

Magyar Kémikusok Egyesülete Csongrád Megyei Csoportja és a
Magyar Kémikusok Egyesülete rendezvénye



XLII. KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK

Előadás összefoglalók

Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza
Szeged, 2019. október 28-30.

Szerkesztették

Ádám Anna Adél,
SZTE TTIK Szerves Kémia Tanszék

Ziegenheim Szilveszter
SZTE TTIK Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

Lektorálta

Dr. Pálinkó István, egyetemi tanár
a Magyar Kémikusok Egyesületének főtitkára
SZTE TTIK Szerves Kémia Tanszék

ISBN 978-615-6018-01-4

SZULFAMETAZIN VIZES OLDATÁNAK KEZELÉSE UV, UV/VUV FOTOLÍZISSEL, ÓZONOS KEZELÉSSEL ÉS UV/ÓZON KOMBINÁCIÓJÁVAL

Farkas Luca^a, Ilaria Monzini^b, Náfrádi Máté^a, Fuderer Dalma^a, Alapi Tünde^a

^aSzegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Szeged

^bUniversity of Padova, Riviera Tito Livio, Padova

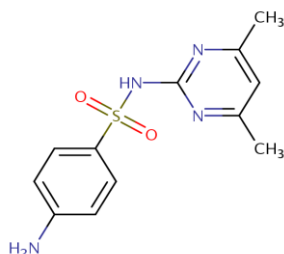
Absztrakt

Munkánk során a szulfametazin, az egyik legnagyobb mennyiségben használt antibiotikum átalakulását vizsgáltuk annak UV (254 nm), UV/VUV (254/185 nm) fotolízisét, ózonos kezelését, illetve annak UV fotolízissel való kombinációját. A szulfametazin koncentrációja UV sugárzás hatására is csökkent annak $1,0 \times 10^{-4}$ M koncentrációjú vizes oldatában, azonban a köztitermékek jelentős része nem alakult át, a besugárzott oldat KOI értéke nem csökkent. UV/VUV fotolízis során, a képződő HO•-nek köszönhetően az átalakulás sebessége több mint kétszeresére nőtt, a köztitermékek átalakulása is gyorsult, és a KOI értéke intenzíven csökkent. Az ózon meglehetősen szelektív oxidálószer, szerves vegyületekkel lejátszódó reakcióinak sebességi állandói széles skálán mozognak. Meglehetősen alacsony ózon koncentráció esetén is gyorsan alakul át a szulfametazin, azonban a KOI legfeljebb 45%-kal csökkenthető ebben az esetben. UV fotolízissel kombinálva az ózonos kezelést, a szulfametazin átalakulási sebessége csak kismértékben nőtt, ugyanakkor a mineralizáció sebességére pozitív hatással volt az UV fény és ózon együttes jelenléte. Egy vízkezelési módszer hatékonysága nem csupán a célvegyület átalakulási sebességével jellemezhető, hanem a cél elérése érdekében befektetendő energiaigénnyel is. Ennek megfelelően eredményeink alapján összehasonlítottuk az alkalmazott módszerek fajlagos elektromos energia felhasználását is.

Bevezetés

Az antibiotikumokat elterjedten alkalmazzák emberi és állati terápiára. Az állatok esetében az antimikrobiális tulajdonságú gyógyszerek felhasználása négyszer akkora (2010-ben 63151 ± 1560 tonna [1]), mint az emberi felhasználás. Az állatoknál nem csak betegségek kezelésére, hanem azok megelőzésére, illetve a növekedés gyorsítására is nagymértékben használnak antibiotikumokat. Az antibiotikumok jelentős része változatlanul, vagy csak részlegesen tovább alakulva, illetve metabolitok formájában távozik az élő szervezetből, és kiválasztódik az emberek és az állatok vizeletéből és bélsarából. Ennek, valamint a túlzott mértékű antibiotikum felhasználásnak köszönhetően nagy mennyiségű gyógyszermaradvány kerül ki a környezetbe, ahonnan bejutnak a talaj mélyebb rétegeibe, és szennyezik a talajvizet [2]. Felszívódnak a növényekben, hajlamosak a bioakkumulációra, ezáltal bejuthatnak a táplálékláncba. A szennyvízkezelés jelenleg alkalmazott módszerei azonban nem mindig

