

Štúdium adsorpcie rezíduí herbicídov na aktívnom uhlí pri technologickom spracovaní cukrovej repy

JOZEF TEKEL — JANA KOVAČIČOVÁ — JOZEF KOVÁČ

Súhrn. Experimentálne sa študovala adsorpcia herbicídov, používaných pri pestovaní cukrovej repy, na aktívnom uhlí, ktoré sa pridáva v cukrovarníckom procese na epuráciu difúznej šťavy. Porovnával sa priebeh adsorpcie herbicídov z vodného prostredia a z prostredia organické rozpúšťadla—voda. Z vodného prostredia sa na hladine fortifikácie difúznej šťavy $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ herbicídy adsorbovali 3,4—8,7-násobne účinnejšie ako z prostredia organické rozpúšťadla—voda, podľa druhu herbicídu. Aj na iných hladinách fortifikácie bola adsorpcia herbicídov z vodného prostredia podstatne účinnejšia.

V modelovom pokuse spracovania cukrovej repy, fortifikovanej na hladine $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ fenmedifamom, desmedifamom, lenacilom a chloridazónom, zistila sa hladina rezíduí študovaných herbicídov v cukre o 1 až 2 poriadky nižšia oproti základnej surovine, nezávisle od spôsobu extrakcie sacharózy (voda, resp. organické rozpúšťadla—voda). Stanovil sa aj obsah rezíduí herbicídov v jednotlivých cukrovarníckych medziproduktoch a produktoch.

Vzhľadom na rozširujúce sa používanie herbicídov pri pestovaní cukrovej repy existuje reálne riziko kontaminácie plodiny v štádiu zberu rezíduami týchto látok. V priebehu cukrovarníckeho spracovania repy obsah rezíduí herbicídov klesá vplyvom technologických operácií, nemožno však úplne vylúčiť možnosť kontaminácie cukru. Z faktorov, ktoré ovplyvňujú pokles rezíduí herbicídov počas technologického spracovania cukrovej repy, hlavný význam má hydrolýza v prostredí difúznej šťavy a adsorpcia na aktívnom uhlí, ktoré sa používajú v cukrovarníckej technológii pri epurácii difúznej šťavy. V tejto práci sme experimentálne študovali priebeh adsorpcie niektorých herbicídov na aktívnom uhlí v prostredí difúznej šťavy. Do štúdie sme zaradili herbicídy používané v poľnohospodárskej praxi pri ošetrovaní porastov cukrovej repy

Ing. Jozef Tekel, Ing. Jana Kovačičová, CSc., Výskumný ústav potravinársky, Trenčianska 53, 825 09 Bratislava.

Doc. Ing. Jozef Kováč, CSc., Výskumný ústav chemickej technológie, Dimitrovova 34, 836 03 Bratislava.

a tiež atrazín, ktorý sa pre značnú perzistenciu bežne vyskytuje v pôdach, kde sa v predošlých obdobiach pestovala kukurica.

Pri klasickej technológii výroby cukru sa používa na extrakciu sladkých rezkov horúca voda (78—80 °C). Aby sa zvýšila výťažnosť extrakcie sacharózy zo sladkých rezkov cukrovej repy a znížil prechod necukorných zložiek do difúznej šťavy, vo Výskumnom ústave potravinárskom v Bratislave sa overovala extrakcia sacharózy z cukrovej repy v systéme organické rozpúšťadlo—voda pri teplote 40—42 °C [1]. Na zlepšenie epuračného efektu sa do difúznej šťavy pridáva aktívne uhlie v množstve 0,5 hmot. % na obsah sacharózy v difúznej šťave.

Adsorpčná izoterma pre jednotlivé herbicídy na aktívnom uhlí sa sledovala na reálnej difúznej šťave. Množstvo adsorbovaného herbicídu sa stanovilo z rozdielu medzi prídavkom herbicídu do difúznej šťavy a nájdeným zvyškom v difúznej šťave. Na stanovenie obsahu herbicídov v difúznej šťave sa použila chronometrická metóda založená na princípe inhibície Hillovej reakcie po rozdelení reziduí herbicídov chromatografiou na tenkej vrstve. Metodiku stanovenia opisujú práce [2—4].

