

TIAKLOPRID ÁTALAKÍTÁSA VÁKUUMULTRAIBOLYA-FOTOLÍZISSEL ÉS GAMMARADIOLÍZISSEL: KÖZTITERMÉKEK VIZSGÁLATA

Rózsa Georgina^{1,2}, Schrantz Krisztina¹, Takács Erzsébet²

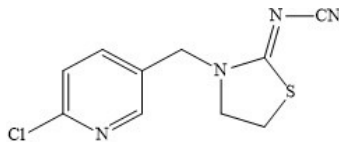
¹ SZTE TTIK Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

² MTA Energiatudományi Kutatóközpont, Energia- és Környezetbiztonsági Intézet, Sugárkémiai Laboratórium

Bevezetés

A víztisztítás jelenleg alkalmazott módszerei sajnálatos módon gyakran nem eléggé hatékonyak bizonyos szennyezők teljes mértékű eltávolítása szempontjából.

Napjaink során egyre több szennyezőanyag, például inszekticid kerül ki környezetünkbe. A hagyományos szennyvíztisztítási eljárások gyakran nem képesek teljes mértékben ezen szerves szennyezők eltávolítására. Az általam vizsgált neonikotinoid családba tartozó tiakloprid (1. ábra) rendkívül nagy stabilitása, valamint vízben való jó oldhatósága miatt (184 mg/L 20°C) (Morrissey et al., 2015), egyre nagyobb mennyiségben fordul elő felszíni vizeinkben (Sánchez-Bayo/Hyne, 2014). Az ökoszisztémára gyakorolt hosszú távú hatása még számos kérdést rejt. Jól ismert például a vegyület méhekre gyakorolt káros hatása, miszerint nagy valószínűséggel gyengíti azok immunrendszerét, valamint növeli patogén vírusokkal szembeni érzékenységüket (Bacandritsos et al., 2010). A neonikotinoidok kémiai szerkezete hasonló az acetilkolinéhoz, emiatt, a nikotinokhoz hasonlóan, az acetyl-kolin receptoron való megkötődésének gátlásával fejtik ki hatásukat, innen kapták nevüket (Jeschke et al., 2011).



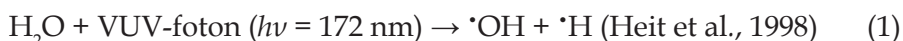
1. ábra: A tiakloprid kémiai szerkezete

A tiakloprid a kloropiridin- és a tiazolgyűrű, valamint a cianoimino-csoport miatt magas biológiai aktivitású és alacsony dózisu (LD₅₀ = 444 mg/kg patkányokra nézve), a szívó és rágó szájszervvel rendelkező kártevőkkel szemben hosszú hatástartalmú, kloronikotinil

típusú rovarölőszer. Vízből való eltávolítását nagyhatékonyságú oxidációs eljárások segítségével vizsgáltuk; ezen korszerű technológiák közé tartozik a vákuumultraibolya(VUV)-fotolízis (Dombi/Ilisz, 1999), illetve a gamma (γ)-radiolízis (Illes et al., 2013). Ezek a módszerek alkalmasak a hidroxilgyök ($\cdot\text{OH}$) által iniciált átalakulások tanulmányozására. Az átalakulás kémiai úton vagy fotolízissel előállított gyökök (elsősorban $\cdot\text{OH}$, illetve a vízből és szerves szennyezőkből generált egyéb gyökök) hatására megy végbe. A gyökök előállításának módja alapján többféle módszert különböztetünk meg, amelyek közül én az előbb említett két technikát alkalmaztam.

A VUV-fotolízis

A 200 nm-nél kisebb hullámhosszúságú VUV-sugárzás fotonjainak energiája (> 7 eV) elegendően nagy a legtöbb kémiai kötés felszakításához, így gyökös kémiai reakciókat iniciálhat. Szélesebb körű elterjedését az excimer lámpák megjelenése tette lehetővé. A monokromatikus VUV-fotonokat közvetlenül a vízmolekulák nyelik el (1). A keletkező gyökök eloszlása az oldatban inhomogén, amelyek lámpával érintkező oldat $\sim 0,1$ mm-es rétegében képződnek. Primer gyökként elsősorban $\cdot\text{H}$ és $\cdot\text{OH}$ részecskék képződnek, amelyek feltehetően egy vízmolekulával körülvett piciny térfogatrészben, úgynevezett oldószerkalitkában helyezkednek el, melyben rekombinációjuk igen kedvezményezett (Noyes, 1955:2042–2045, 1956:5486–5490).



