



CYCLOLAB

Cyclodextrin Research & Development Laboratory Ltd.
Mail address: Budapest, P.O.Box 435, H-1525 Hungary
Location: Illatos út 7., Budapest, H-1097-Hungary
TEL: (361) 347-60-60 or -70, FAX: (361) 347-60-68
E-mail: cyclolab@cyclolab.hu
Homepage: www.cyclolab.hu



**ELŐKÍSÉRLETEK HIDROFÓB SZENNYEZŐANYAGOK OKTANOL-
VÍZ MEGOSZLÁSI HÁNYADOSÁNAK MEGHATÁROZÁSÁRA
EXTRAPOLÁCIÓVAL**

NKFP-3/020/2005

MOKKA

II.1.4.



Készítették: Dr. Fenyvesi Éva, Iványi Róbert

Ellenőrizte: Dr. Sente Lajos

2006. szeptember 15.



Kísérleti terv oktanol/víz megoszlási
hányados meghatározására javasolt új
extrapolációs módszer validálására

Report No: CYL II.1.4.

Compiled by: Fenyvesi É.

File: CYL II214

Date: 2006. 09. 15.

Page : 2 of 9

TARTALOM

Bevezetés	3
Anyagok és módszerek	3
A K_{oCD} meghatározás menete	3
Eredmények	4
Metil-naftalin	4
Fenantrén.....	6
Pentaklórfenol	8
Összefoglalás	9



Bevezetés

A GVOP LOKKOCK pályázatban elért eredményeink alapján javasoltunk egy új módszert a K_{ow} meghatározására olyan esetekben, amikor a szennyező anyag koncentrációjának mérése a vizes fázisban már nehézséget okoz alacsony oldékonysága miatt. Az oktanol és a vizes ciklodextrin (CD) oldat közötti megoszlási hányados (K_{oCD}) CD-koncentrációfüggésének linearizált alakját alkalmazva $c = 0$ CD-koncentrációra extrapolálva kapjuk a K_{ow} értéket. Ezt a módszert a MOKKA pályázat keretein belül validáljuk, hogy eldönthessük mennyire széles körűen alkalmazható, és felvehetjük-e a MOKKA környezeti kockázat felmérési módszereinek adatbázisába az innovatív módszerek közé. Eddig három szennyezőanyagra próbáltuk ki: metilnaftalin, fenantrén és pentaklórfenol esetében. Ezekről az eredményekről számolunk be ebben a rövid jelentésben.

Anyagok és módszerek

A kísérletekhez felhasznált ciklodextrinek a Cyclolab vagy a Wacker Chemie (München, Németország) termékei.


Random metilezett β -ciklodextrin (RAMEB, CYL 1859)

Hidroxipropil β -ciklodextrin (HPBCD, CYL 2278)

A felhasznált modell talajszennyezőanyagok Aldrich termékek, melyeket további tisztítás nélkül használtunk.

A K_{oCD} meghatározás menete

2,5 ml oktanollal telített vizes fázist és 2,5 ml a vizsgált anyagot 5mg/ml-es koncentrációban tartalmazó vízzel telített oktanolt kevertettünk szobahőmérsékleten mágneses keverővel 5 órán át, majd egy éjszakát állni hagytuk. Másnap szétválasztottuk a fázisokat (szükség esetén centrifugálással), majd megfelelő hígítás után (a vizes fázist kétszeresre hígítottuk 96%-os etanollal, az oktanolos fázist 10-1000-szeresre 50%-os vizes etanollal) felvettük az UV spektrumokat. A koncentrációkat az előzetesen meghatározott

	Kísérleti terv oktanol/víz megoszlási hányados meghatározására javasolt új extrapolációs módszer validálására	Report No: CYL II.1.4.
		Compiled by: Fenyvesi É.
		File: CYL II214
		Date: 2006. 09. 15.
		Page : 4 of 9

kalibrációs egyenes alapján határoztuk meg. A mérésekhez HP 8452 A típusú fotométert használtunk.

Eredmények

Metil-naftalin

Meghatároztuk a K_{oCD} értékeket 4, 6 és 10%-os HPBCD oldatokban, valamint 4, 6, 10 és 20%-os RAMEB oldatokban. Az eredményeket az 1. és 2. táblázatban foglaljuk össze.

