

KÖRNYEZETTUDOMÁNYI DOKTORI ISKOLÁK KONFERENCIÁJA

2012. augusztus 30.-31.



Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest

A kiadvány a Környezettudományi Doktori Iskolák Konferenciájára készített bővített absztraktokat tartalmazza, az absztraktok sorrendje követi az előadások sorrendjét.

Kiadja az Eötvös Loránd Tudományegyetem.

ISBN 978-963-284-242-4

A kiadvány a Pátria Nyomda Zrt. nyomdájában készült.

Nemzeti Fejlesztési Ügynökség
www.ujszechenyiterv.gov.hu
06 40 638 638



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

REAKCIÓKÖRÜLMÉNYEK HATÁSA AROMÁS VEGYÜLETEK VÁKUUM-ULTRAIBOLYA FOTOLÍZISÉRE

¹ *Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar, Kémiai Tanszékcsoport, Környezetkémiai Kutatócsoport, Szeged, Rerrich Béla tér 1. H-6720*

² *Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Szeged, Dóm tér 7. H-6720*

³ *EMPA, Swiss Federal Laboratories for Material Testing and Research, Laboratory for High Performance Ceramics, Dübendorf, Überlandstrasse 129. CH-8600*

Kivonat

A környezetvédelem szempontjából egyre nagyobb jelentőséggel bírnak azok a víztisztítási módszerek, melyek a biológiailag nehezen lebontható, ennek következtében kis koncentrációban ivóvizeinkben is megjelenő, toxikus vegyületek eltávolítására alkalmasak. Ezen eljárások egy csoportját alkotják a gyökgeneráláson alapuló nagyhatékonyságú oxidációs eljárások. A képződött gyökök közül reaktivitása alapján kiemelkedik a hidroxilgyök.

A vákuum-ultraibolya (VUV) fotolízis során első lépésben a vízmolekulákból hidrogénatomok és hidroxilgyökök képződnek. Az így létrejött primer gyökkészlet, valamint a belőlük képződött egyéb oxigéntartalmú reaktív részecskék koncentrációja és további sorsa nagymértékben függ a reakciókörülményektől, a szerves célvegyületek kémiai szerkezetétől és koncentrációjától.

Munkánk során gyógyszerhatóanyagok (ibuprofen, ketoprofen, naproxen és diclofenac), peszticid-hatóanyagok (fenuron, monuron és diuron), ill. egy egyszerű aromás vegyület, a fenol vizes oldatának

Arany Eszter¹ – Kozmér Zsuzsanna² – Apáti László² –
Alapi Tünde^{1,2} – Gajdáné Schrantz Krisztina^{1,2,3} – Dombi
András¹

REAKCIÓKÖRÜLMÉNYEK HATÁSA AROMÁS VEGYÜLETEK VÁKUUM-ULTRAIBOLYA FOTOLÍZISÉRE

¹ *Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és
Informatikai Kar, Kémiai Tanszékcsoport, Környezetkémiai
Kutatócsoport, Szeged, Rerrich Béla tér 1. H-6720*

² *Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és
Informatikai Kar, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék,
Szeged, Dóm tér 7. H-6720*

³ *EMPA, Swiss Federal Laboratories for Material Testing and
Research, Laboratory for High Performance Ceramics,
Dübendorf, Überlandstrasse 129. CH-8600*

Kivonat

A környezetvédelem szempontjából egyre nagyobb jelentőséggel bírnak azok a víztisztítási módszerek, melyek a biológiailag nehezen lebontható, ennek következtében kis koncentrációban ivóvizeinkben is megjelenő, toxikus vegyületek eltávolítására alkalmasak. Ezen eljárások egy csoportját alkotják a gyökgeneráláson alapuló nagyhatékonyságú oxidációs eljárások. A képződött gyökök közül reaktivitása alapján kiemelkedik a hidroxilgyök.