A γ -radiolízis

A γ -sugárzások az egyes radioaktív elemek magátalakulásaiból származnak. Ezen folyamatok során a gerjesztett atommag gerjesztési energiáját fotonemisszióval elvesztve kerül alapállapotba. Az emittált fotonok monokromatikusak és energiájuk az azokat kibocsátó atommagra jellemző. Radiolízisnél a gyökök eloszlása az oldatban homogén, hiszen az oldat egészében képeződnek. A gyakorlatban alkalmazott γ -sugárzókat (pl. a ^{60}Co -ot) atomreaktorokban, neutronbefogással állítják elő. A ^{60}Co magátalakulási során első lépésként β -bomlással elektront kibocsátva ^{60}Ni -ná alakul át, majd a gerjesztett ^{60}Ni atommag 1,17 és 1,33 MeV energiájú (azaz a VUV-fotonokénál mintegy hat nagyságrenddel nagyobb energiájú) γ -fotonok kibocsátásával stabilizálódik. A sugárkémiai reakciók során tehát a sugárzás által keltett primer részecske a szolvatált elektron (e_{aq}^-), a hidroxilgyök ($\cdot\text{OH}$) és a kisebb hozamú $\cdot\text{H}$; ezek egy vízmolekulával

körbevett piciny térfogatrészben, úgynevezett spurban helyezkednek el (Wojnárovits, 2007), hasonlóan a VUV-fotolízis során keletkező oldószer kalitkához.



Az általam alkalmazott VUV-fotolízis és γ -radiolízis remek összehasonlítási lehetőséget nyújtanak a tiaklopid $\cdot\text{OH}$ -kel való reakciójának tanulmányozására eltérő reakciókörülmények között. Ugyanis oldott oxigén jelenlétében a $\cdot\text{H}$ és az e_{aq}^- kis reaktivitású gyökökké ($\text{HO}_2\cdot / \text{O}_2\cdot^-$) alakulnak át, amivel csökken a primer gyökök rekombinációjának (Buxton et al., 1988) valószínűsége. Ennek következtében jelentősen megnő az $\cdot\text{OH}$ koncentrációja, így lehetőség nyílik reakcióinak tanulmányozására.

Anyagok és módszerek

Kísérleti berendezések

VUV-fotolízis során a kísérleteket egy recirkulációs reaktorban végeztük, fényforrásként 20 W elektromos teljesítményű (Radium Xeradex™) 172 nm-en sugárzó Xe excimer lámpát használtunk. 250 cm³ térfogatú 1,0·10⁻⁴ M kiindulási koncentrációjú tiaklopid-oldatot perisztaltikus pumpával áramoltattunk a termosztált reaktor és tartály között. A tartályban lévő oldatot mágneses keverővel folyamatosan kevertettük, miközben 600 cm³·perc⁻¹ áramlási sebességgel 2,5-ös tisztaságú (99,5 %, Messer) oxigéngázt vezettünk bele.

A γ -radiolízis esetében ⁶⁰Co-izotópot tartalmazó berendezés felhasználásával 8,0 kGy·h⁻¹ dózisteljesítményű folyamatos γ -sugárzást alkalmaztunk. A tiaklopid-oldat 5 cm³ térfogatú részletét ampullákba pipettáztuk, majd a levegő oxigénjével egyensúlyban lévő nyitott tetejű ampullákat a sugárforrástól azonos távolságra helyezve, ezáltal kisebb dózisteljesítményt (0,7 kGy·h⁻¹) alkalmazva, különböző ideig sugároztuk be.

Analitikai módszerek

A kiindulási vegyület koncentrációjának meghatározása és a köztitermékek elválasztása diódasoros UV-detektorral rendelkező Agilent 1100-as típusú HPLC-MS berendezéssel LiChroCART® 125-4, RP-18 (5 μm) típusú, fordított fázisú kolonnán történt. Eluensként metanol és víz 50/50 V/V%-os elegyét használtam. Az eluens áramlási sebessége 0,6 ml·perc⁻¹ volt. A kiértékelés során a kromatogramokon megjelenő csúcsok integrált területjelének mérési hibája jellemzően 2 és 5% között volt.

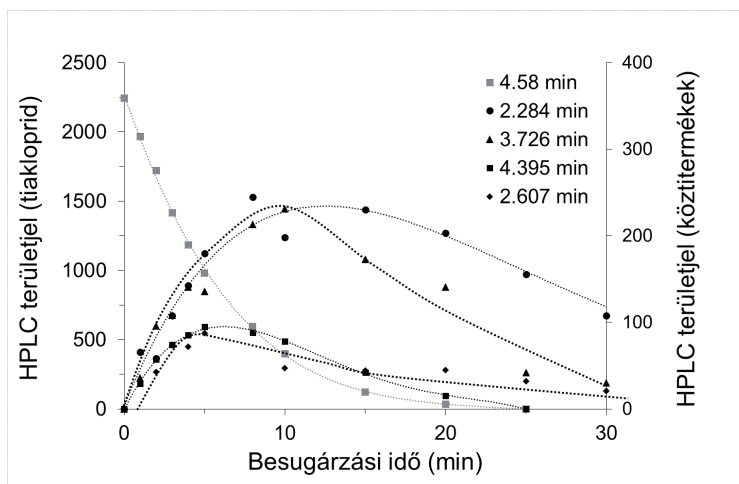
A tiakloprid UV-látható spektrofotometriás detektálása az abszorpciós maximumán, 242 nm hullámhosszúságon történt. A tiakloprid tömegspektrometriás analízisét pozitív ion módban végeztem elektropray ionizációs forrással (ESI).

