

FORMÁZÓSZEREK JELENLÉTÉNEK HATÁSA A TALAJOLDAT SZERVESANYAG-TARTALMÁRA

Földényi Rita, Samu Gyöngyi, Tóth Zoltán

Környezettudományi Intézet, Pannon Egyetem, 8200 Veszprém, Egyetem u. 10.,
Magyarország
e-mail: foldenyi@almos.vein.hu

ABSTRACT

The forming agents Supragil WP (anionic) and CTAB (cationic) were investigated in model soil solution systems because these compounds are frequently used in different products (pesticides, vaccines, cosmetics etc.) that can become environmental contaminants. The colloidal system was characterized by surface tension and zeta potential measurements. The humic substances form associates with both agents and the system is able to be stabilized either with negative (in case of Supragil) or with positive charge (in case of CTAB). This indicates the risk of the application of these compounds especially near either to the groundwater level or to any surface water. Adsorption of Supragil on different soils resulted in two-step of isotherms. The formation of two layers is indicated also by zeta potential measurements.

BEVEZETÉS

A gyógyszerek, növényvédőszer (biológiailag aktív anyagok), de a kereskedelemben kapható, mindennapi életünkben használatos termékek (pl. kozmetikumok) is tartalmaznak formázószereket, amelyek segítségével az adott készítmény (formátum) a kívánt hatás elérésére alkalmassá válik. A formázószerek között sok felületaktív anyag és szerkezetileg velük rokon – amfipatikus – vegyület található, amelyek a vízbe és talajba jutva beláthatatlan következményekkel járó környezeti hatást válthatnak ki. A biológiailag aktív anyagok esetében döntően a hatóanyag sorsát igyekszünk nyomon követni, míg kevesebb figyelmet fordítunk az adalékokra. Inkább csak akkor ütközünk meg, amikor szerkezetileg hasonló (akár azonos) vegyületek olyan környezeti kárt okoznak mint pl. a Rába habzása, amelyet naftil-szulfonát típusú bőrcserzéshez használatos anyag váltott ki.



1. ábra: Két gyakran használt formázószer szerkezeti képlete

A Supragil WP nevű, peszticidek diszpergálószerként ismert termék ugyanebbe a vegyületcsoportba sorolható, fő komponense az. 1. ábrán látható nátrium-diizopropil-szulfonát.

Kisebbs molekula, de szerkezetileg hasonló az anionos tenzidekhez, amelyeket bizonyos esetben még szennyezett talajok tisztításánál is alkalmaznak [1].

A kationos felületaktív anyagok közül a cetil-trimetil-ammónium-bromid, – amelynek közismert rövidítése a CTAB (1. ábra) – önmagában is antiszeptikus hatású [2], de adalékként használatos pl. vakcinában, hajkondicionálóban stb. [3,4].

Mindezekből következik, hogy a fent említett két formázószer (Supragil WP és CTAB) nagy eséllyel válhat környezeti szennyezővé, így a talaj és a felszín alatti víz szennyezőjévé is.

A talaj szilárd fázisát szervetlen és szerves komponensek alkotják. Ez utóbbiak közül különleges szerepe van a humuszanyagoknak, amelyek élő szervezetek lebomlása eredményeként keletkező, kémiai heterogén összetételű, funkciós csoportokban gazdag makromolekulás anyagok [5]. Polielektrolit jelleggel rendelkeznek [6], ami a hidrofób természetű, sok aromás gyűrűt tartalmazó vázon és annak oldalláncain található savas karakterű csoportok (–COOH, fenolos –OH) pH-függő disszociációjának köszönhető. Ennek következménye, hogy a talaj felületének ismertén negatív töltéséhez a humuszanyagok (HS) is hozzájárulnak, amelyek oldhatóságát a talajoldat (a talaj folyékony fázisa) fizikai tulajdonságai és összetétele határozza meg.