képesek a szennyvizekbe bekerülő antibiotikumokat megfelelő mértékben eltávolítani. Ennek egyik következménye, hogy az elmúlt évtizedekben az antibiotikum-rezisztens baktérium törzsek száma jelentősen megnőtt, ami beláthatatlan következményekkel járhat [1].



1. ábra A szulfametazin szerkezeti képlete

Az általunk vizsgált vegyület a szulfametazin, amely egy szulfonamid típusú szélesspektrumú antibiotikum, a leggyakoribb állatgyógyászatban alkalmazott antimikrobiális tulajdonságú gyógyszer. Bioakkumulációra hajlamos, rosszul adszorbeálódik a talajon, ezáltal eljut annak mélyebb rétegeibe. 2010-ben trágyában 91 mg kg^{-1} [1], a talajban pedig $0,18 \text{ mg kg}^{-1}$ [1] koncentrációban mutattak ki szulfametazint.

Kísérleti körülmények

A vizsgálatokhoz kétféle 20,5 mm átmérőjű, 227 mm hosszú, 15 W elektromos teljesítményű, és 4,3 W UV teljesítménnyel rendelkező, a LightTech által gyártott kisnyomású higanygőz lámpát használtunk. A két lámpa elektromos és geometriai paraméterei, valamint a 254 nm-re vonatkozó foton fluxusuk megegyezett (ferrioxalát aktinometriával meghatározva: $5,97 \times 10^{-6} \text{ mol}_{\text{photon}} \text{ s}^{-1}$). Az UV lámpa búrája hagyományos kvarcból készült, míg az UV/VUV lámpáé szintetikus kvarcból, mely a kvarccal ellentétben képes átengedni a 185 nm-es VUV fényt. Az ózon előállítására Ozomatic Modular 4HC típusú ózonizátort használtunk, melynek maximális elektromos teljesítménye 95 W. Az így előállított ózon koncentráció gáz fázisban, oxigén betáplálás mellett pedig 20 mg dm^{-3} .

A használt henger alakú üvegreaktor (belső átmérője 60 mm, hossza 320 mm) közepén helyezkedett el a fényforrás, az optikai úthossz így 20 mm volt. Minden esetben $0,500 \text{ dm}^{-3}$ térfogatú oldatot kezeltünk, amelyet oxigénnel, nitrogénnel, vagy levegővel, illetve oxigén/ózon gázkeverékkel buborékolattunk át. Az átbuborékolatás a reaktor alján lévő üvegszűrőn keresztül történt, az áramló gáz biztosította a megfelelő keveredést.

A szulfametazin koncentrációját $1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ között változtattuk a vizsgálatok során. A kezelt oldatok esetén a szulfametazin és közti-termékei elválasztása Agilent 1100 típusú HPLC-vel történt, Lichrospher 100, RP-18 oszlopot, eluensként pedig 40:60 metanol:víz

elegyet használtunk. Az eluens áramlási sebessége $1,0 \text{ cm}^{-3} \text{ perc}^{-1}$ volt. A szulfametazin detektálása UV/Vis DAD detektorral történt, 266 nm-en. A kezdeti átalakulási sebességet a kinetikai görbe kezdeti, lineáris szakaszára illesztett egyenes meredekségéből határoztuk meg.

A kémiai oxigénigény (KOI) mérése LCK1414 (Hach) típusú, $5,0 - 60,0 \text{ mg dm}^{-3}$ méréstartománnyal rendelkező kolorimetriás küvetteszttel történt. Az egyes minták spektrumainak felvételére Agilent 8453 spektrofotométert használtunk.