A tiakloprid átalakulását spektrofotometriás mérésekkel (Agilent 8453 spektrofotométer, 0,5 cm-es úthosszúságú kvarcküvetében) is követtük. A spektrofotometriás mérésekből az UV-látható tartományban abszorbeáló tiakloprid mennyiségi és részben minőségi változására is következtettünk.

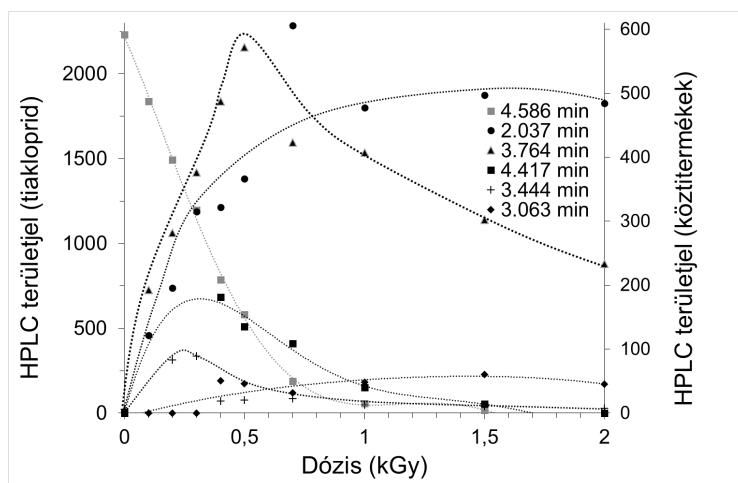
Eredmények

A tiakloprid átalakulását először UV-spektrofotometriás mérések útján követtük. A spektrumok a VUV-, illetve a γ -sugárzás hatására bekövetkezett változásai nem azonosak, amelynek oka az eltérő bomlásmechanizmus. Az eredmények alapján megállapítható, hogy a köztitermékek a tiaklopriddal feltehetően hasonló elnyelésűek, így a kapott spektrumok alapján nehéz egyértelmű következtetéseket levonni.

A következő lépésben a tiaklopridot HPLC-vel elválasztottuk a képződött köztitermékektől és a kromatogramokon megjelenő csúcsok integrált területjének változásán keresztül követtük a célvegyület és a képződött köztitermékek átalakulását. A tiakloprid 4,58 perces retenciós időnél jelent meg, a keletkező köztitermékek pedig e retenciós időnél hamarabb.



2. ábra: $1,0 \cdot 10^{-4}$ M kiindulási koncentrációjú tiakloprid és VUV-fotolízise során képződött köztitermékek átalakulása oldott oxigén jelenlétében



3. ábra: $1,0 \cdot 10^{-4}$ M kiindulási koncentrációjú tiacloprid és γ -radiolízise során képződött köztitermékek átalakulása oldott oxigén jelenlétében

Oldott O_2 jelenlétében az $1,0 \cdot 10^{-4}$ M kiindulási koncentrációjú tiacloprid átalakulásának sebessége VUV-fotolízis és γ -radiolízis esetében is jelentős (2. és 3. ábra). Ennek oka az O_2 hatására megnövekedett $\cdot OH$ koncentrációja, mivel az O_2 a $\cdot H$ és e_{aq}^- részecskékkal reagálva ($O_2 + \cdot H/e_{aq}^- \rightarrow HO_2\cdot / O_2^{\cdot -}$) akadályozza a primer gyökök rekombinációját (Buxton et al., 1988). Ugyanakkor a $\cdot H$ és e_{aq}^- koncentrációja nagymértékben lecsökken. Megállapítható, hogy az átalakulás a primer gyökökkel, elsősorban a hidroxilgyökkel való reakciókon alapul.