Az oldott humuszanyagok a szennyezőként jelenlévő tenzidekkel asszociátumokat képezhetnek, amelyek stabilitása ugyancsak a talajoldat minőségi és mennyiségi jellemzőitől függ [5, 7, 8].

Jelen munkánk célja, hogy modell kísérletek révén megvizsgáljuk és összehasonlítsuk a fent említett két formázószer, az anionos Supragil WP és a kationos CTAB hatását a humuszanyagokra valamint három jellegzetes hazai talaj szervesanyag-tartalmára, aminek révén a valós környezeti hatások becsülhetővé válnak.

ANYAGOK és MÓDSZEREK

Anyagok

Az oldatokat nagy tisztaságú, MilliQ vízzel (továbbiakban víz) készítettük. A foszfát-puffert nátrium-dihidrogén-foszfát és di-nátrium-hidrogén-foszfát bemérésével állítottuk elő, ami a Reanal Kft. terméke. A formázószer közül a Supragil WP a RHODIA Geronazzo cégtől származik, míg a CTAB-t a Reanal Kft-től vásároltuk (1. ábra).

A talajból kioldódó humuszanyagokat fulvosav (FA) illetve huminsav-nátriumsó (HANa) oldatával modelleztük. A fulvosav az Organit Kft-től származik, a huminsav-nátriumsó a Carl Roth GmbH+Co., Karlsruhe cég terméke. A talajkivonatok készítéséhez és a sztatikus egyensúlyi kísérletekhez három hazai talajt használtunk: homoktalajt, barna erdőtalajt és csernozjom talajt (legfontosabb jellemzőiket ld. az 1. táblázatban). Mindhárom minta a talaj felső 30 cm-es rétegéből származik. A mintavételt követően a talajokat légszáraz (23 °C) állapotba hoztuk, majd golyósmalomban őröltük. Kísérleteink során az 500 µm alatti mérettartománnyal dolgoztunk.

1. táblázat: A felhasznált talajok jellemzői

Jellemzők	Homoktalaj	Barna erdőtalaj	Csernozjom
Származási hely	Dabrony	Tés	Balatonfőkajár
TOC (mg C/g talaj)	16,0	23,4	39,8
pH	5,88	5,94	8,12

Vizsgált kolloid rendszerek

Célunk elérése érdekében 0,01 mol/l koncentrációjú pH=7 foszfát-pufferrel talajkivonatokat valamint fulvosav (FA) és nátrium-humát (HANa) oldatokat készítettünk. Ez utóbbiak koncentrációját a talajkivonatokkal összehasonlítható szerves széntartalom alapján állítottuk be, ami a 20-100 mg C/l tartományban volt. A talajkivonatok készítésekor 1:10 szilárd talaj : foszfát puffer arányt alkalmaztunk. A szükséges mennyiségű (40 g) talaj bemérését követően hozzáadtuk az előzetesen elkészített foszfát-puffert (400 cm³), majd a szuszpenziót 1 órán át rázattuk 100-150 min⁻¹ sebességgel. 24 óra állás után 3000 min⁻¹ sebességgel 30 percen át centrifugáltuk, majd szűrőpapíron átszűrtük a mintát. A fenti talajkivonatok és HS-tartalmú oldatok szolgálták a formázószerekkel készített koloid rendszerek közegéül. Supragil WP esetében a vizsgált koncentrációtartomány: 10-5000 mg/l, míg a CTAB esetében 10-3000 mg/l.

ζ-potenciál meghatározása

Az ily módon előállított koloid rendszerek stabilitásának követésére módszerként a tömbfázisban jelenlévő töltéshordozó részecskék töltésállapotáról információt szolgáltató elektrokinetikai (ζ) potenciál meghatározását választottuk, amelyet a Malvern cég Zetasizer Nano series Zetasizer Nano-ZS műszerével (Pannon Egyetem, MÜKKI) végeztünk el. A mérés hibája ≤ ±1,6 mV. A rendszer stabilnak tekinthető, ha ζ értéke -20-25 mV-nál kisebb vagy +20-25 mV-nál nagyobb.