Materiál a metódy

Pomôcky a chemikálie: vákuová rotačná odparka, termostat Vibrotherm, chromatografické dosky Silufol^R (20 × 20 cm), vyvíjacie chromatografické komory, aktívne uhlie, čerstvo predestilované rozpúšťadlá čistoty p. a., Polarimeter Polamat (Carl Zeiss, Jena, DDR), štandardné roztoky herbicídov v organickom rozpúšťadle, 1—5 µg.cm⁻³ (chloridazón), 0,2—1,0 µg.cm⁻³ (fenmedifam, desmedifam, lenacil, atrazín).

Adsorpcia herbicídov z prostredia organické rozpúšťadlo—voda. Difúznú šťavu sme pripravili extrakciou 555 g rezkov cukrovej repy 1000 cm³ zmesi organické rozpúšťadlo—voda pri teplote 40—42 °C. Extrahovali sme v termostate a v nádobe objemu 4000 cm³. Čas difúzie bol 85 min. Obsah sacharózy v difúznej šťave, stanovený polarimetricky, bol 7,46 %.

Do Erlenmeyerovej banky objemu 100 cm³ sme odpipetovali 50 cm³ difúznej šťavy fortifikovanej herbicídmi v rozpätí 0,25—2,0 mg.kg⁻¹. Vzorky difúznej šťavy sme fortifikovali tak, aby hladina reziduí jednotlivých herbicídov v difúznej šťave bola 0,25, 0,50, 0,75, 1,0 1,5 a 2,0 mg.kg⁻¹. Na fortifikáciu sme použili zásobný roztok štandardov herbicídov v organickom rozpúšťadle (50 µg.cm⁻³). Do každej banky sme pridali 20 mg aktívneho uhlia. Banky sme vložili do termostatu s vibračným držiakom baniek, ktorého vodný kúpeľ mal teplotu 40 °C. Čas adsorpcie bol 30 min. Banky sa počas celej adsorpcie trepali

v termostate. Po skončení adsorpcie sme aktívne uhlie odfiltrovali cez dvojité filtračný papier s modrou páskou a filtrát sme zbavili organického rozpúšťadla na vákuovej rotačnej odparke pri teplote 40 °C na vodnom kúpeli. Vodnú fázu sme extrahovali v rozdeľovacom lieviku na objem 100 cm³ 2 × 25 cm³ chloroformu. Spojené chloroformové extrakty sme prefiltrovali cez 2 g bezvodého síranu sodného a z filtrátu sme odparili chloroform na vákuovej odparke pri teplote 40 °C. Odparok sme rozpustili v organickom rozpúšťadle (tab. 1).

Obsah herbicídov sme vyhodnotili chronometricky po chromatografii na tenkej vrstve Silufolu [4].

Tabuľka 1

Table 1

Hladina fortifikácie ¹ [mg.kg ⁻¹]	Objem roztoku na vyhodnotenie ² [cm ³]	
	chloridazón ³	fenmedifam, lenacil, atrazín ⁴
0,25	2,5	12,5
0,5	5,0	25,0
0,75	7,5	37,5
1,0	10,0	50,0
1,5	15,0	75,0
2,0	20,0	100,0

¹Fortification level; ²Volume of solution under investigation; ³Chloridazone, ⁴Phenmedipham, lenacil, atrazine.

Adsorpcie herbicídov z vodného prostredia. Študovali sme aj priebeh adsorpcie herbicídov na aktívnom uhlí z vodného prostredia (bez organického rozpúšťadla), aby sme mohli porovnať vplyv adsorpcie na pokles rezíduí pri klasickej cukrovarníckej technológii a pri technológii založenej na využití organického rozpúšťadla. Pri týchto pokusoch sme opäť vychádzali z difúznej šťavy pripravejnej extrakciou rezkov cukrovej repy zmesou organické rozpúšťadlo—voda. Objem 50 cm³ difúznej šťavy sme rovnako ako v predchádzajúcich pokusoch fortifikovali na hladinu 0,5—2,0 mg.kg⁻¹ prídavkom 25—100 µg herbicídu. Z fortifikovaných vzoriek sme pri teplote 40 °C odparili organické rozpúšťadlo na vákuovej rotačnej odparke a potom ku každej pridali 20 mg aktívneho uhlia. Adsorpcia sa robila 30 min pri teplote 40 °C v termostate za stáleho trepania. Ďalší postup bol rovnaký ako pri adsorpcii z prostredia organické rozpúšťadlo—voda.