1. táblázat Oktanol - HPBCD oldatok közötti megoszlási hányadosok

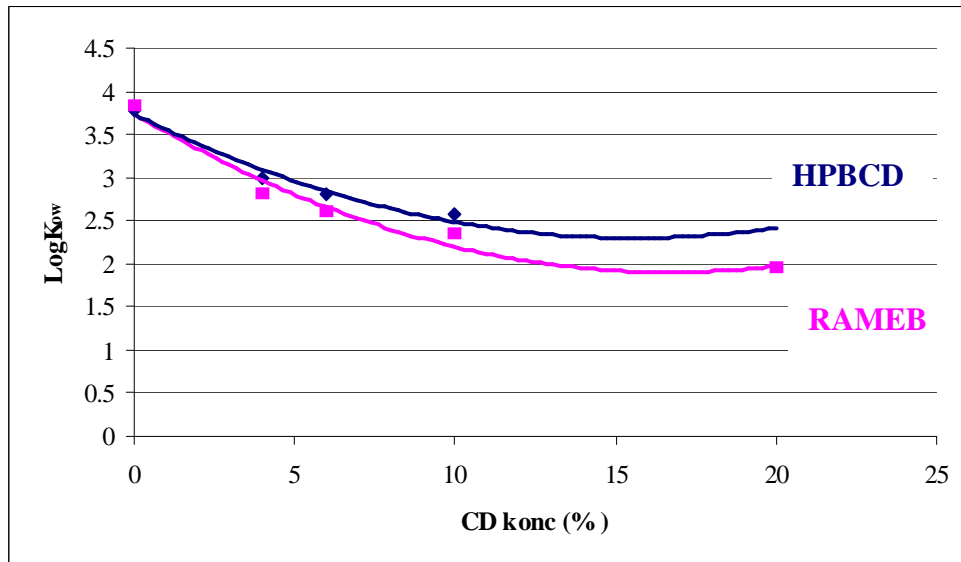
HPBCD konc. (%)	Metil-naftalin konc. a vizes fázisban (mg/l)	Metil-naftalin konc. az oktanolos fázisban (mg/l)	Log K_{oCD}	1/Log K_{oCD}
4	5.4	5249.5	2.99	0.334
6	7.99	5251.5	2.80	0.357
10	13.16	5019	2.58	0.388

2. táblázat Oktanol - RAMEB oldatok közötti megoszlási hányadosok

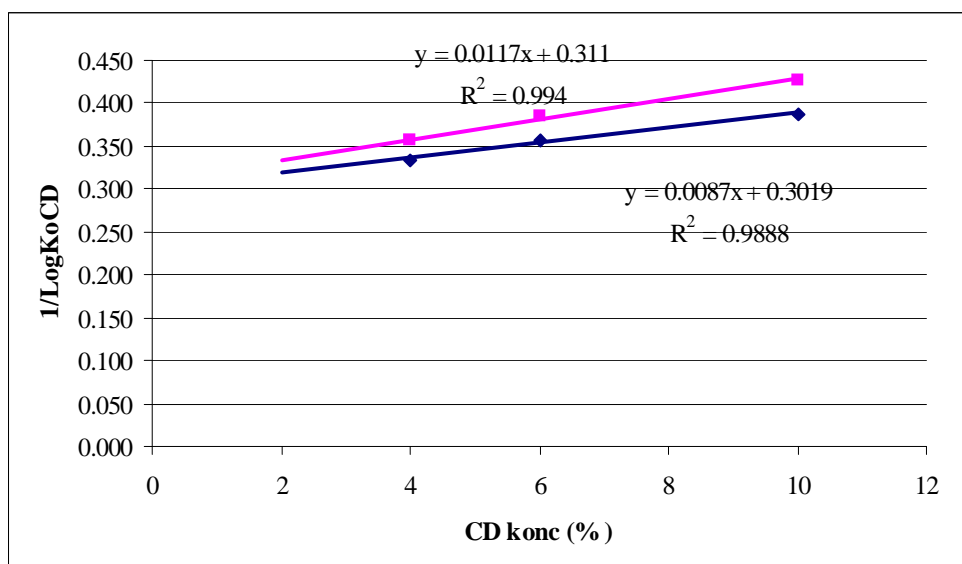
RAMEB konc. (%)	Metil-naftalin konc. a vizes fázisban (mg/l)	Metil-naftalin konc. az oktanolos fázisban (mg/l)	Log K_{oCD}	1/Log K_{oCD}
4	8.07	5208.3	2.81	0.356
6	12.85	5169.4	2.60	0.385
10	23.6	5137	2.34	0.427
20	58.4	5235.1	1.95	0.513