Felületi feszültség (γ) mérése

A formázószer kritikus micella képződési koncentrációját (cmc) és a vegyes aggregátumok képződéséhez rendelhető koncentrációkat (ún. kritikus aggregációs koncentráció: cac) [9] a levegő-oldat határfelület jellemzésére használatos felületi feszültség mérések segítségével First Ten Ångstroms tenziométerrel határoztuk meg. A mérés hibája ≤ ±0,5 mN/m.

Adszorpciós vizsgálatok

Talajszennyezés hatásának összetett vizsgálatára a sztatikus egyensúlyi kísérleteket választottuk, ahol a Supragil WP kiindulási oldatait 0,01 mol/l pH=7 foszfát-pufferrel készítettük. Ezek koncentrációja azonos volt a vizsgált koloid rendszereknél megadott értékekkel. A kísérletekhez 5,000 g (*m*) talajmintát mértünk be, majd 5 ml pufferrel duzzasztottuk. Ezután hozzáadtuk az adott koncentrációjú (*c_i*, mg/l), 45 ml térfogatú (*V*) Supragil WP-tartalmú oldatokat és a talajkivonatok készítésénél leírtakkal azonos módon rázattuk, állni hagytuk, majd centrifugáltuk és szűrtük. Az egyensúlyi koncentrációt (*c_e*, mg/l) VARIAN UV-VIS Cary50 Conc nevű spektrofotométerrel mértük (λ=286 nm), majd ebből az (1) egyenlet segítségével számoltuk a fajlagos adszorbeált mennyiséget (*q*, mg/g).

$$q = \frac{V(c_i - c_e)}{m} \quad (1)$$

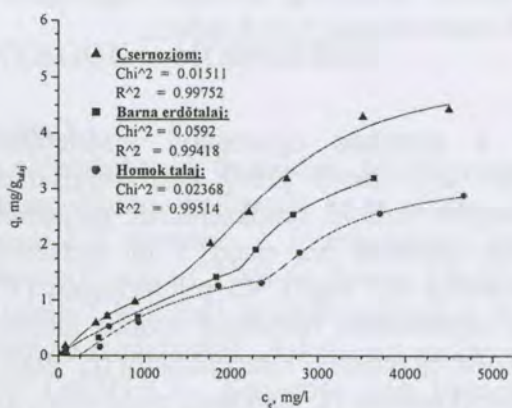
Az egyensúlyi oldatok esetében elvégeztük a ζ-potenciál meghatározását is, majd összehasonlítottuk az adszorpció nélkül végrehajtott kísérletek eredményeivel.

EREDMÉNYEK

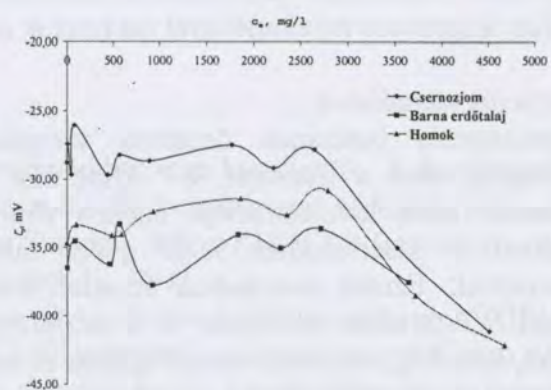
Adott kísérleti körülmények között a Supragil WP kisebb mértékben csökkentette a víz felületi feszültségét a HS jelenlétében, mint anélkül. A növekvő humuszanyag-koncentráció azonban e hatás ellen dolgozott, azaz átlagosan 320 mg/l Supragil koncentráció felett a növekvő HS-tartalom csökkenő γ-értékekhez vezetett. Mindez igazolja a Supragil-HS asszociátumok létrejöttét, amelyek között a hidrofób kölcsönhatás működik. A ζ-potenciál