A vákuum-ultraibolya (VUV) fotolízis során első lépésben a vízmolekulákból hidrogénatomok és hidroxilgyökök képződnek. Az így létrejött primer gyökkészlet, valamint a belőlük képződött egyéb oxigéntartalmú reaktív részecskék koncentrációja és további sorsa nagymértékben függ a reakciókörülményektől, a szerves célvegyületek kémiai szerkezetétől és koncentrációjától.

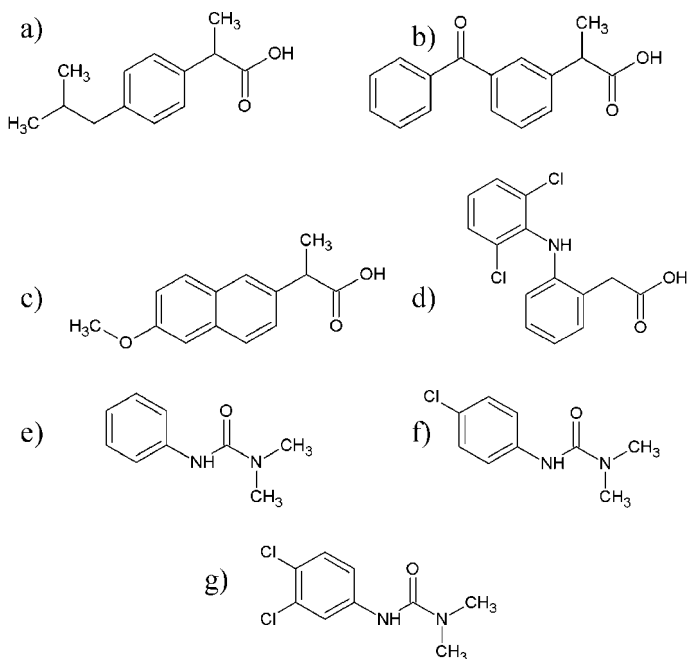
Munkánk során gyógyszerhatóanyagok (ibuprofen, ketoprofen, naproxen és diclofenac), peszticid-hatóanyagok (fenuron, monuron és diuron), ill. egy egyszerű aromás vegyület, a fenol vizes oldatának VUV-fotolízisével foglalkoztunk, fényforrásként 172 nm-es hullámhosszúságon sugárzó xenon excimer lámpát használva. Változtatva a molekulárisan oldott oxigén koncentrációját, különböző gyökfogókat, gyöktranszfereket adva a reakcióelegyhez, igyekeztünk átfogó képet kapni a különböző szerkezetű szerves vegyületek VUV-fotolízise során lejátszódó folyamatokról, illetve a képződött primer és szekunder gyökök szerepéről.

Bevezetés

Napjainkban toxikus vegyületek jelentek meg a felszíni vizekben. Ennek egyik oka az elterjedt gyógyszer- és növényvédőszer-használat, a másik pedig, hogy ezen, sok esetben az emberi szervezetre igen veszélyes vegyszerek a hagyományos víztisztítási eljárásokkal nem minden esetben távolíthatók el, így azok bekerülhetnek természetes vizeinkbe és az ivóvízbe is. Az ilyen perzisztens szennyezőanyagok eltávolítása érdekében szükség van a víztisztítási technológiák fejlesztésére.

Az általunk tanulmányozott (*1. ábra*) négy, nem szteroid gyulladáscsökkentő, aromás karbonsavat, az ibuprofent (Ibu), a ketoprofent (Keto), a naproxent (Nap) és a diclofenacot (Dicl) $\mu\text{g dm}^{-3}$ -es maximális koncentrációban mutatták ki természetes vizekből (FERNÁNDEZ ÉS MTSAL., 2010), (LA FARRÉ ÉS MTSAL., 2001), (TERNES, 1998). A fenilurea peszticidek közé tartozó gyomirtó hatóanyagok közül a fenuront (Fen), a monuront (Mon) és a diuront (Diu) vizsgáltuk, melyek kémiai szerkezetükben egymástól csupán az aromás gyűrűhöz kapcsolódó klóratomok számában különböznek (*1. ábra*). Általában egy vegyület annál ellenállóbb a természetes

lebontással szemben, minél több benne a klór-szubsztituens. A Diu-t $8,7 \mu\text{g dm}^{-3}$ -es koncentrációban mutatták ki felszíni vizekből (BLANCHOUD ÉS MTSAI., 2004).