Az 1. ábra mutatja a Log K_{oCD} értékeket, a 2. ábra a Log K_{oCD} reciprokát a koncentráció függvényében. A 2. ábrán a mérési pontokra legkisebb négyzetek összegének módszerével (Microsoft Excel 2000) illesztett egyenesek egyenletét is rátettük. A tengelymetszet a HPBCD esetén 0,3019, ebből számított log K_{ow} **3,32**, a RAMEB esetén a tengelymetszet 0,311, ebből számított log K_{ow} **3,22**. Az irodalomban talált kísérletileg meghatározott érték


log Kow **3,86**. Megállapítottuk, hogy a módszerünk alábecsüli a log Kow értéket HPBCD esetén 14,2, RAMEB esetén pedig 16,7%-kal (pedig a 20%-os RAMEB koncentrációhoz tartozó pontot nem is vettük figyelembe, mert azzal együtt még kisebb lett volna a becslés érték).



1. ábra Log KoCD értékek a koncentráció függvényében metil-naftalin esetén



2. ábra Log KoCD értékek reciproka a koncentráció függvényében metil-naftalin esetén

	Kísérleti terv oktanol/víz megoszlási hányados meghatározására javasolt új extrapolációs módszer validálására	Report No: CYL II.1.4.
		Compiled by: Fenyvesi É.
		File: CYL II214
		Date: 2006. 09. 15.
		Page : 6 of 9

Fenantrén

A metil-naftalinhoz hasonló kísérletsorozatot végeztük el fenantrénnel is. A fenantrénre meghatározott K_{oCD} értékeket foglaltuk össze a 3. és 4. táblázatban.

3. táblázat Oktanol - HPBCD oldatok közötti megoszlási hányadosok

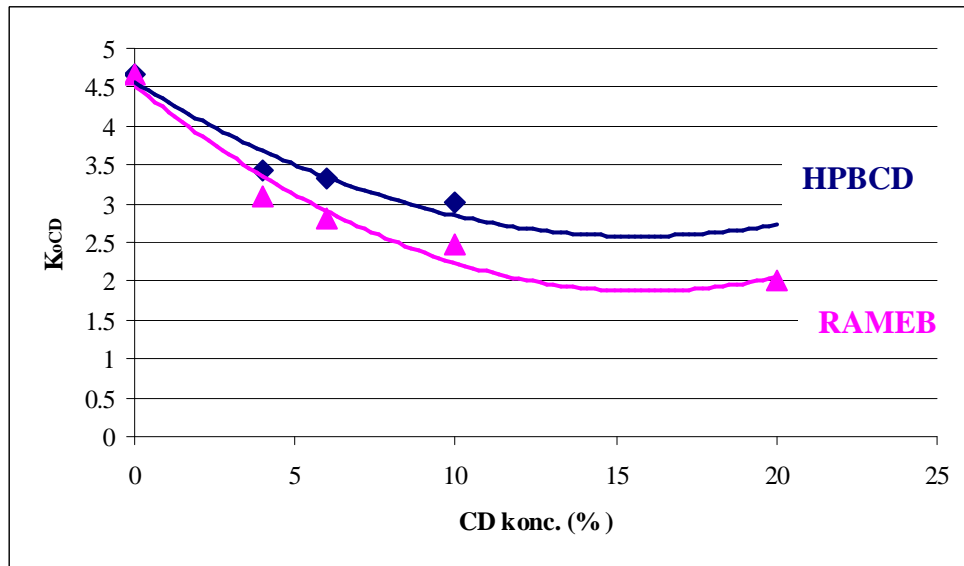
HPBCD konc. (%)	Fenantrén konc. a vizes fázisban (mg/l)	Fenantrén konc. az oktanolos fázisban (mg/l)	Log K_{oCD}	1/Log K_{oCD}
4	0.77	2386.3	3.44	0.291
6	1.2	2577.6	3.33	0.300
10	2.37	2505	3.02	0.331

