

Ultrazvučna i toplinska stabilnost euromarkera Solvent Yellow 124 i procjena toksičnosti razgradnih produkata



FKIT MCMXIX

Antonija Glavač¹, Dragana Mutavdžić Pavlović¹, Ivana Bačić², Hrvoje Sarajlija²

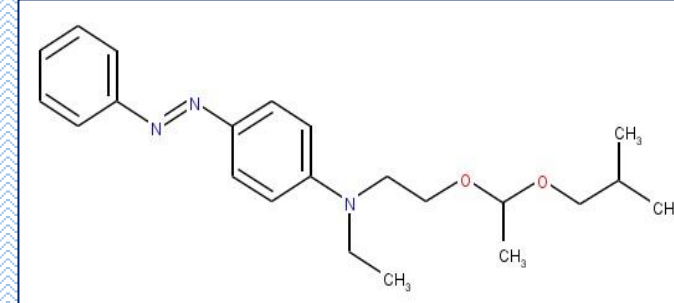


¹Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19
²Centar za forenzična ispitivanja, istraživanja i vještačenja „Ivan Vučetić“, Ilica 335

aglavac@fkit.hr

UVOD

Uklanjanje obojenja i markera koje omogućuje razlikovanje goriva različitih poreznih razreda naziva se „pranjem“ goriva. U postrojenjima za „pranje“ goriva koriste se različite metode za uklanjanje obojenja i markera kako bi se ono korisnicima ilegalno prodalo po višoj cijeni. Najčešće upotrebljavani marker u gorivima je bojilo C.I. Solvent Yellow 124 (SY124), čija je primjena propisana od strane Europske komisije. Upravo su azo bojila, kao što je SY124, najčešća zagađivala u industriji bojila. Mnogi spojevi, sa strukturom sličnom kao što je ona SY124, su kancerogeni. Još veću opasnost predstavljaju aromatski amini i supstituirani azobenzeni koji nastaju njegovom razgradnjom. Upravo je to razlog, uz to što je najprimjenjiviji marker u gorivima, da smo ispitivali baš njegova svojstva i razgradne produkte. Pirolytičkom razgradnjom markera dobiveni su njegovi mogući razgradni produkti pri različitim temperaturama čime se željela dokazati visoka toksičnost nastalih produkata u odnosu na izvornu molekulu. Također je ispitano njegovo uklanjanje iz vodenog medija pomoću ultrazvuka visoke snage, kao jednom od metoda za obradu otpadnih voda, pri čemu su pripremljene otopine simulirale vodenu sredinu u kojoj se može naći SY124 nakon što nekontrolirano dospije u okoliš. Dobiveni uzorci analizirani su plinskom kromatografijom vezanom sa spektrometrom masa (GC-MS) te tekućinskom kromatografijom s tandemnim spektrometrom masa (LC-MS/MS).



EKSPERIMENTALNI DIO

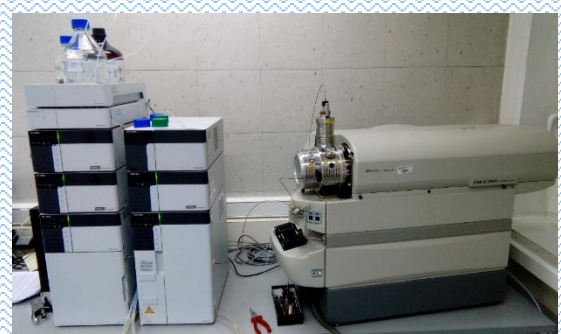
REZULTATI

Priprema standardne otopine indikatora SY124 + priprema otopina za obradu ultrazvukom

Toplinska stabilnost SY124 ispitana je njegovom obradom pirolitičkim plinskim kromatografom sa spektrometrom masa.



Slika 1. Pirolytička jedinica EGA/Py-3030D povezana s GC-MS-QP2010



Slika 2. Tekućinski kromatograf HPLC (Shimadzu Prominence serije 20) vezan sa MS/MS (AB Sciex QTrap 3200)