Dynamika rezíduí herbicídov pri technologickom spracovaní cukrovej repy — modelový pokus. Vplyv prostredia na priebeh adsorpcie herbicídov v technologickom procese sme sledovali v modelovom pokuse. Cukrovú repu, fortifikovanú študovanými herbicídmi na hladinu 10 mg.kg⁻¹ (fenmedifam, desmedifam, lenacil, chloridazón), sme spracovali na laboratórnom cukrovarníckom zariadení až na konečné produkty (cukor, melasa). V dvoch paralelných pokusoch

sme rezky fortifikovanej cukrovej repy extrahovali vodou (klasická technológia), resp. zmesou organické rozpúšťadlo—voda. V oboch prípadoch sa pri epurácii difúznej šťavy použil prídavok aktívneho uhlia 0,5 hmot. % na obsah sacharózy v difúznej šťave. Jednotlivé technologické stupne (difúzna šťava, ťažká šťava, cukor, zadina, melasa) sme analyzovali na obsah rezíduí pridaných herbicídov chronometricky po rozdelení chromatografiou na tenkej vrstve [4].

Výsledky a diskusia

Priebeh adsorpcie herbicídov na aktívnom uhlí z prostredia difúznej šťavy v závislosti od hladiny fortifikácie a od druhu kvapalného prostredia pre jednotlivé herbicídy uvádzajú tabuľky 2—5. Obrázky 1 a 2 graficky znázorňujú

Tabuľka 2. Adsorpcia fenmedifamu na aktívnom uhlí z difúznej šťavy pri teplote 40 °C
Table 2. Adsorption of phenmedipham from raw juice, on charcoal at a temperature of 40 °C

Pridané ¹ [μg]	Prostredie organické rozpúšťadlo—voda ²			Vodné prostredie ³		
	nájdené ⁴ [μg]	adsorbované ⁵ [μg.kg ⁻¹]	úbytok ⁶ [%]	nájdené ⁴ [μg]	adsorbované ⁵ [μg.g ⁻¹]	úbytok ⁶ [%]
12,5	10,3	110	17,6			
25,0	20,7	215	17,2	0,9	1205	96,4
37,5	31,3	310	16,5			
50,0	41,6	420	16,8	1,6	2420	96,8
75,0	62,3	635	16,9	9,2	3290	87,7
100,0	83,5	825	16,5	16,3	4185	83,7

¹ Amount added; ² Water—organic solvent medium; ³ Water medium; ⁴ Amount found; ⁵ Amount adsorbed; ⁶ Decrease.

Tabuľka 3. Adsorpcia lenacilu na aktívnom uhlí z difúznej šťavy pri teplote 40 °C
Table 3. Adsorption of lenacil from raw juice, on charcoal at a temperature of 40 °C

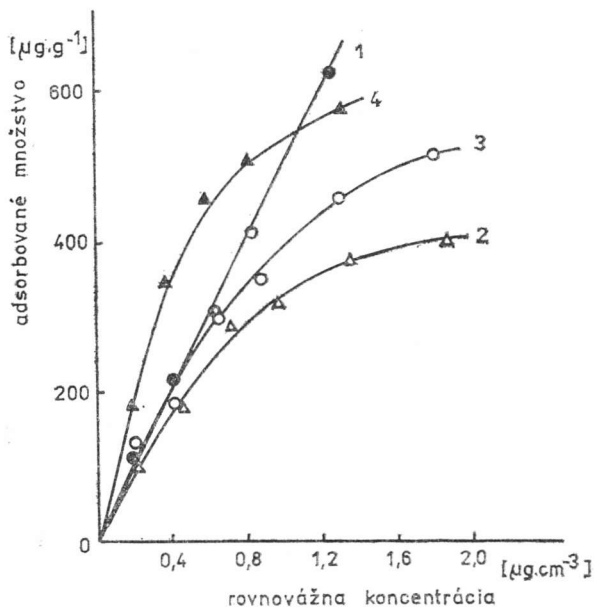
Pridané ¹ [μg]	Prostredie organické rozpúšťadlo—voda ²			Vodné prostredie ³		
	nájdené ⁴ [μg]	adsorbované ⁵ [μg.kg ⁻¹]	úbytok ⁶ [%]	nájdené ⁴ [μg]	adsorbované ⁵ [μg.kg ⁻¹]	úbytok ⁶ [%]
12,5	9,9	130	20,8			
25,0	21,2	190	15,2	7,9	885	68,4
37,5	31,4	305	16,2			
50,0	43,1	345	13,8	16,8	1660	66,4
75,0	65,8	460	12,3	31,0	2200	58,7
100,0	89,7	515	10,3	43,5	2825	56,5

¹—⁶See Table 2.

