

AGNIESZKA TUREK, MARIA WŁODARCZYK-MAKUŁA*

FOTOLIZA WWA W ROZTWORACH WODNYCH

Streszczenie

Celem pracy było określenie podatności na rozkład małocząsteczkowych WWA (3,- i 4,- pierścieniowych związków) podczas ekspozycji na promieniowanie ultrafioletowe. Badania fotolizy prowadzono z wykorzystaniem roztworów wodnych z dodatkiem standardowej mieszaniny wzorcowej WWA. Analizowano takie węglowodory jak: acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo(a)antracen i chryzen z wykorzystaniem układu złożonego z chromatografu cieczowego i detektora fluorescencyjnego. Naświetlanie roztworów promieniami ultrafioletowymi prowadzono w zmiennym czasie ekspozycji 1,5; 3,0 oraz 5,0 minut. Badania te prowadzono przy różnych wartościach pH środowiska reakcji. Efektywność usunięcia WWA wynosiła od 23 do 48% dla sumarycznej zawartości tych związków. Dla węglowodorów 3,- i 4-pierścieniowych była odpowiednio w zakresie od 0 do 23% oraz od 59 do 73%. Skuteczność degradacji zależała od czasu ekspozycji i pH roztworu.

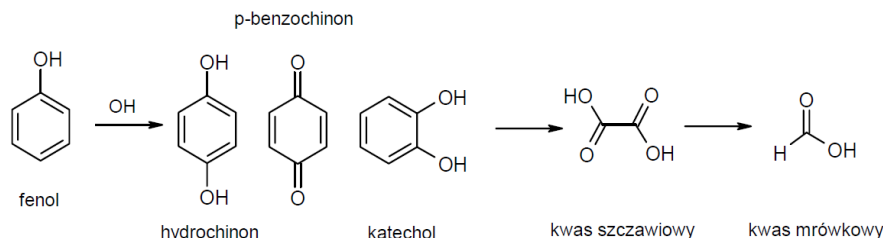
Słowa kluczowe: WWA, HPLC, fotodegradacja, pH

WSTĘP

Rozpatrując proces fotolizy musimy mieć na uwadze dwa procesy, które mogą zachodzić jednocześnie – fotolizę bezpośrednią i pośrednią. Wzbudzenie cząsteczki poprzez absorpcję fotonu to proces fotolizy bezpośredniej, której wynikiem jest reakcja chemiczna. Pod wpływem działania promieni UV może nastąpić przekształcenie związków organicznych w inne, zerwanie wiązań chemicznych w cząsteczkach związków chemicznych jak również całkowita degradacja substancji organicznych. Pośredniej fotolizie towarzyszy reakcja powstawania rodników fotochemicznych. Na skutek absorpcji kwantu energii przez cząsteczki następuje zerwanie wiązań i tworzy się bardzo reaktywna forma przejściowa – rodnik. Przykładowo podczas fotodegradacji fenolu rodniki hydroksylowe $^{\bullet}\text{OH}$ biorą udział w tworzeniu produktów pośrednich tj. hydrochi-

*

nonu, p-benzochinonu, katecholu [Naffrechoux i in. 2000, Chunde i in. 2001] (rys. 1). Szybkość degradacji fenolu wzrasta wraz ze spadkiem wartości pH, a wzrostem stężenia rozpuszczonego tlenu w wodzie.



Rys. 1. Etapy procesu degradacji fenolu w roztworze wodnym [2]

Fig. 1. The steps of the process of degradation of phenol in water solution [2]

Proces fotolizy wykorzystywany jest również do degradacji wielu związków z grupy WWA (wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych) [Trapido i in. 1995, Beltran i in. 1999, Miller i Olejnik 2001, Kornmüller i Wiesmann 2003]. Działanie światła powoduje powstawanie utlenionych związków pośrednich [Bertilsson i Widenfalk 2002]. Węglowodory aromatyczne pod wpływem światła oraz tlenu stosunkowo łatwo ulegają przemianom fotochemicznym tworząc związki epoksydowe, chinony, diole, fenole i aldehydy oraz pochodne zawierające azot w pierścieniu, np.: 1,5-dihydroksynaftalen, karbazol, akrydyna, 9-fluorenon, 9-hydroksyfenantren, 4-hydroksyakrydyna, ksanton, antrachinon, 1,8-dihydroksyantrachinon, 1-nitropiren. Uważa się, że im bardziej polarny rozpuszczalnik, tym szybszy proces degradacji WWA, oraz im większa jest liczba skondensowanych pierścieni w cząsteczce WWA tym łatwiej się ona utlenia, również w wyniku reakcji substytucji elektrofilowej [Nakamiya i in. 2004]. Wpływ fotolizy na degradację WWA w wodach badali Xia i wsp. [Xia i in. 2009]. Dane literaturowe wskazują, że spośród acenaftenu, fluorenu, fenantrenu, fluorantenu i pirenu, największy stopień usunięcia uzyskano dla acenaftenu a najmniejszy dla fluorantenu. Efektywność degradacji zależy od występowania innych związków organicznych. Przykładowo stopień degradacji acenaftenu, fluorenu i fenantrenu spadał wraz ze wzrostem stężenia kwasów fulwowych co wyjaśniono wspomaganym przez kwasy powstawaniem aktywnego tlenu. Udział tlenu reaktywnego zwiększał stopień degradacji z 33 do 69% [Xia i in. 2009]. Także odczyn roztworu może wpływać na strukturę WWA, zmieniając jonową postać związku, a tym samym na fotochemiczne zmiany podczas trwania procesu [Miller i Olejnik 2001, Fasnacht i Blough 2002, Bertilsson i Widenfalk 2002, Shemer i Linden 2007, Jacobs i in. 2008]. Dane literaturowe dotyczące zastosowania fotolizy do usuwania WWA w warunkach laboratoryjnych wskazują, że długość fali, która może być zaadsorbowana zależy od struktury węglowodoru. Widma absorpcyjne WWA są w zakresie od 210 nm do 386

nm [Dabestani i Ivanov 1999]. Sanchez i współpracownicy badali skuteczność usuwania antracenu i benzo(a)pirenu w wodzie gruntowej, poddawanej naświetlaniu lampą LP-UV około 3 i 4 godzin. Uzyskali obniżenie stężenia badanych związków odpowiednio o 83% i 93%. Jednak należy mieć na uwadze, że niektóre związki pośrednie takie jak antrachinon mogą być toksyczne [Sanchez i in. 2011].