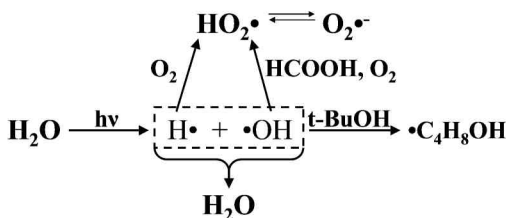
1. ábra: a) Az Ibu, b) a Keto, c) a Nap, d) a Dicl, e) a Fen, f) a Mon és g) a Diu szerkezeti képlete

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások, melyek megoldást jelenthetnek a hagyományos víztisztítási módszereknek ellenálló vegyületek eltávolítására, a célvegyületekkel hatékonyan elreagáló gyökök generálásán alapulnak. A nagy reaktivitású, kis szelektivitású és rövid élettartamú hidroxilgyök ($\bullet\text{OH}$) kiemelkedik a reaktív részecskék közül.

A VUV-fotólízis során a vízmolekulából első lépésben $\bullet\text{OH}$ és hidrogénatom ($\text{H}\bullet$) képződik. Ezek a primer gyökök azonban nagy valószínűséggel a vízmolekulák által alkotott

ún. „kalitkában” helyezkednek el, ami miatt rekombinációjuk nagymértékben kedvezményezett (LÁSZLÓ, 2001). Amennyiben valamilyen gyöktranszfer hatású vegyületet adunk az oldathoz, kompetíció léphet fel az adott vegyület és a szerves szennyezőanyag között a víz homolízise során képződött primer gyökökért, ill. lehetőség nyílik újabb reaktív részecskék keletkezésére.

A molekulárisan oldott oxigén kiragadhatja a H•-t a kalitkából, további oxigéntartalmú részecskéket: hidroperoxilgyököt/szuperoxid gyökiont ($\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-$) eredményezve, ill. megnövelve az oldatbeli gyökkoncentrációt. Elterjedt gyökátvivő anyag a hangyasav is, mely oxigén jelenlétében a reaktív $\cdot\text{OH}$ -öt kevésbé reaktív $\text{HO}_2\cdot$ -ké alakítja (WOJNÁROVITS, 2007, ALFASSI, 1997). A terc-butanolt (t-BuOH) általában $\cdot\text{OH}$ -fogóként alkalmazzák, a belőle képződő 2,2-dimetil-2-hidroxi-etil gyök ($\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{OH}$) reaktivitása elhanyagolható (WOJNÁROVITS, 2007) (2. ábra).

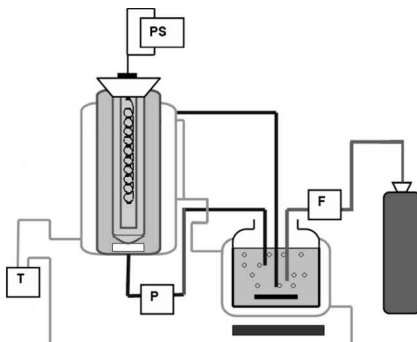


2. ábra: Különböző reakciókörülmények között kialakuló gyökkészlet vizes oldatok VUV-fotolízise során

A különböző gyökök szerves szubsztrátumok VUV-bontása során betöltött szerepének tisztázása végett négy gyógyszerhatóanyag (Ibu, Keto, Nap és Dicl), ill. három peszticid-hatóanyag (Fen, Mon és Diu) VUV-átalakulásának sebességét hasonlítottuk össze oxigén jelenlétében és oxigénmentes körülmények között. Egyéb gyöktranszfer vegyületek hatását egy egyszerűbb modellmolekula, a fenol (PhOH) fotolízise során vizsgáltuk.