Méréseink során Milli-Q nagytisztaságú vizet, tisztított szennyvizet, illetve csapvizet használtunk, melyek jellemzőit az 1. táblázat tartalmazza.

1.táblázat A mátrixhatás vizsgálatához használt vizek jellemző értékei

| | csapvíz | tisztított szennyvíz |
|--|---------|----------------------|
| pH | 7,3 | 5,5 |
| Vezetőképesség ($\mu\text{S cm}^{-1}$) | 482 | 21,9 |
| KOI (mg dm^{-3}) | 0,69 | < 15 |
| $\text{NH}_4\text{-N}$ (mg dm^{-3}) | < 0,4 | < 0,4 |
| NO_3^- (mg dm^{-3}) | < 0,7 | 1,5 |
| Cl^- (mg dm^{-3}) | 8,75 | - |
| TOC (mg dm^{-3}) | 8 | - |

Eredmények és értékelésük

A szulfametazin oldat UV és UV/VUV fotolízise, valamint ózonos kezelése és annak UV fotolízissel való kombinációja esetén vizsgáltuk az oldott oxigén, a kiindulási szulfametazin koncentráció, illetve az ózonkoncentráció hatását a szulfametazin átalakulási sebességére. A kis intenzitású VUV fény jelentősen megnövelte az átalakulás hatékonyságát, ami a víz VUV fotolízise következtében képződő gyökök,

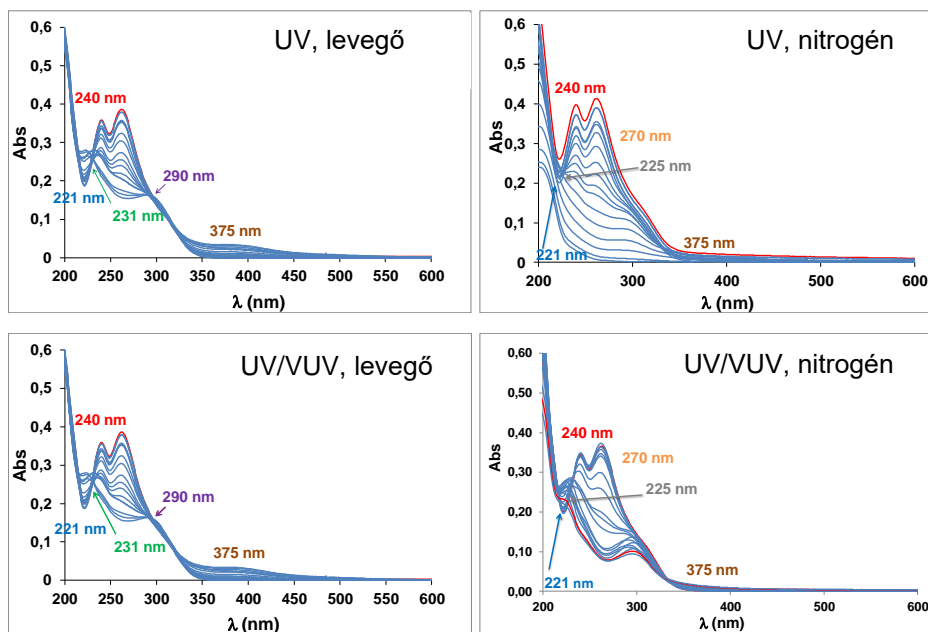


Elsősorban a $\text{HO}\bullet$ jelenlétével értelmezhető ($k(\text{szulfametazin} + \text{HO}\bullet) = 8,3 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ [3]).

UV fotolízis során a kiindulási koncentráció növelésével nő az elnyelt fény intenzitása és ennek megfelelően az átalakulás sebessége is. UV/VUV fotolízis során a szulfametazin átalakulását részben az UV fotolízis részben pedig a $\text{HO}\bullet$ -kel való reakció okozza. Annak ellenére, hogy a VUV fény intenzitása egy nagyságrenddel kisebb, mint az UV fényé, több mint kétszeresére növeli az átalakulási sebességet (2. Táblázat).