4. táblázat Oktanol - RAMEB oldatok közötti megoszlási hányadosok

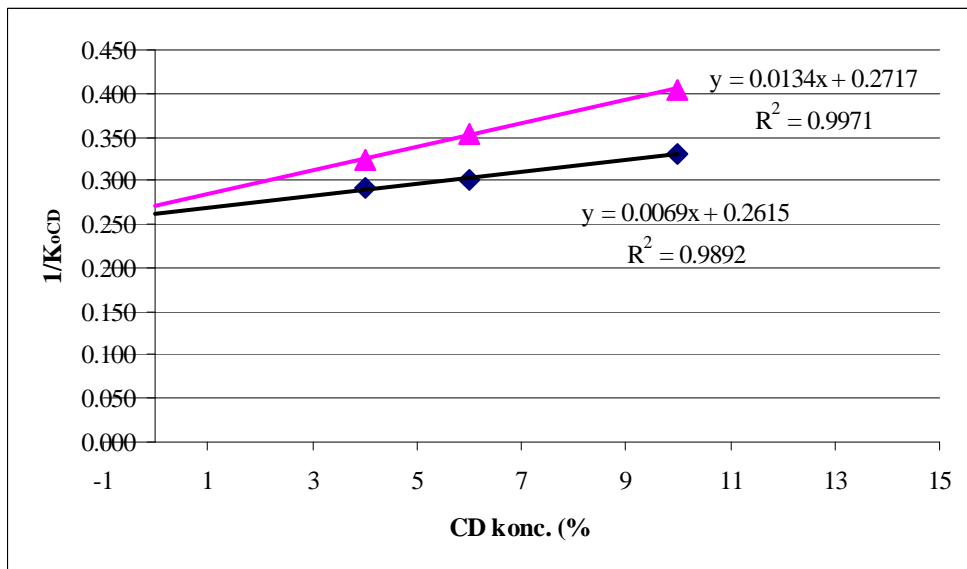
RAMEB konc. (%)	Fenantrén konc. a vizes fázisban (mg/l)	Fenantrén konc. az oktanolos fázisban (mg/l)	Log K_{oCD}	1/Log K_{oCD}
4	3.39	4195.1	3.09	0.324
6	6.48	4267.3	2.82	0.355
10	13.98	4098.3	2.47	0.405
20	40.4	4089.4	2.01	0.498

A 3. ábra mutatja a Log K_{oCD} értékeket, a 4. ábra a Log K_{oCD} reciprokát a koncentráció függvényében. A legkisebb négyzetek összegének módszerével (Microsoft Excel 2000) illesztett egyenesek egyenletéből adódó tengelymetszet a HPBCD esetén 0,2615, ebből számított log K_{ow} **3,82**, a RAMEB esetén 0,2717, ebből számított log K_{ow} **3,68**. Az irodalomban talált kísérletileg meghatározott érték log K_{ow} **4,46**.


Megállapítottuk, hogy a módszerünk alábecsüli a log K_{ow} értéket HPBCD esetén 14,3, RAMEB esetén pedig 17,5%-kal (pedig a 20%-os RAMEB koncentrációhoz tartozó pontot itt sem vettük figyelembe, mert azzal együtt ezúttal is még kisebb lett volna a becsült érték).



3. ábra Log KoCD értékek a koncentráció függvényében fenantrén esetén



4. ábra Log KoCD értékek reciproka a koncentráció függvényében fenantrén esetén

	Kísérleti terv oktanol/víz megoszlási hányados meghatározására javasolt új extrapolációs módszer validálására	Report No: CYL II.1.4.
		Compiled by: Fenyvesi É.
		File: CYL II214
		Date: 2006. 09. 15.
		Page : 8 of 9

Pentaklórfenol

A pentaklórfenol volt a harmadik vegyület, amit választottunk. Ezzel is hasonló kísérletsorozatot végeztük el. A pentaklórfenolra meghatározott K_{oCD} értékeket foglaltuk össze az 5. és 6. táblázatban.

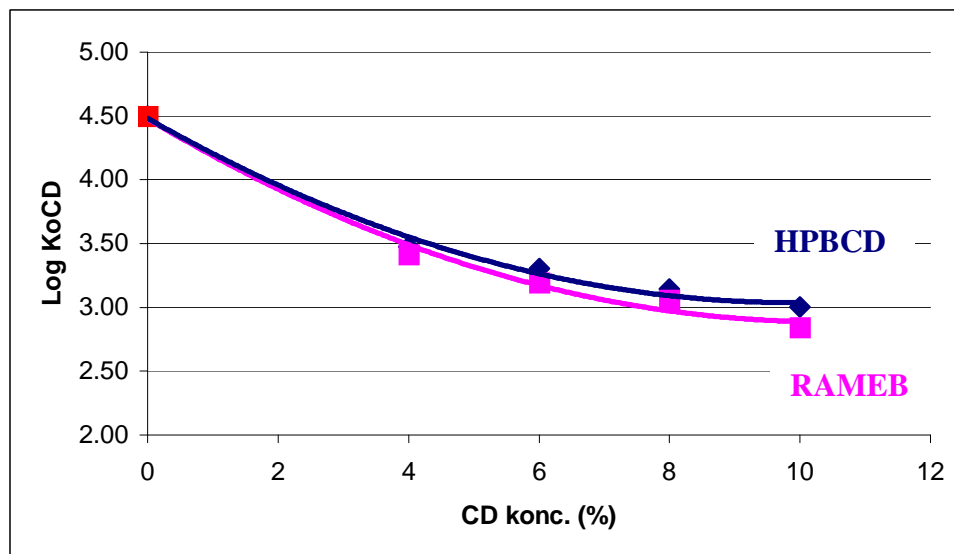
5. táblázat Oktanol - HPBCD oldatok közötti megoszlási hányadosok