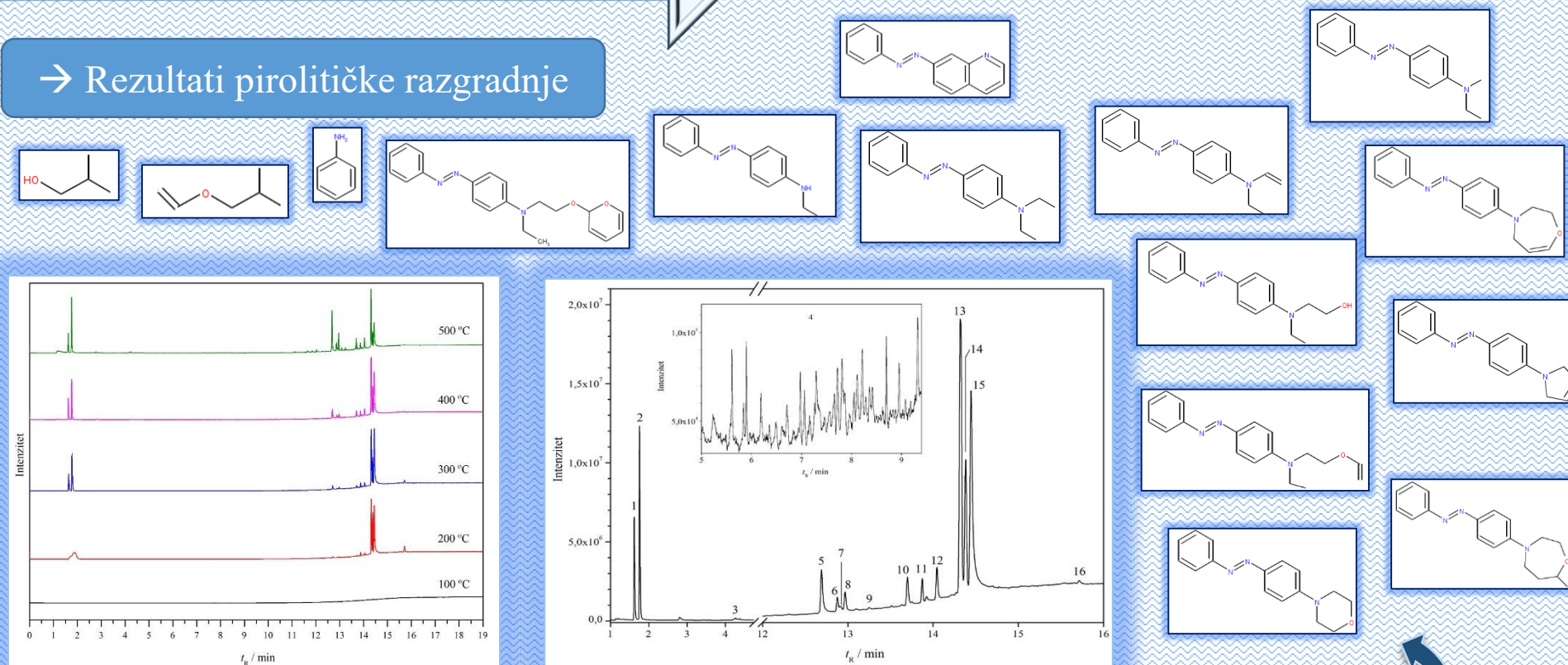


Slika 3. Plinski kromatograf GC-MS-QP2010 Ultra sa spektrometrom masa

Otopine su potom snimljene na LC-MS/MS-u i GC-MS-u

Ekperimenti	Uvjeti provedbe eksperimenata
0	- neutralna otopina - UZV
1	- neutralna otopina - UZV - NaDCC
3	- neutralna otopina - miješalica - NaDCC
7	- kiselina otopina - UZV
8	- kiselina otopina - UZV - NaDCC
9	- kiselina otopina - miješalica - NaDCC

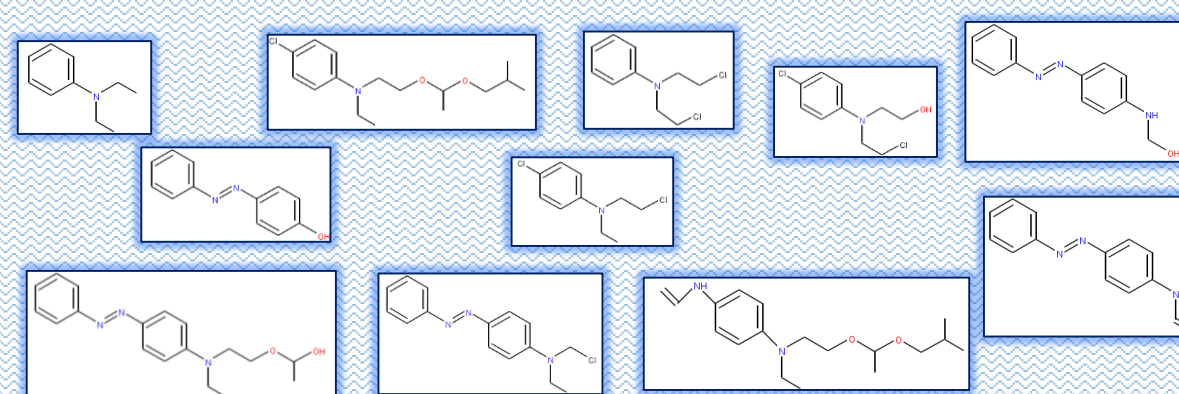
→ Rezultati pirolitičke razgradnje



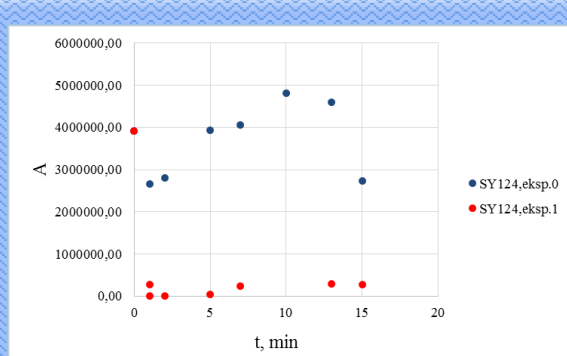
Slika 4. Pirogrami uzorka SY124 nakon pirolize pri temperaturama 100, 200, 300, 400 i 500 °C