2. táblázat A szulfametazin UV és UV/VUV fotolízise során mért kezdeti átalakulási sebességek, azok hányadosai és a 254 nm-en elnyelt UV fény relatív intenzitása

| $c_0 (\times 10^{-5} \text{ M})$ | $I^{254 \text{ nm}}/I_0^{254 \text{ nm}}$ | $r_0^{\text{UV}}/r_0^{\text{UV/VUV}}$ | UV $r_0 (\times 10^{-8} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1})$ | UV/VUV |
|----------------------------------|---|---------------------------------------|--|--------|
| 1,0 | 0,38 | 4,1 | 0,83 | 3,44 |
| 2,0 | 0,75 | 2,4 | 2,13 | 5,00 |
| 4,5 | 0,93 | 2,1 | 2,81 | 5,82 |
| 6,5 | 0,96 | 1,9 | 3,24 | 6,28 |
| 10,0 | 0,98 | 2,1 | 3,20 | 6,87 |



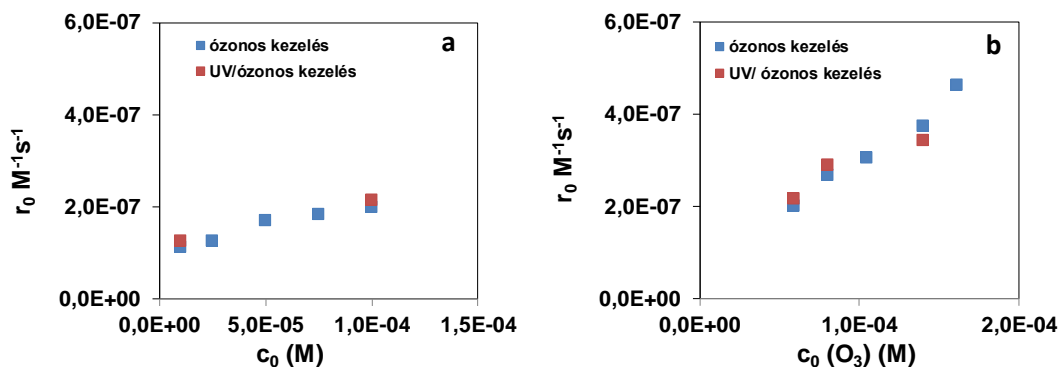
2. ábra Oldott oxigén hatása a spektrumokra UV és UV/VUV fotolízis során

Az oxigén általában pozitív hatással van a szerves vegyületek fotolízise és gyökös átalakulása esetén egyaránt. UV fotolízis során az oldott oxigén esetünkben kismértékben lassította a szulfametazin átalakulási sebességét (2. táblázat), a spektrumok alakjára viszont nem volt hatással (2. ábra). UV/VUV fotolízis esetén ezzel szemben az oldott oxigén hatása az UV spektrumok alakjának változásában is megnyilvánul, ugyanakkor nincs hatása az átalakulási sebességre. A HO•-kel való reakció és a molekuláris oldott oxigén jelenléte peroxilgyökökön keresztül új lehetőséget teremt a szulfametazin és köztitermékei átalakulására.

3. táblázat Az oldott oxigén hatása a szulfametazin átalakulási sebességére UV és UV/VUV fotolízis során, $1,0 \times 10^{-4}$ M kiindulási koncentrációjú oldatok esetén