Mindkét alkalmazott módszer során a tiacloprid átalakulása teljesen végbement 25 perces VUV-kezelést vagy 1,5 kGy elnyelt dózist követően. A görbék lefutása rendkívül hasonló trendet mutat. Jól látható, hogy a képződő köztitermékek közül a 2,0, illetve a 3,7 perces retenciós idejűek dominálnak valamennyi esetben, amelyek a tiacloprid mennyisének csökkenésével arányosan azonnal megjelennek. A célvegyület ~80%-os elbomlását követően egy maximális koncentrációt elérve a köztitermékek mennyisége csökkenni kezd. Koncentrációjuk azonban a tiacloprid teljes átalakulását követően is jelentős marad, főként a 2,0 perces retenciós idejű köztiterméké, ami ezen termékek nagy stabilitására és a $\cdot OH$ -kel való kisebb reakcióképességére utal. A 3,4 perces retenciós idejű köztitermék is mindkét eljárás során megjelent és a tiacloprid teljes átalakulásával párhuzamosan el is tűnt a rendszerből.

Tiakloprid átalakítása vákuumultraibolya-fotolízissel...

A VUV-fotolízis során négy, míg γ -radiolízis esetében pedig öt közttermék jelent meg, három ezek közül mindkét rendszerben jelen volt. Elbontásukban a VUV-fotolízis bizonyult hatékonyabbnak. Feltehetően az utóbbi módszer alkalmazása során jelen lévő közttermékek hatékonyabban reagálnak el a $\cdot\text{OH}$ -kel, illetve ennél a módszernél nagyobb koncentrációban lehetnek jelen ezek a reaktív gyökök, így a termékek átalakulása is gyorsabb. Ezzel szemben a γ -radiolízis során a 2,0 perces retenciós idejű közttermék 2 kGy dózisos besugárzást követően is kb. 80%-ban jelen maradt az oldatban.

Összefoglalás

Eredményeink alapján megállapítható, hogy a tiakloprid átalakulása mindkét alkalmazott módszer során teljesen végbement. VUV-fotolízis során négy, γ -radiolízis esetében pedig *öt* közttermék jelent meg, amelyek elbontásában a VUV-fotolízis bizonyult hatékonyabbnak.

A jövőben a hatékony eltávolításhoz szükséges kezelési időt a toxicitásmérések eredményei alapján tervezzük optimalizálni, illetve szeretnénk a HPLC-MS eredmények alapján a közttermékek szerkezetére javaslatot tenni.

Irodalomjegyzék

- Bacandritsos, N./Granato, A./Budge, G./Papanastasiou, I./Roinioti, E./Caldon, M./Falcaro, C./Gallina, A./Mutinelli, F.: Sudden deaths and colony population decline in Greek honey bee colonies. *J. Invertebr. Pathol.* **105**(3): 335–340. 2010.
- Buxton, G. V./Greenstock, C. L./Helman, W. P./Ross, A. B.: Critical-review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen-atoms and hydroxyl radicals (OH/O) in aqueous-solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**(2): 513–886. 1988.
- Dombi A./Ilisz I.: Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások a környezeti kémiában. A kémia újabb eredményei. Budapest 1999.
- Heit, G./Neuner, A./Saugy, P. Y./Braun, A. M.: Vacuum-UV (172 nm) actinometry. The quantum yield of the photolysis of water. *J. Phys. Chem. A* **102**(28): 5551–5561. 1998.
- Illes, E./Takacs, E./Dombi, A./Gajda-Schranz, K./Racz, G./Gonter, K./Wojnarovits, L.: Hydroxyl radical induced degradation of ibuprofen. *Sci. Total Environ.* **447**: 286–292. 2013.
- Jeschke, P./Nauen, R./Schindler, M./Elbert, A.: Overview of the status and global strategy for neonicotinoids. *J. Agric. Food. Chem.* **59**(7): 2897–2908. 2011.

- Morrissey, C. A./Mineau, P./Devries, J. H./Sanchez-Bayo, F./Liess, M./Cavallaro, M. C./Liber, K.: Neonicotinoid contamination of global surface waters and associated risk to aquatic invertebrates: a review. *Environ. Int.* **74**: 291–303. 2015.
- Noyes, R. M.: Kinetics of Competitive Processes when Reactive Fragments are Produced in Pairs. *J. Am. Chem. Soc.* **77**(8): 2042–2045. 1955.
- Noyes, R. M.: Models Relating Molecular Reactivity and Diffusion in Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **78**(21): 5486–5490. 1956.
- Oppenländer, T./Schwartzwälder, R.: Vacuum-UV oxidation (H₂O-VUV) with a xenon excimer flow-through lamp at 172 nm: Use of methanol as actinometer for VUV intensity measurement and as reference compound for OH-radical competition kinetics in aqueous system. *J. Adv. Oxid. Technol.* **5**(2): 155–163. 2002.
- Sánchez-Bayo, F./Hyne, R. V.: Detection and analysis of neonicotinoids in river waters – Development of a passive sampler for three commonly used insecticides. *Chemosphere* **99**: 143–151. 2014.
- Wojnárovits L.: Sugárkémia. Budapest 2007.