

Ewa ADAMEK¹, Maciej GONIEWICZ², Wojciech BARAN¹ i Andrzej SOBCZAK^{1,3}

BADANIA NAD FOTOKATALITYCZNYM ROZKŁADEM NIKOTYNY

THE STUDY ON THE PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF NICOTINE

Abstrakt: Proces fotokatalitycznej degradacji jest jedną z nowych metod stosowanych do usuwania zanieczyszczeń z wody i powietrza. Jednym ze specyficznych, toksycznych zanieczyszczeń jest nikotyna. Jej utlenianie może prowadzić do powstawania silnie rakotwórczych nitrozoamin. Celem pracy były badania nad fotokatalityczną degradacją nikotyny oraz identyfikacja wśród produktów jej rozkładu 4-(metylonitrozamino)-1-(3-pyridinyl)-1-butanonu oraz N-nitrozo-nornikotyny. Badania prowadzono w środowisku wodnym w obecności suspensji TiO₂. Próbkę zawierającą nikotynę lub nikotynę z dodatkiem jonów NO₂⁻ naświetlano promieniowaniem UVa ($\lambda_{max} = 366$ nm). Wyniki eksperymentów oceniano na podstawie analiz wykonywanych metodą HPLC/MS/MS. Stwierdzono, że podczas naświetlania próbek zawierających fotokatalizator zachodził proces rozkładu nikotyny. Istotne jest, że w żadnym z rozpatrywanych przypadków rozkładowi nikotyny nie towarzyszyło powstawanie nitrozoaminy.

Słowa kluczowe: nikotyna, nitrozoaminy, degradacja, fotokataliza

Wprowadzenie

Nikotyna należy do specyficznych, toksycznych zanieczyszczeń powietrza. Jej obecność jest nieunikniona w układach oczyszczania powietrza z pomieszczeń, w których dopuszczalne jest palenie tytoniu. Towarzyszące jej substancje smoliste powodują szybkie zapelnianie porów w sorbentach lub filtrach stosowanych w takich układach. Sprawia to, że celowe jest wykorzystywanie w tych układach procesów umożliwiających degradację zanieczyszczeń. Według Bezak-Mazur i Adamczyk, jednoczesne zastosowanie sorbentów i procesów zaawansowanego utleniania zwiększa sumaryczną efektywność procesu, a jednocześnie znacznie wydłuża czas pracy sorbentu [1].

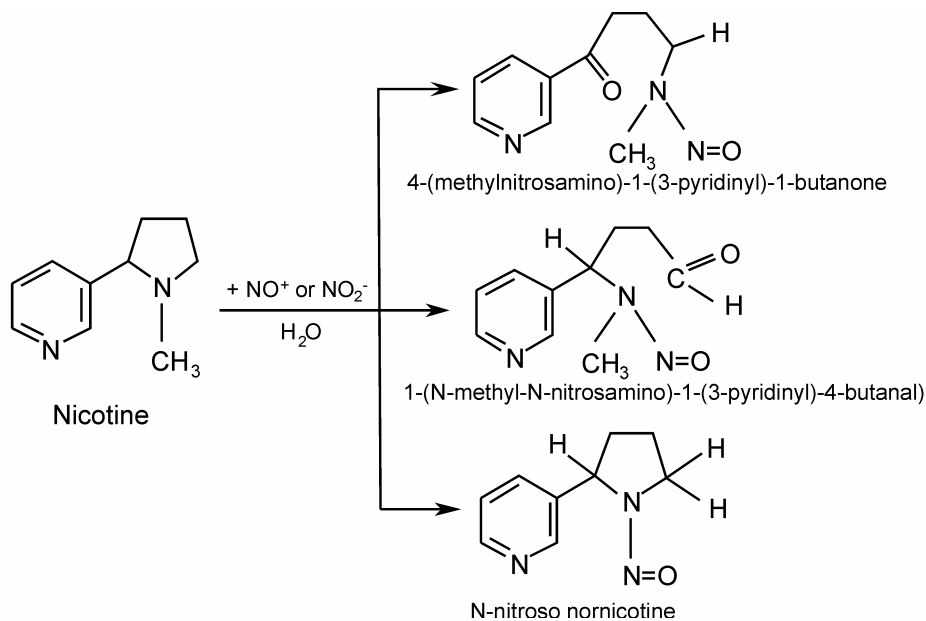
Jedną z nowych metod stosowanych do destrukcyjnego usuwania zanieczyszczeń z wody i powietrza jest proces fotokatalitycznej degradacji. Polega on głównie na utlenianiu zanieczyszczeń za pomocą rodników hydroksylowych generowanych z udziałem fotokatalizatora [2-4]. Z jego pomocą można rozkładać wiele substancji toksycznych i odpornych na biodegradację lub przekształcić je w mniej toksyczne związki [5]. W obecności powietrza w trakcie procesu fotokatalitycznego mogą również generować się tlenowe związki azotu. W ich obecności nikotyna może ulegać przekształceniu do silnie rakotwórczych nitrozoamin (rys. 1) [6-8].