értékek folyamatos csökkenése a rendszer stabilitásának növekedését jelzi, ami az egyre több negatív töltés taszító hatásának eredménye. Azonos eredményhez vezetett a talajkivonatokkal készített minták ζ -potenciál meghatározása is. Ekkor 1000 mg/l Supragil koncentráció felett a rendszer stabilitása rendkívül megnőtt az adszorpció nélküli vizsgálatok során, míg adszorpciót követően a stabilitás növekedése 3000 mg/l kiindulási Supragil koncentráció felett következett csak be. Tehát a talaj jelenlétében háromszoros mennyiségű formázószer eredményezett azonos veszélyt jelentő vízszennyezést. Azonban a barna erdőtalaj esetében az adszorpció során szemmel láthatólag is sok szerves anyag oldódott ki (szolubilizálódott) a szilárd fázisból, amit az is igazol, hogy a három talaj közül a ζ -potenciál alapján ebben az esetben a legnagyobb stabilitás (adszorpció nélkül a diagram viszont a két talaj között fut).

A Supragil WP-vel elvégzett sztatikus egyensúlyi kísérletek mindhárom talajon kétlépcsős izotermát eredményeztek (2. a. ábra). Mindez kétrétegű adszorpcióra utal, ahol az első rétegnek még nem kell teljesen telítődnie ahhoz, hogy a második réteg kialakulása elkezdődjön. Az a törés (határkoncentráció), – ami valószínűleg azt jelzi, hogy a monomolekulás borítottság bekövetkezett, ezért már csak a második réteg telítése zajlik –, az mindenütt a 2500 mg/l kiindulási koncentrációhoz rendelhető, ahol egyébként a ζ -potenciál értékekben átmeneti csökkenés látható (2. b. ábra). A 2. lépcső a 3000 mg/l kiindulási Supragil koncentráció felett kezdi elérni a maximumát, ahol a rendszer stabilitása egyre nagyobb az egyre több negatív töltésű részecske taszításának következtében. A ζ -potenciál csökkenése jelzi a 2. adszorpció réteg telítődését. Az adszorbeált mennyiséget tekintve egyértelműen látható, hogy a nagyobb szervesanyag-tartalmú talajok több Supragilt adszorbeáltak, ami a HS és a formázószer közötti hidrofób kölcsönhatás eredménye.



a. Supragil WP adszorpciós izotermája három talajon



b. Egyensúlyi oldatok ζ -potenciál értékei

2. ábra: Supragil WP adszorpciója talajon (a.) és az egyensúlyi oldatok jellemzése (b.)

A CTAB a fulvosav jelenlétében nagyobb mértékben csökkentette a víz felületi feszültségét, mint anélkül, míg a huminsav-nátriumsó jelenléte nem mutatott ilyen egyértelmű hatást. Ennek oka, hogy az FA több disszociálható csoportot tartalmaz, mint a HA, tehát az ionpárképződés során több CTA-kation szükséges a semlegesítéshez, – így hidrofób asszociátum képződéséhez –, mint a huminsav esetében. HANA jelenléte átmeneti minimum (ca_1), majd maximum (ca_2) értéket is eredményezett a γ -log(c_{CTAB}) diagramban. Ezek a törések különböző töltéssel rendelkező vegyes asszociátumok kialakulására utalnak, míg a CTAB cmc értéke HS jelenlétében növekszik. A minimum a negatív töltéssel rendelkező, míg a maximum a hidrofób, kifelé semleges asszociátumok képződésére utal, majd a CTA kation feleslege miatt