Tabuľka 4. Adsorpcia chloridazónu na aktívnom uhlí z difúznej šťavy pri teplote 40 °C
Table 4. Adsorption of chloridazone from raw juice, on charcoal at a temperature of 40 °C

Pridané ¹ [μg]	Prostredie organické rozpúšťadlo—voda ²			Vodné prostredie ³		
	nájdené ⁴ [μg]	adsorbované ⁵ [μg.g ⁻¹]	úbytok ⁶ [%]	nájdené ⁴ [μg]	adsorbované ⁵ [μg.g ⁻¹]	úbytok ⁶ [%]
12,5	8,8	185	29,6			
25,0	18,0	350	28,0	10,3	735	58,0
37,5	28,4	455	24,3			
50,0	39,9	505	20,2	20,8	1460	48,5
75,0	63,3	585	15,6	40,9	1705	45,5
100,0	86,5	675	13,5	54,6	2270	45,4

—⁶See Table 2.



Obr. 1. Adsorpčná izoterma fenmedifamu (1), atrazínu (2), lenacilu (3) a chloridazónu (4) z vodného prostredia (difúzna šťava) pri teplote 40 °C na aktívnom uhlí.

Fig. 1. Adsorption isotherm of phenmedipham (1), atrazine (2), lenacil (3) and chloridazone (4) from water medium (raw juice) on charcoal, at a temperature of 40 °C

adsorpčné izotermy jednotlivých herbicídov, t. j. závislosť množstva herbicídu adsorbovaného na 1 g adsorbentu od jeho koncentrácie v difúznej šťave. Obrázok 1 znázorňuje priebeh adsorpčných izoteriem pre difúzna šťavu získanú extrakciou sladkých rezkov cukrovej repy zmesou organické rozpúšťadlo—voda. Na obrázku 2 sú adsorpčné izotermy študovaných herbicídov z vodného prostredia.

Tabuľka 5. Adsorpcia atrazínu na aktívnom uhlí z difúznej šťavy pri teplote 40 °C
Table 5. Adsorption of atrazine from raw juice, on charcoal at a temperature of 40°C

Pridané*1 [μg]	Prostredie organické rozpúšťadlo—voda ²			Vodné prostredie ³		
	nájdene ⁴ [μg]	adsor- bované ⁵ [μg.kg ⁻¹]	úbytok ⁶ [%]	nájdene ⁴ [μg]	adsor- bované ⁵ [μg.g ⁻¹]	úbytok ⁶ [%]
12,5	10,4	105	16,8	6,5	925	74,0
25,0	21,3	185	14,8			
37,5	31,6	295	15,7			
50,0	43,6	320	12,8			
75,0	67,5	375	10,0	13,2	1840	73,6
100,0	92,0	400	8,0	23,5	2675	68,7
				30,7	3475	69,3

*Na 20 mg aktívneho uhlia v 50 cm³ difúznej šťavy.

*Per 20 mg of charcoal in 50 cm³ raw juice.

1—⁶See Table 2.

Tabuľka 6. Pokles rezíduí herbicídov v modelovom pokuse výroby cukru (prepočítané na obsah sacharózy). Hladina fortifikácie 1 mg.kg⁻¹ na hmotnosť cukrovej repy

Table 6. Decrease of herbicide residues recorded in a laboratory sugar-making experiment (calculated to sucrose content). At a fortification level of 10 mg kg⁻¹ per sugar beet mass

Materiál ¹	Obsah herbicídu ⁸ [mg.kg ⁻¹]							
	fenmedifam ⁹		desmedifam ¹⁰		lenacil ¹¹		chlorida- zón ¹²	
	A	B	A	B	A	B	A	B
repa, bulva ²	50,5	53,7	50,5	53,7	50,5	53,7	50,5	53,7
difúzna šta- va ³	0,50	19,7	0,35	7,4	16,6	10,6	7,43	10,15
ťažká šťava ⁴	0,06	0,06	0,05	0,05	1,63	2,08	2,62	3,87
melasa ⁵	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	8,54	8,44	21,17	23,2
cukor ⁶	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,10	0,18	0,24	0,40
cukor, zadina ⁷	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,29	0,55	0,63	1,42

A — klasická technológia, vodná extrakcia sladkých rezkov. B — nová technológia, extrakcia sladkých rezkov zmesou organické rozpúšťadlo—voda.

