegi dekarboksüleerimine ning sellele järgneb

aldehüüdi teke. Otsene aldehüüdi teke kulgeb vastavalt atsetamiidi või aromaatsse tuuma metüülrühmades.

Käesolevas uurimistöös tõestati, et metasakloori lagundamist sonolüüsiga on võimalik efektiivistada hapnikuga küllastades ja lahustumatu rauasette lisamisel. Samas on ühe või teise töötlemismeetodi optimeerimine ja kasulikkus juhtumipõhine ning vajab täiendavat kaalumist.

Summary

The objective of this research was to study the degradation of a pesticide called 'metazachlor' by means of ultrasound. To improve the efficiency of sonolysis, the reaction mixture was saturated with oxygen and insoluble ferric sludge ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) was added. In addition, tests were carried out under normal conditions with oxygen in aqueous solution and without oxygen, i.e. on the basis of N_2 barbotage. Based on the physical and chemical properties of metazachlor it can be assumed that the degradation of that pesticide primarily took place as a result of $\text{HO}\bullet$ oxidation.

Ultrasound-induced cavitation, which is a deep oxidation process, has been suggested as an alternative way to process pollutants. The sonochemical effect is described with four different theories which are often less preferred than the hot spot theory, in the case of which micro bubbles are created to produce heat and various reactive substances. It is known that ultrasound-induced cavitation produces reactive substances such as $\text{OH}\bullet$, $\text{O}\bullet$ and $\text{OOH}\bullet$, which can oxidise practically any toxic pollutant found in the environment. The efficiency of this process, however, depends on the pollutant, ultrasound frequency, and aeration. At the same time, it has been found that the degradation rate is quite slow when only ultrasound is used. The aim of this research was to increase the rate of degradation.

The test data used for this research showed that the process of degrading metazachlor by means of oxygen saturation is remarkably more efficient than a reaction that does not involve any oxygen. This was also proved by rate constants which demonstrated that the process was over eight times more efficient when oxygen was used as compared to a test where there was absolutely no oxygen in the aqueous solution and the process was based on N_2 barbotage. This indicates that the reaction of $\text{H}\bullet$ with oxygen plays a dominant role, enabling a greater amount of $\text{HO}\bullet$ to enter the aqueous solution.

Combining sonolysis with insoluble ferric sludge also increased the degradation rate of metazachlor. This claim was, again, supported by rate constants which indicated that sonolysis involving ferric sludge was over two times more efficient than sonolysis carried out under normal conditions.

In the course of this research, the author also identified the decomposition products of metazachlor, thereby finding two routes of degradation. The first process of these two is initiated by attacking a methyl group located on the aromatic ring with a hydroxyl radical. This leads to the

formation of a hydroxyl group. This is followed by oxidation along with the formation of carboxylic acid, which corresponds to the formation of methylbenzoic acid within the molecule, which, in turn, is followed by decarboxylation.

The second route of degradation involves the oxidation of the part of pyrazole in the molecule of metazachlor. The demethylation process of metazachlor that would presumably follow starts from a precursor, and the further degradation process can go three different ways. One of the possibilities, again, is decarboxylation followed by the formation of aldehyde. The direct formation of aldehyde takes place respectively in the methyl groups of acetamide or the aromatic ring.

This research proves that the degradation of metazachlor by means of sonolysis can be made more efficient by saturating it with oxygen and adding insoluble ferric sludge. At the same time, the optimisation and usefulness of one or another processing method is case-based and requires additional consideration.

KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

Babuponnusami, A., Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. – *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 557–572.

Barbusiński, K., Filipek, K. (2001). Use of Fenton's Reagent for Removal of Pesticides from Industrial Wastewater. – *Polish Journal of Environmental Studies Vol. 10*, 4, 207-212.

Bolobajev, J., Trapido, M., Goi, A. (2016). Interaction of tannic acid with ferric iron to assist 2,4,6-trichlorophenol catalytic decomposition and reuse of ferric sludge as a source of iron catalyst in Fenton-based treatment. – *Applied Catalysis B: Environmental*, 187, 75–82.

Budarova, V. (2017) Enhanced sonochemical degradation of chlorophene: magistritöö. Tallinn, Tallinna Tehnikaülikool.

Buxton, G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. (1988). Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals ($\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}^-$) in aqueous solution. – *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17 (1988), 2-21.

Cetinkaya, S. G., Morcali, M. H., Akarsu, S., Ziba, C. A., Dolaz, M. (2018). Comparison of classic Fenton with ultrasound Fenton processes on industrial textile wastewater. – *Sustainable Environment Research*, (ilmumas), 1-6.

Deng, Y., Renzun, Z., (2015). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. – *Curr Pollution Rep*, 1, 167–176.

Dewil, R., Mantzavinos, D., Poulios, I., Rodrigo, M. A. (2017). New perspectives for Advanced Oxidation Processes. – *Journal of Environmental Management*, 195, 93-99.