Ewentualne powstawanie nitrozoamin w trakcie procesu fotokatalitycznego może podważać zasadność jego wykorzystywania w układach oczyszczania powietrza. Celem naszej pracy były badania nad fotokatalityczną degradacją nikotyny oraz próba identyfikacji wśród produktów jej rozkładu 4-(metylonitrozamino)-1-(3-pyridinyl)-1-butanonu oraz N-nitrozo-nornikotyny.

¹ Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej, Śląski Uniwersytet Medyczny, ul. J. Poniatowskiego 15, 40-055 Katowice, tel. 32 364 15 64, email: eadamek@sum.edu.pl

² Tobacco Dependence Research Unit, Queen Mary University of London, Phillipot St. 55. London

³ Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego, ul. Kościelna 13, 41-200 Sosnowiec



Rys. 1. Nitrozoaminy powstające podczas konwersji nikotyny z tlenowymi związkami azotu

Fig. 1. Nitrosamines formed during the conversion of nicotine with oxygen compounds of nitrogen

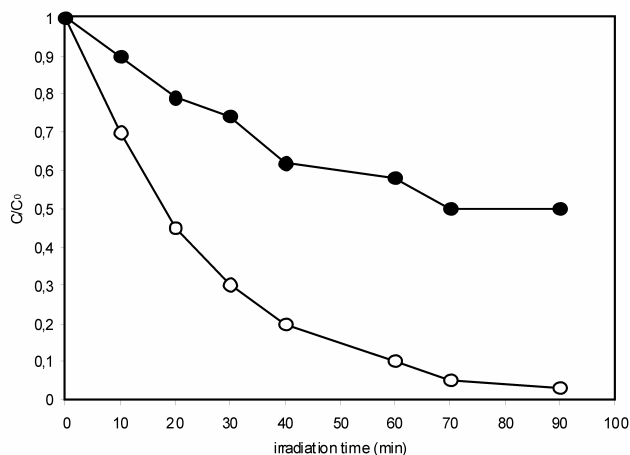
Materiały i metody

Próbki do badań przygotowywano w formie roztworu wodnego nikotyny ($0,1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$), do którego dodawano $0,5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ TiO_2 (anataz, Riedel de Haën). Do jednej z próbek dodawano również stały NaNO_2 . Tak przygotowane mieszaniny naświetlano za pomocą świetlówek liniowych (Philips Actinic BL TL40W/10) o maksimum przy długości fali $\lambda = 366 \text{ nm}$. Proces fotokatalityczny prowadzono w otwartych, płaskich naczyniach przy swobodnym dostępie do powietrza atmosferycznego. Próbki pobrane przed rozpoczęciem oraz po określonym czasie naświetlania były odwirowywane (20 min, 4000 RPM). Następnie poddawano je analizie na chromatografii cieczowej (Agilent 1200 HPLC) wyposażonym w kolumnę HSF5 ($4,5 \times 150 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$; Supelco), sprzężonym z kwadropulowym spektrometrem masowym (TSQ Quantum Ultra triple-stage quadrupole mass spectrometer; Thermo-Finnigan, San Jose, CA). Fazę ruchomą stanowiła mieszanina metanolu (25-100%) i wodnego roztworu mrówczanu amonu ($10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Detektor pracował w trybie automatycznego wykrywania 4-(metylnitrozamino)-1-(3-pyridinyl)-1-butanonu, wykorzystując przejście m/z z 178 na 148, oraz N-nitroso-nornikotyny, wykorzystując przejście m/z z 208 do 122 (odpowiednio dla energii zderzeń 8 i 12 eV).