A — Classical technology, water extraction of cossettes. B — New technology, extraction of cossettes using water—organic solvent mixture.

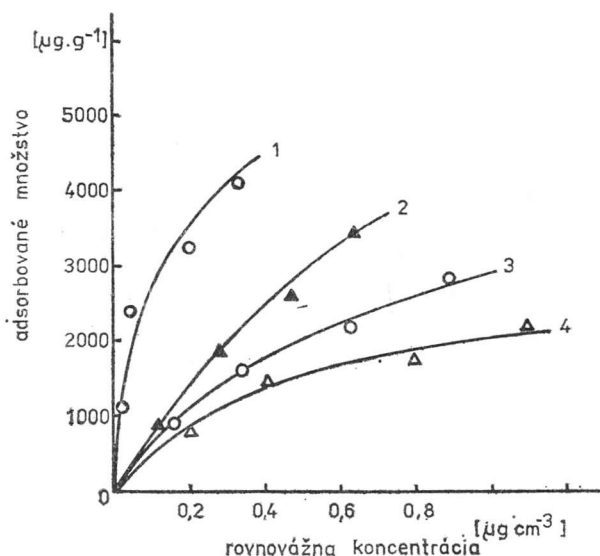
¹Raw material; ²Sugar beet bulb; ³Raw juice; ⁴Thick juice; ⁵Molasses; ⁶Sugar; ⁷Sugar, sugar made of inferior-quality juices; ⁸Herbicide content; ⁹Phenmedipharm; ¹⁰Desmedipharm; ¹¹Lenacil;

¹²Chloridazone.

Z porovnania úbytku herbicídov v difúznej šťave s obsahom organického rozpúšťadla a bez neho (tab. 2—5) je zrejmé, že adsorpcia herbicídov na aktívnom uhlí z vodného prostredia je podstatne účinnejšia pre všetky študované herbicídy. Napríklad pri najvyššej hladine fortifikácie 2 mg.kg⁻¹ bol úbytok fenmedifamu z prostredia organické rozpúšťadlo—voda 16,5 % oproti 83,8 % úbytku z vody. Pri lenacile bol úbytok z prostredia organické rozpúšťadlo—voda 10,3 % oproti 56,5 % úbytku z vody, pri chloridazóne 13,5 % oproti

45,4 % a pri atrazíne 8 % oproti 69,3 %. Tieto rozdiely vysvetľujeme desorpčným účinkom organického rozpúšťadla.

Tabuľka 6 porovnáva výsledky analýz jednotlivých cukrovarníckych medzi-produktov, získaných v modelovom pokuse na fortifikovanej cukrovej repe na hladine $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, pri dvoch rôznych technológiách spracovania (extrakcie sacharózy) základnej suroviny.



Obr. 2. Adsorpčná izoterma fenmedifamu (1), chloridazónu (2), lenacilu (3) a atrazínu (4) z prostredia organické rozpúšťadlo—voda (difúzna šťava) pri teplote 40°C na aktívnom uhlí.

Fig. 2. Adsorption isotherm of phenmedipham (1), chloridazone (2), lenacil (3) and atrazine (4) from water—organic solvent medium (raw juice) on charcoal, at a temperature of 40°C .

Z výsledkov vidieť podstatný rozdiel v rýchlosti poklesu hladiny rezíduí fenmedifamu a desmedifamu na jednej strane a lenacilu a chloridazónu na strane druhej, ktorý je výrazný najmä v difúznej šťave. Tento rozdiel však nemožno pripísať výhradne rozdielom v adsorpcii na aktívnom uhlí. Operácia zahusťovania difúznej šťavy na ťažkú šťavu prebieha pri oboch technológiách pri teplote $98\text{--}102^\circ\text{C}$, čo výrazne urýchľuje pokles obsahu rezíduí herbicídov, najmä fenmedifamu a desmedifamu. Na poklese hladiny rezíduí sa tu okrem adsorpcie zúčastňuje aj hydrolytický rozklad herbicídnych zlúčenín. Fenmedifam a desmedifam patria medzi hydrolyticky labilné zlúčeniny, lenacil a chloridazón sú výrazne stabilnejšie, čo sme experimentálne potvrdili. Z doterajších experimentálnych výsledkov, ktoré budú súhrnne publikované neskôr,