Slika 5. Pirogram uzorka SY124 nakon pirolize pri temperaturi od 400 °C

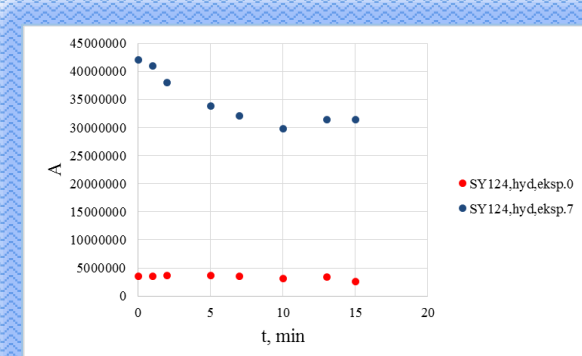
→ Rezultati oksidacijske razgradnje u vodenom mediju



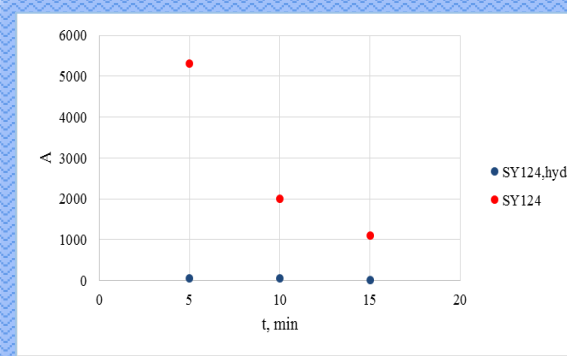
Kako bi procijenili toksičnost razgradnih produkata koristili smo se programom za procjenu toksičnosti TEST (engl. Toxicity Estimation Software Tool). Za karakterizaciju produkata radila se procjena bioakumulacijskog faktora i razvojne toksičnosti.



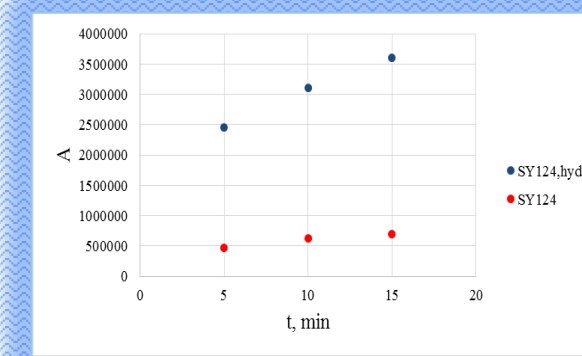
Slika 6. Grafički prikaz promjene količine molekule SY124 u otopini bez (eksp. 0) i sa (eksp. 1) dodatkom NaDCC-a



Slika 7. Grafički prikaz ovisnosti količine hidroliziranog oblika molekule SY124 tijekom ultrazvučne obrade neutralne i kiselne otopine markera



Slika 8. Grafički prikaz ovisnosti količine molekule SY124 i njezinog hidroliziranog oblika tijekom miješanja neutralne otopine markera, uz dodatak NaDCC-a, na miješalici



Slika 9. Grafički prikaz ovisnosti količine molekule SY124 i njezinog hidroliziranog oblika tijekom miješanja kiselne otopine markera, uz dodatak NaDCC-a, na miješalici

ZAKLJUČAK

- ❖ Toplinskom obradom markera SY124 dokazano je da je molekula potpuno stabilna pri temperaturi od 100 °C. Povećanje temperature pirolizatora omogućuje bolju razgradnju markera SY124, nastanak većeg broja razgradnih produkata te porast njihovih intenziteta. Optimalna temperatura za identifikaciju razgradnih produkata markera je 400 °C pri čemu je identificirano 15 razgradnih produkata. Analizom toksičnosti produkata dobivenih pirolitičkom razgradnjom ustanovljeno je da 11 od 15 produkata pokazuje razvojnu toksičnost.
- ❖ Ultrazvukom visoke snage postiže se vrlo spora razgradnja SY124 te ostvaruje bolje miješanje otopine markera, odnosno bolja homogenizacija otopine. Oksidacija NaDCC-om znatno pospješuje razgradnju markera pri čemu nastaju klorirani produkti. U kiseljoj otopini SY124 količina hidroliziranog oblika molekule markera znatno je veća od početne molekule markera, a isto tako i od količine hidroliziranog oblika u neutralnoj otopini, iz čega je vidljivo da kiselina znatno pospješuje hidrolizu SY124. Nijedan razgradni produkt nije nastao kao posljedica miješanja otopine na miješalici što znači da nimalo ne utječe na razgradnju markera. Za većinu produkata nastalih obradom otopine markera SY124 dobivene su vrijednosti bioakumulacijskog faktora u rasponu od 30 do 100 pa spadaju u skupinu produkata umjerene bioakumulacije. Svi produkti pokazuju razvojnu toksičnost.