Rezultaty i dyskusja

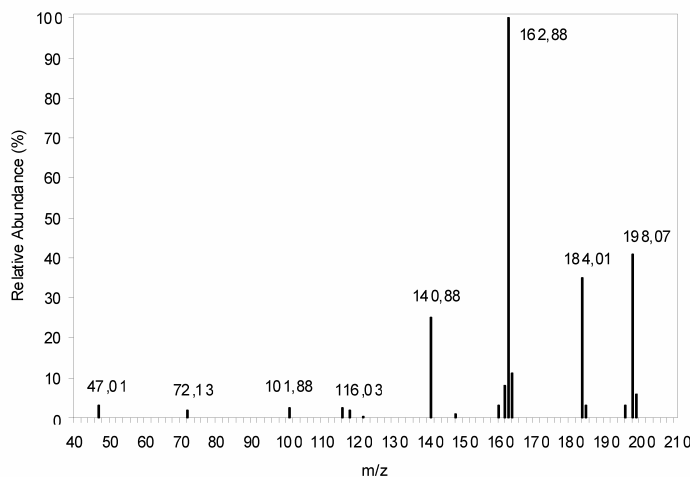
Proces fotokatalitycznej degradacji nikotyny był prowadzony w środowisku wodnym, a nie gazowym. Taka procedura miała na celu obniżenie lotności powstających

półproduktów i zwiększenie prawdopodobieństwa ich zatrzymywania w środowisku reakcji. Potwierdzono, że podczas naświetlania próbek zachodzi obniżanie stężenia zawartej w nich nikotyny, co świadczy o jej rozkładzie. Dynamikę tego procesu przedstawiono na rysunku 2. Zachodzi on znacznie szybciej w roztworach, do których nie dodawano NaNO_2 , ponieważ jony o właściwościach redukujących hamują proces fotokatalityczny [8].



Rys. 2. Dynamika degradacji nikotyny (C_0 $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$) w trakcie reakcji fotokatalitycznej z TiO_2 ($0,4 \text{ g dm}^{-3}$), (●) w obecności NaNO_2 , (○) bez NaNO_2

Fig. 2. The dynamics of nicotine degradation (C_0 0.1 mmol dm^{-3}) during photocatalytic reactions with TiO_2 (0.4 g dm^{-3}), (●) in the presence of NaNO_2 , (○) without NaNO_2