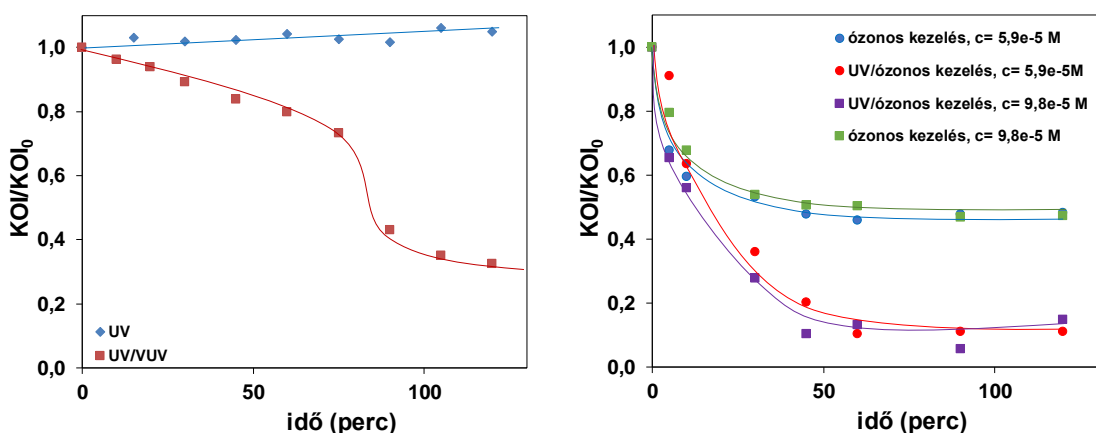
| r_0 ($\times 10^{-8} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) | | | |
|--|--------|--------|----------|
| | oxigén | levegő | nitrogén |
| UV | 2,51 | 2,65 | 3,34 |
| UV/VUV | 5,32 | 5,24 | 5,45 |

Ózonos kezelés során állandó ózon koncentráció ($c_{\text{O}_3}(\text{gáz fázis}) = 5,9 \times 10^{-5} \text{ M}$) mellett a szulfametazin kiindulási koncentrációjának növelésével, valamint állandó szulfametazin koncentráció ($1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$) mellett az ózon koncentrációjának növelésével egyaránt egyenesen arányosan nőtt az átalakulás sebessége (3. ábra). Az átalakulás sebességét csak kismértékben növeli meg az UV fény jelenléte annak ellenére, hogy az ózon vizes oldatának UV fotolízise jelentősen növeli a $\text{HO}\cdot$ képződés sebességét (3. ábra)



3. ábra A szulfametazin koncentrációjának (a), és az ózon kiindulási koncentrációjának (b) hatása az ózonos kezelés, és annak UV fotolízissel való kombinációja során

Az egyes módszereket összehasonlítottuk a mineralizáció hatékonysága szempontjából is (4. ábra). UV fotolízis során a KOI értéke nem változik, ugyanakkor UV/VUV fotolízis során jelentősen csökken, a változás sebessége megnő a szulfametazin átalakulása után. Ózonos kezelés során a KOI érték kezdetben meredeken csökken, azonban ózon koncentrációtól függetlenül, 24%-nál nagyobb mértékű csökkenést nem tudtunk elérni, ami az ózonnal lassan reagáló köztitermékek képződésére utal. Bár az UV fényvel való kombináció nem növelte a szulfametazin átalakulási sebességét, jelentősen megváltoztatta a mineralizáció hatékonyságát. Az ózon és UV fény együttes alkalmazása során a KOI folyamatosan csökken, a fotolízis végére az átalakulás mértéke eléri a 90%-ot (4. ábra).



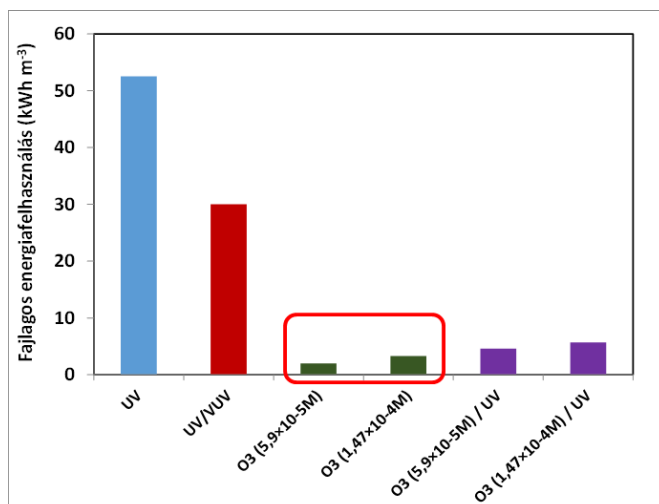
4. ábra A KOI értékének változása levegővel telített $1,0 \times 10^{-4}$ M kiindulási koncentrációjú szulfametazin oldatok UV és UV/VUV fotolízise (a), valamint ózonos kezelése és UV/ózonos kezelés kombinációja során (b)