Kísérleti rész

A 250 cm^3 térfogatú, a PhOH és a gyógyszerhatóanyagok esetében $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ -es, a gyomirtó hatóanyagok esetében pedig $1,7 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ -es kiindulási koncentrációjú oldatokat $375 \text{ cm}^3 \text{ perc}^{-1}$ -es áramlási sebességgel keringettük egy $25 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ -ra termosztált, recirkulációs reaktorban (3. ábra). Fényforrásként 20 W-os elektromos teljesítményű, 130 mm hosszú, 40 mm-es külső átmérőjű Radium XeradexTM típusú Xe₂ excimer lámpát használtunk ($\lambda = 172 \pm 14 \text{ nm}$). A megvilágítás ideje alatt, ill. a reakciók indítása előtt 15-30 perccel 4.5-ös N₂-t vagy 2.5-ös, ill. 4.5-ös O₂-t (oldott oxigénkoncentráció: $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) vezetünk $600 \text{ cm}^3 \text{ perc}^{-1}$ -es áramlási sebességgel a rendszerbe.



3. ábra: A fotokémiai reaktor vázlata

Az oldatok elkészítéséhez analitikai tisztaságú vegyszereket és nagy tisztaságú (MILLIPORE Milli-Q Direct 8/16) vizet használtunk. A gyöktranszfer vizsgálatok esetében az oldatok $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ -es koncentrációban t-BuOH-t vagy $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ -es koncentrációban hangyasavat tartalmaztak.

A szerves modellvegyületek és köztitermékeinek elválasztásához Agilent 1100-as típusú, diódasoros UV-Vis detektorral rendelkező HPLC-t használtunk. A

gyógyszermolekulák elválasztása 2,6 μm -es szemcseméretű, 100 mm hosszú C18-as Kinetex oszlopon történt, eluensként 0,8 ml perc^{-1} -es áramlási sebességgel 50-50 %-ban acetonitrilt és 1 %-os ecetsavoldatot alkalmazva. A peszticid-hatóanyagok és a PhOH elválasztásához 5 μm -es szemcseméretű 150 mm hosszú, C18-as LiChrospher oszlopot használtunk, eluensként metanol és víz 60:40 arányú keverékét használva, 0,8 ml perc^{-1} -es áramlási sebesség mellett.

Eredmények és értékelésük

A molekulárisan oldott oxigén hatását mind a nyolc kiindulási vegyület VUV-fotolízise során megvizsgáltuk. Feltételezve, hogy szubsztrátumaink elsősorban a $\bullet\text{OH}$ -kel való reakciók során alakulnak át, ill. hogy a $\bullet\text{OH}$ -k koncentrációja a folyamatos besugárzás révén állandónak tekinthető, a vizsgált molekulák bomlását jobb közelítés híján pszeudo elsőrendű kinetikával írtuk le. A kezdeti reakciósebességeket az $\ln(c_0/c)$ vs. t függvényekre illesztett egyenesek meredekségéből kapott látszólagos reakció-sebességi együtthatókból számoltuk ki (ahol c_0 a lebontandó vegyület kezdeti, c az aktuális koncentrációja, t pedig a reakcióidő).

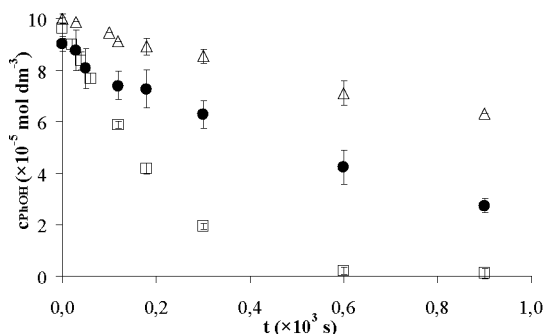
1. táblázat: A vizsgált vegyületek VUV-fotolízise során mért kezdeti reakciósebesség-értékek oxigénmentes körülmények között, ill. oxigén jelenlétében

r_0 ($\times 10^{-7}$ mol dm^{-3} s^{-1})								
gáz	Ibu	Keto	Nap	Dicl	Fen	Mon	Diu	PhOH
N_2	4,5	9,0	8,2	6,8	4,6	4,6	5,0	1,3
O_2	5,8	9,5	7,1	7,1	5,4	5,3	7,0	3,7