ECHA. European Chemicals Agency. [https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.060.511#IUPAC_NAMEScontainer] (17.02.2018)

EFSA Scientific Report (2008) Conclusion on the peer review of Metazachlor. 145, 1-132. [<http://www.efsa.europa.eu/>] (18.02.2018)

Food and agriculture organization (FAO) of the united nations. [http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Specs/metazach.pdf] (05.05.2018)

Fuerst E.P., Lamoreux G.L., Ahrens W.H. (1991). Mode of action of the dichloroacetamide antidote BAS 145-138 in corn: I. Growth responses and fate of metazachlor. – *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 39, 138-148.

Gągól M., Przyjazny A., Boczkaj G. (2018.) Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation. – *A review Chemical Engineering Journal*, 338, 599–627.

Leisik, Ü., Rebane, R. (2018). Taimkaitsevahendite jääkide sisalduse ja dünaamika uuring pinna- ja põhjavees. Eesti Keskkonnauuringute Keskus OÜ koostatud uuring, Tallinn.

Kasprzyk-Hordern, B., Ziółek M., Nawrocki J. (2003). Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. – *Applied Catalysis B: Environmental*, 46, 639–669.

Kotronarou A., Mills G., Hoffmann M.R., (1991). Ultrasonic irradiation of p-nitrophenol in aqueous solution. – *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 95, 9, 3630-3638.

Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *University of Wollongong Australia, Faculty of Engineering and Information Sciences*.

MES nõuandeteenistus, (2016). Eestis registreeritud taimekaitsevahendite riskid mitesihorganismidele sh. mesilastele. [[http://www.pikk.ee/upload/files/2 TKV%20riskid.pdf](http://www.pikk.ee/upload/files/2_TKV%20riskid.pdf)] (17.02.2018)

Mohr, S., Berghahn, R., Feibicke, M., Meinecke, S., Ottenströer, T., Schmiedling, I., Schmiediche, R., Schmidt, R. (2007). Effects of the herbicide metazachlor on macrophytes and ecosystem function in freshwater pond and stream mesocosms. – *Aquatic Toxicology*, 82, 73-84.

Mohr, S., Berghahn, R., Feibicke, M., Schmiediche, R., Schmidt, R. Response of plankton communities in freshwater pond and stream mesocosms to the herbicide metazachlor. (2008). – *Environmental Pollution*, 152, 530-542.

Moon-Kyung, K., Kyung-Duk, Z. Occurrence and removals of micropollutants in water environment (2016). – *Environmental Engineering Research*, 214, 319-332.

Mäemets, A. Veegugude suurtaimestik., [<https://www.keskkonnaharidus.ee>] (17.02.2018)

Naddeo V., Cesaro A., Mantzavinos D., Fatta-Kassinos D. and Belgiorno V. (2014), Water and wastewater disinfection by ultrasound irradiation - a critical review. – *Global NEST Journal*, 16(3), 561-577.

Nurk, G., Plees, R., Kõrgmaa, V., Vooro, K., Laht, M. (2015). Prioriteetsete ohtlike ainete allikaanalüüs Pärnu jões reostusallika kindlaks määramiseks ning reostuse lõpetamiseks. Eesti Keskkonnauuringute Keskus OÜ koostatud uuring, Tallinn.

Palm U., Past V. (1974). Füüsikaline keemia. Tallinn: Valgus.

Park J.S., Her N., Oh J., Yoon Y. (2011). Sonocatalytic degradation of bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol in the presence of stainless steel wire mesh catalyst in aqueous solution. – *Separation and Purification Technology*, 78, 228–236.

Pesticides from Industrial Wastewater

PPDB. Pesticide Properties DataBase. [e-andmebaas]
[<https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/450.htm>]

Rashid, B., Husnain T., Riazuddin, S. (2018) Herbicides and Pesticides as Potential Pollutants: A Global Problem. – *Plant Adaptation and Phytoremediation*, 427-447.

Rebane, R., Vooro, K., Nurk, G., Leisk, Ü., Laht, M., Metsur. (2017) Uuring pestitsiidide koormuse allikate ja päritolu selgitamiseks nitraaditundlikul alal. Eesti Keskkonnauuringute Keskus OÜ koostatud uuring, Tallinn.

Staatistikaamet, pressiteade nr 132 (2017). [<https://www.stat.ee/pressiteade-2017-132>] (17.02.2018)

Statistikaamet. Statistika andmebaas. [e-andmebaas] [<http://andmebaas.stat.ee/Index.aspx?lang=et&DataSetCode=KK208#>] (18.02.2018)

Vajnhandl, S., Marechal, A.M.L. (2005). Ultrasound in textile dyeing and the decolourization/mineralization of textile dyes. – *Dyes Pigments*, 65, 89–101.

Wu, T. Y., Guo, N., Teh, C. Y., Jacqueline J. W. H. (2012). *Advances in Ultrasound Technology for Environmental Remediation*. New York: Springer.