vyplýva, že čiastočná hydrolyza fenmedifamu prebieha už pri teplote 40 °C. Preto aj pri štúdiu adsorpcie fenmedifamu nemožno jeho úbytok v difúznej štave jednoznačne pokladať iba za adsorbované množstvo na aktívnom uhlí (tab. 2). Na zjednodušenie vzájomného porovnania adsorpcných izoteriem študovaných herbicídov sme však zvolili rovnaký spôsob vyjadrenia experimentálnych výsledkov.

Záver

Štúdium adsorpcie vybraných herbicídov na aktívnom uhlí ukázalo, že rezíduá herbicídov sa adsorbujú podstatne účinnejšie z vodného prostredia ako z prostredia organické rozpúšťadlo—voda. Táto skutočnosť má vplyv aj na pokles rezíduí herbicídov pri spracovaní cukrovej repy rôznymi technológiami extrakcie sacharózy zo sladkých rezkov cukrovej repy. Konečné hladiny rezíduí herbicídov v cukre boli v oboch prípadoch o 1 až 2 poriadky nižšie oproti hladinám v základnej fortifikovanej cukrovej repe.

Literatúra

1. ZÁVODSKÝ, L.: Čs. a.o. 214999, 1979.
2. KOVÁČ, J. — KURUCOVÁ, M. — HENSELOVÁ, M. — BÁTORA, V. — BENADA, J.: Čs. a.o. 223118, 1983.
3. KOVÁČ, J. — KURUCOVÁ, M. — BÁTORA, V. — TEKEĽ, J. — STRNISKOVÁ, V.: J. Chromatogr., 280, 1983, s. 176.
4. TEKEĽ, J.: Bull. potrav. výskumu, 23 (3), 1984, č. 1, s. 53.

Изучение адсорбции остатков гербицидов активированным углем при технологической переработке сахарной свеклы

Резюме

Экспериментально изучалась адсорбция гербицидов, используемых при выращивании сахарной свеклы, активированным углем, который добавляется в процессе сахароварения для очистки диффузионного сока. Сравнивался ход адсорбции из водной среды и из среды органический растворитель—вода. Из водной среды на уровне обогащения диффузионного сока 2 мг. кг⁻¹ гербициды адсорбировались в 3,4—8,7 раз более эффективно, чем из среды органический растворитель—вода, в зависимости от вида гербицида. И на других уровнях обогащения адсорбция гербицидов была существенно эффективнее из водной среды.

В модельном опыте переработки сахарной свеклы, обогащенной на уровне $10 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ фенмедифамом, десмедифамом, ленацилом и хлоридазоном был обнаружен уровень остатков изучаемых гербицидов в сахаре на 1—2 порядка ниже по сравнению с исходным сырьем, вне зависимости от способа экстракции сахарозы (вода, органический растворитель — вода). Было определено и содержание остатков гербицидов в отдельных промежуточных и конечных продуктах сахароварения.

Adsorption of herbicide residues on charcoal at technological processing of sugar beet

Summary

The adsorption of herbicides on active charcoal used for the purification of raw juice in the course of sugar beet processing has been studied experimentally. The herbicides under investigation were those currently used in sugar beet growing. The adsorption from water and water—organic solvent media has been compared. At the fortification level of the raw juice of 2 mg kg^{-1} , the herbicides were adsorbed more effectively by a factor of 3,4 to 8,7 from water than from the water—organic solvent mixture, depending on the type of the herbicide. In a laboratory model experiment of processing sugar beet fortified to 10 mg kg^{-1} with phenmedipham, desmedipham, lenacil and chloridazone, the levels of the respective herbicides in the resulting sugar were found to be 1 to 2 orders lower compared to the unprocessed sugar beet, independently of the technology of extracting sucrose (with water or water—organic solvent mixture). The content of the herbicide residues at different stages of the sugar-making process, i.e. in different intermediate products, has also been determined.