Az oldott oxigén csak a Diu és a PhOH kezdeti átalakulásának sebességét növelte meg szignifikánsan, a többi szubsztrátum

esetében a hatása nem volt számottevő (1. táblázat). A Diu és a PhOH esetében az átalakulás sebességének növekedése feltehetően az oxigén jelenlétében megnövekedett $\bullet\text{OH}$ koncentrációnak, ill. a redukáló típusú $\text{H}\bullet$ -k oxidáló típusú $\text{HO}_2\bullet$ -ké való alakulásának tudható be (2. ábra).

Mivel az oldott oxigén több úton is befolyásolhatja a kiindulási vegyületek átalakulásának sebességét, a PhOH esetében a gyöktranszferék közül a hangyasav és a t-BuOH hatását is megvizsgáltuk (4. ábra).



4. ábra: A PhOH VUV-fotólízise, gyöktranszferként O₂-t (□), O₂-t és hangyasavat (●), ill. O₂-t és t-BuOH-t (Δ) alkalmazva

Hangyasav és oxigén együttes jelenlétében mindkét primer gyök ($\text{H}\bullet$ és $\bullet\text{OH}$) kisebb reaktivitású $\text{HO}_2\bullet$ -ké alakul, ami a bomlási sebesség csökkenésére adhat magyarázatot (2. és 4. ábra). A PhOH átalakulásának sebessége t-BuOH alkalmazása esetében volt a legkisebb, hiszen ekkor úgy alakítjuk át a $\bullet\text{OH}$ -ket, hogy nem képződik belőlük további reaktív részecske (2. és 4. ábra). Abból, hogy hangyasav jelenlétében ennél nagyobb átalakulási sebességet tapasztaltunk arra következtethetünk, hogy kellően nagy koncentrációban a kevésbé reaktív $\text{HO}_2\bullet$ -k is hozzájárulhatnak a PhOH bomlásához.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönik a Társadalmi Megújulás Operatív Program (TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0005) és az Országos Tudományos Kutatási Alapprogram (NKTH OTKA CK 80193) anyagi támogatását.

Irodalomjegyzék

- Fernández, C., González-Doncel, M., Pro, J., Carbonell, G., Tarazona, J.V. (2010) Occurrence of pharmaceutically active compounds in surface waters of the Henares-Jarama-Tajo River system (Madrid, Spain) and a potential risk characterization *Sci. Total Environ.*, 408: 543-551.
- la Farré, M., Ferrer, I., Ginebreda, A., Figueras, M., Olivella, L., Tirapu, L., Vilanova, M., Barceló, D. (2001) Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography–mass spectrometry: methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*. *J. Chromatogr. A*, 938: 187–197.
- Ternes, T.A. (1998) Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res.*, 32: 3245-3260.
- Blanchoud, H., Farrugia, F., Mouchel, J.M. (2004) Pesticide uses and transfers in urbanised catchments. *Chemosphere*, 55: 905–913.
- László, Zs. (2001) *Vákuum-ultraibolya fotolízis alkalmazhatóságának vizsgálata környezeti szennyezők lebontására.* Doktori értekezés, Szegedi Tudományegyetem, Szeged.
- Wojnárovits, L. (2007) *Sugárkémia.* Akadémiai Kiadó, Budapest.
- Alfassi, Z. (1997) *Peroxyl radical.* John Wiley and Sons Ltd, Chichester.