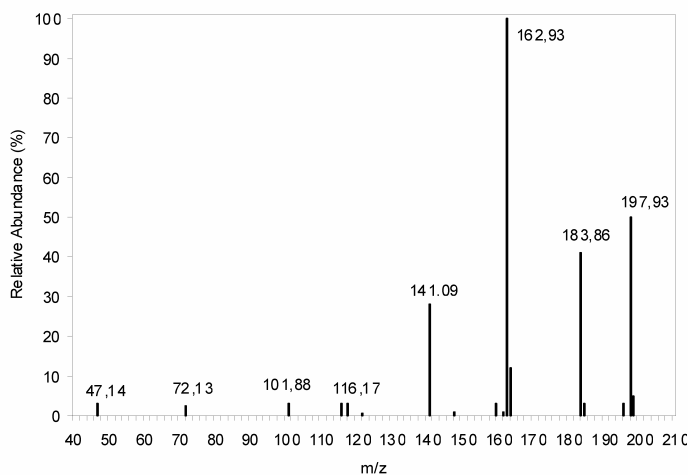


Rys. 3. Widmo MS/MS roztworu wyjściowego nikotyny

Fig. 3. The MS/MS spectrum of the initial solution of nicotine

W celu sprawdzenia, czy procesowi fotokatalitycznej degradacji nikotyny towarzyszy powstawanie nitrozoamin, porównano widma MS/MS uzyskane dla wyjściowego roztworu nikotyny (po dodaniu fotokatalizatora, ale przed rozpoczęciem naświetlania, rys. 3) oraz widma uzyskane dla próbek zawierające produkty fotokatalitycznej degradacji.

Na rysunku 4 przedstawiono widmo MS/MS roztworu uzyskanego po 20 min naświetlania próbek wzbogaconych o NaNO_2 . Obecność jonów NO_2^- z jednej strony spowolniła proces fotokatalityczny, natomiast z drugiej - zagwarantowała, że w badanym roztworze znajdują się tlenowe związki azotu niezbędne do powstawania nitrozoamin [7].

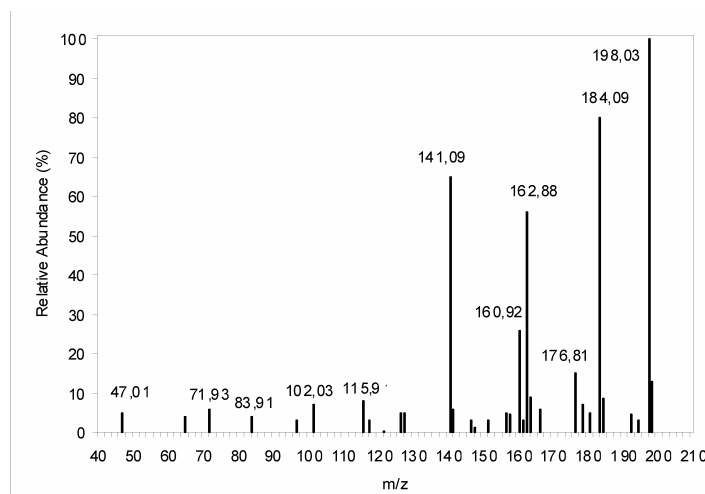


Rys. 4. Widmo MS/MS próbki zawierającej produkty fotokatalitycznej degradacji nikotyny w obecności TiO_2 i jonów NO_2^-

Fig. 4. The MS/MS spectrum of the sample containing products of photocatalytic degradation of nicotine in the presence of TiO_2 and NO_2^- ions

Porównywane widma nie wykazują istotnych różnic, co jest spowodowane niewielkim stopniem degradacji nikotyny. Istotne jest jednak, że w produktach reakcji brak jest pików odpowiadających dwóm poszukiwanym nitrozoaminom, tzn. $m/z = 122$ i 148 . Może to świadczyć, że w obecności jonów NO_2^- i ewentualnie innych tlenowych związków azotu proces fotokatalitycznej degradacji nikotyny nie prowadzi do powstania 4-(metylnitrozamino)-1-(3-pyridinyl)-1-butanonu ani N-nitrozo-nornikotyny.

Tlenowe związki azotu mogą również powstawać w przypadku fotokatalitycznej degradacji związków organicznych zawierających atom(y) azotu w molekułe [1-3]. Możliwe jest wówczas powstawanie nitrozoamin w próbkach, do których nie dodawano azotanów, jednak przy wyższym niż poprzednio stopniu przereagowania nikotyny. Na rysunku 5 przedstawiono widmo MS/MS uzyskane dla roztworu nikotyny naświetlanego przez 60 min w obecności wyłącznie TiO_2 . Po tym czasie blisko 90% nikotyny uległo degradacji (rys. 5).