Az egyes módszerek hatékonyságát a kiindulási vegyület átalakulási sebessége és a mineralizáció sebessége alapján egyaránt érdemes összehasonlítani. Ugyanakkor gyakorlati szempontból az is fontos, hogy a különböző mátrixok milyen mértékben képesek csökkenteni az átalakulási sebességet. Esetünkben mindkét vizsgált mátrix enyhén növelte a szulfametazin átalakulási sebességét (3. táblázat).

4. táblázat A szulfametazin átalakulási sebessége különböző mátrixokban

| | r_0 ($\times 10^{-7} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) | | |
|-------------------|--|---------|----------------------|
| | Milli-Q víz | csapvíz | Tisztított szennyvíz |
| UV | 0,32 | 0,42 | 0,45 |
| UV/VUV | 0,68 | 0,74 | 0,88 |
| ózonos kezelés | 2,01 | 2,65 | 3,41 |
| UV/ózonos kezelés | 2,16 | 3,04 | 3,81 |

A továbbiakban a Bolton által kialakított modell segítségével, az ózonizátor és a fényforrás teljesítményét felhasználva kiszámoltuk a fajlagos energiafelhasználást, azaz hogy 1 m^3 , $1,0 \times 10^{-4}$ M kiindulási koncentrációjú szulfametazin oldat kezelése során mennyi energia szükséges a koncentráció egy nagyságrenddel való csökkentéséhez. Az értékek összehasonlítása alapján egyértelműen az ózonozás a leginkább költséghatékony módszer, melyet az ózon/UV kombináció követ.



5. ábra: Fajlagos energiafelhasználás

Összefoglalás

- A kis intenzitású VUV fény hatására a szulfametazin átalakulási sebessége kétszeresére nőtt.
- A mineralizáció UV fotolízisnél elhanyagolható mértékű, UV/VUV fotolízisnél jelentős, sebessége a szulfametazin átalakulása után megnő.
- Az ózonos kezelés igen hatékonynak bizonyult, annak UV fotolízissel való kombinációja nem növelte tovább a szulfametazin átalakulási sebességét.
- Ózonos kezelés során a KOI legfeljebb 50%-kal volt csökkenthető, míg UV fotolízissel való kombinációja során több mint 90%-kal.
- A mátrix (csapvíz és tisztított szennyvíz) minden esetben pozitív hatással volt a szulfametazin átalakulási sebességére.
- Fajlagos energiafelhasználás szempontjából az ózonozás a legkedvezőbb módszer.

Irodalomjegyzék

- [1] R. Nassar, A. Rifai, A. Trivella, P. Mazellier, S. Mokh, M. Al-Iskandarani; *Wiley*, **2018**
- [2] M. Conde-Cid, D. Fernández-Calviño, J.C. Nóvoa-Muñoz, M. Arias-Estévez, M. Díaz-Raviña, A. Núñez-Delgado, M.J. Fernández-Sanjurjo, E. Álvarez-Rodríguez; *Journal of Environmental Management* **2018** (228) 239–248
- [3] L. Wojnárovits, T. Tóth, E. Takács; *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*; 1064-3389; **2018**, 1–37

A publikáció a Bolyai János Kutatói Ösztöndíj valamint az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-19-3-SZTE-207 és ÚNKP-19-4-SZTE-115 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának szakmai támogatásával készült.