HPBCD konc. (%)	Pentaklórfenol konc. a vizes fázisban (mg/l)	Pentaklórfenol konc. az oktanolos fázisban (mg/l)	Log K_{oCD}	1/Log K_{oCD}
4	0.77	2386.3	3.44	0.291
6	1.2	2577.6	3.33	0.300
10	2.37	2505	3.02	0.331

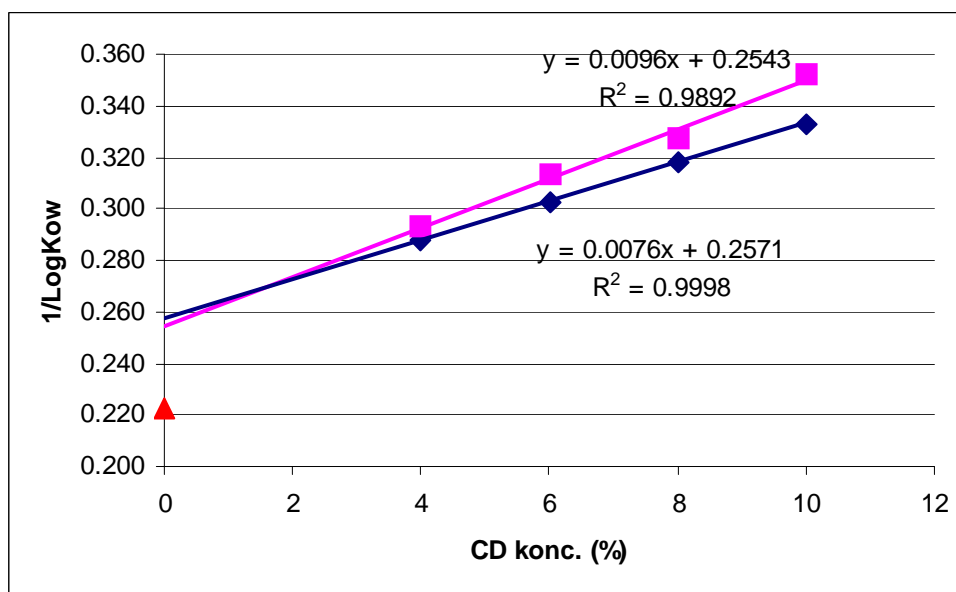
6. táblázat Oktanol - RAMEB oldatok közötti megoszlási hányadosok

RAMEB konc. (%)	Pentaklórfenol konc. a vizes fázisban (mg/l)	Pentaklórfenol konc. az oktanolos fázisban (mg/l)	Log K_{oCD}	1/Log K_{oCD}
4	3.39	4195.1	3.09	0.324
6	6.48	4267.3	2.82	0.355
10	13.98	4098.3	2.47	0.405
20	40.4	4089.4	2.01	0.498

Az 5. ábra mutatja a Log K_{oCD} értékeket, a 6. ábra a Log K_{oCD} reciprokát a koncentráció függvényében. A legkisebb négyzetek összegének módszerével (Microsoft Excel 2000) illesztett egyenesek egyenletéből adódó tengelymetszet a HPBCD esetén 0,2571, ebből számított log Kow **3,89**, a RAMEB esetén 0,2543, ebből számított log Kow **3,93**. Az irodalomban talált kísérletileg meghatározott érték log Kow **4,5**. Megállapítottuk, hogy a módszerünk ebben az esetben is alábecsüli a log Kow értéket HPBCD esetén 12,7, RAMEB esetén pedig 15,6%-kal.



5. ábra Log KoCD értékek a koncentráció függvényében pentaklórfenol esetén



6. ábra Log KoCD értékek reciproka a koncentráció függvényében pentaklórfenol esetén

Összefoglalás

Mindhárom esetben kb. 15%-kal alábecsüli a módszer a K_{ow} értékét. Ezt egy korrekciós faktorról figyelembe vehetjük, de megpróbálunk még javítani a módszeren.

A MOKKA második munkaszakaszában folytatjuk a validálást a kísérleti terv szerint.