várhatóan pozitív töltéssel rendelkező részecskék lesznek túlsúlyban. Ezeket a megállapításokat a ζ -potenciál értékek változása támasztja alá, miszerint a CTAB koncentrációjának növelése negatívból pozitívba történő áttöltést eredményezett. A görbe ahhoz az értékhez közel metszi az abszcisszát ($\zeta=0$ mV), ahol a $\gamma\text{-log}(c_{\text{CTAB}})$ diagramban a maximum látható, ezért a (ca_2) érték valóban a hidrofób aggregátumokhoz rendelhető. Pl. 20 mg C/l HANa tartalmú oldat esetében $ca_2=200$ mg/l, míg ugyanennél a HS-tartalomnál a $\zeta=0$, ha $c_{\text{CTAB}} \cong 240$ mg/l. Az eltérés oka, hogy a teljesen hidrofób aggregátumok csapadékot képeznek, ami a fenti mérések kivitelezését akadályozza.

KÖVETKEZTETÉSEK

A Supragil hidrofób kölcsönhatás révén asszociátumot képez a humuszanyagokkal, amelyeket képes a talajból oldatba vinni (szolubilizálni). A három talajjal kivitelezett sztatikus egyensúlyi kísérletek eredményeképpen a Supragil WP kétlépcsős izotermát eredményezett. A lépcsők két réteg kialakulását jelzik, amelyek telítődését az egyensúlyi oldatok ζ -potenciál értékeinek átmeneti, majd folyamatos csökkenése is jelez.

A $\gamma\text{-log}(c_{\text{CTAB}})$ és a $\zeta\text{-}c_{\text{CTAB}}$ diagram egymással összhangba hozható értékeket eredményezett. A CTAB és a humuszanyagok között a semleges töltés elérését elektrosztatikus kölcsönhatás biztosítja, majd az így kialakult aggregátumok és a feleslegben jelenlévő CTAB hidrofób kölcsönhatás révén pozitív töltéss állapotot eredményeznek, ezáltal a rendszer stabilizálódik.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Lee D-H., Cody R.D. (2001): Variation of soil hydraulic conductivity by anionic surfactants in soil column. *Geosciences Journal* 5, p. 287-291.
- [2] Nakata K, Tsuchido T, Matsumura Y. (2011): Antimicrobial cationic surfactant, cetyltrimethylammonium bromide, induces superoxide stress in Escherichia coli cells. *J Appl Microbiol.* 110, p. 568-79.
- [3] Singh M., Briones M., Ott G., O'Hagan D. (2000): Cationic microparticles: A potent delivery system for DNA vaccines. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 97, p. 811-816.
- [4] Chemistry in everyday life (letöltve: 2011. szeptember 13.), [http://www.sakshieducation.com/\(S\(02brknadvmlomdqnalri0pql\)\)/Inter/..%5CEAMCE T%5CQR%5CChemistry%5CSr%20Chem%5C16.Chemistry%20in%20Every%20day%20Life_264-273_.pdf](http://www.sakshieducation.com/(S(02brknadvmlomdqnalri0pql))/Inter/..%5CEAMCE T%5CQR%5CChemistry%5CSr%20Chem%5C16.Chemistry%20in%20Every%20day%20Life_264-273_.pdf)
- [5] Tombácz E. (2002): A humuszanyagok határfelületi és kolloid tulajdonságai. *Magyar Kémiai Folyóirat* 108, p. 435-443.
- [6] Tombácz E., Lámfalusi E., Szekeres M., Michéli E. (1996): Humuszanyagok hatása a talajok felületi tulajdonságaira. *Agrokémia és talajtan*, Tom. 45., p. 238-248.
- [7] Tombácz E., Varga K., Szántó F. (1988): An X-ray diffraction study of alkylammonium humate complexes. *Colloid Polym. Sci.* 266, p. 734-738.
- [8] Kördel, W. (1997.): Fate and effects of contaminants in soils as influenced by natural organic material. *Chemistry International.* 19, p. 136-140.
- [9] Mészáros R. (2009.): Ellentétes töltésű polielektrolitok és tenzidek asszociációja, MTA doktori értekezés, ELTE Kémiai Intézet, Budapest