Rys. 5. Widmo MS/MS próbki zawierającej produkty fotokatalitycznej degradacji nikotyny w obecności TiO_2

Fig. 5. The MS/MS spectrum of the sample containing products of photocatalytic degradation of nicotine in the presence of TiO_2

Prezentowane widmo znacznie różni się od wyjściowego (rys. 3). Jest to spowodowane wysokim stopniem przereagowania nikotyny i stanowi dowód na to, że uległa ona transformacji do innych związków chemicznych. Niemniej, podobnie jak w poprzednim przypadku, badane widmo nie zawierało pików odpowiadających nitrozoaminom, zatem najprawdopodobniej nie istnieje ryzyko związane z ich powstawaniem w trakcie procesu fotokatalitycznego.

Wnioski

Nikotyna ulega degradacji w trakcie procesu fotokatalitycznego, a zarazem wśród produktów jej rozkładu nie stwierdzono obecności 4-(metylnitrozamino)-1-(3-pyridinyl)-1-butanonu ani N-nitrozo-nornikotyny. Na tej podstawie uznano, że proces fotokatalityczny jest metodą, która potencjalnie może być wykorzystana do degradacji zanieczyszczeń zawierających nikotyne.

Podziękowania

Praca była współfinansowana z umowy statutowej Śląskiego Uniwersytetu Medycznego, nr KNW-1-056/P/1/0

Literatura

- [1] Bezak-Mazur E, Adamczyk D. Proc ECOpole. 2010;4:307-312.
- [2] Carp O, Huisman L, Reller A. Progr Solid State Chem. 2004;32:33-177.
- [3] Fujishima A, Zang X, Tryk DA. Surf Sci Rep. 2008;63:515-582.
- [4] Ohtani B. J Photochem Photobiol C Photochem Rev. 2010;11:157-178.
- [5] Baran W, Sochacka J, Adamek E, Sobczak A, Makowski A. Ecol Chem Eng A. 2009;16:327-336.
- [6] Hecht SS, Chen Ch-HB, Orna RM, Jacobs E, Adams JD, Hoffmann D. J Org Chem. 1978;43:72-76.

- [7] Sleiman M, Gundel LA, Pankow JF, Jacob III P, Singer BC, Destailhats H. Proc. Natl Acad Sci USA. 2010;107:6576-6581.
- [8] Hecht SS, Carmella SG, Foiles PG, Murphy SE, Peterson LA. Environ Health Perspect. 1993;99:57-63.
- [9] Baran W, Makowski A, Wardas W. Inż Ochr Środow. 2003;6:75-85.

THE STUDY ON THE PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF NICOTINE

¹Department of General and Inorganic Chemistry, Silesian Medical University, Sosnowiec

²Tobacco Dependence Research Unit, Queen Mary University of London, London

³Institute of Occupational Medicine and Environmental Health, Sosnowiec

Abstract: The photocatalytic degradation process is one of the new and popular methods used to remove pollutants from water and air. This process is based mainly on oxidation of pollutants by highly reactive hydroxyl radicals generated on a photocatalyst surface under UV irradiation. Many highly toxic organic and resistant to biodegradation substances could undergo degradation and they may be transformed to less toxic compounds. Nicotine belongs to a group of compounds being specific toxic anthropogenic contaminants. Highly carcinogenic nitrosamines are one of the possible products of photocatalytic oxidation of nicotine. The aim of our work was to study the photocatalytic degradation of nicotine and the identification of N'-nitrosornicotine among the degradation products. The experiment was carried out in an aqueous medium, in the presence of TiO₂ suspension (0.4 g/dm³). Samples containing nicotine (0.1 mmol/dm³) or nicotine and NO₂⁻ ions were irradiated with UVa radiation ($\lambda_{max} = 366$ nm). Results of experiments were assessed on the basis of the analysis performed by HPLC/MS/MS method. It was found that during irradiation of samples containing photocatalyst the decomposition of nicotine was observed. It is important that the formation of nitrosamines was not observed in any analyzed nicotine samples.

Keywords: nicotine, nitrosamine, degradation, photocatalysis