Celem pracy było określenie podatności na rozkład małowcząsteczkowych WWA (3,- i 4,- pierścieniowych związków) podczas ekspozycji na promieniowanie ultrafioletowe. Badania fotolizy prowadzono z wykorzystaniem roztworów wodnych z dodatkiem standardowej mieszaniny wzorcowej WWA przy różnych wartościach pH. Analizowano takie węglowodory jak: acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo(a)antracen i chryzen.

METODYKA BADAŃ TECHNOLOGICZNYCH

Material i przebieg badań

Badania fotodegradacji WWA prowadzono z wykorzystaniem wody destylowanej z dodatkiem standardowej mieszaniny WWA (Ultra Scientific). Sporządzono roztwór wyjściowy dodając do kolb miarowych 500 ml wody destylowanej i odpowiednią ilość roztworu wzorcowego WWA, tak aby stężenie każdego z węglowodoru wynosiło 200 ng/l. W roztworach wyjściowych oznaczono wartość pH, stężenie ogólnego węgla organicznego oraz stężenie wybranych WWA.

Badania prowadzono w trzech zakresach pH roztworów wyjściowego (pH 3,0; 5,0; 8,0). Korektę odczynu dokonywano odpowiednio za pomocą kwasu siarkowego (VI) (H_2SO_4 98% cz.d.a., CHEMPUR, Polska) oraz wodorotlenku potasu (NaOH cz.d.a., czystość 98%, CHEMPUR, Polska). Naświetlanie roztworów wodnych promieniami ultrafioletowymi prowadzono stosując zmienny czas ekspozycji wynoszący 1,5; 3,0 i 5,0 minuty. Badania prowadzono w warunkach statycznych, naświetlając próbki z wykorzystaniem lampy UV-C emitującej promienie o długości fali 264 nm. Badania te prowadzono w kuwetach porcelanowych, gdzie warstwa wodna wynosiła 2 mm.

Po ekspozycji na promieniowanie ultrafioletowe oznaczano ponownie stężenie wybranych węglowodorów oraz wartość OWO i mierzono odczyn pH.

METODYKA ANALITYCZNA WWA

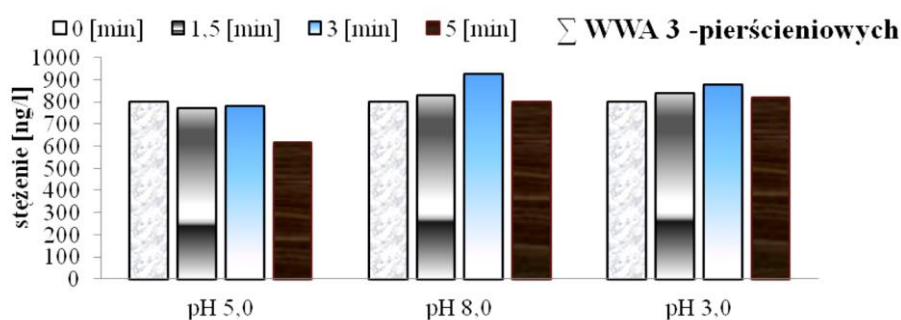
W celu oznaczenia WWA w przygotowanych próbkach wodnych wykorzystano metodę ekstrakcji substancji organicznych metodą ciecz – ciecz. Do 250 ml próbki dodano 2-propanolu (C_3H_7OH do HPLC – czystość 99,9 %, POCH, Polska) w ilości 17,5 ml na 100 ml próbki. Ekstrakcję prowadzono na kolumnkach spe C18 6 ml, 500 mg Oktadecyl, J.T. Baker zamontowanych na komorze SPE. Elucję WWA prowadzono porcjami heksanu (3 x 1ml). W celu zmiany rozpuszczalnika, roztwór heksanowy łagodnie odparowano do sucha w strumieniu azotu i rozpuszczono w 1 ml acetonirtylu (C_2H_5N do HPLC - czystości 99,5 %, POCH, Polska). Przygotowane próby poddano analizie na chromatografii cieczowym firmy Waters model Alliance 2695, wyposażonym w detektor fluorymetryczny Waters 2475, detektor fotodiodowy Waters 2998 oraz w komorę termostatowaną z chłodzeniem i grzaniem, kolumnę Supelcosil LC-PAH 15 cm x 4,6 mm x 5 μ m. Czas trwania analizy wynosił 40 minut, z przepływem 1,5 ml/min. Dla roztworu wyjściowego wyznaczono wartości odzysku dla poszczególnych WWA. Na tej podstawie obliczono średnie stężenie poszczególnych WWA uwzględniając mnożnik odzysku. W próbkach oznaczono stężenie takich WWA jak : acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo(a)antracen oraz chryzen. Związki te zawierają od 12 do 18 atomów węgla w cząsteczce. Do węglowodorów trójpierścieniowych zalicza się acenaften, fluoren, które mają w swojej cząsteczce dwa pierścienie benzenowe i jeden cyklopentanowy, oraz fenantren i antracen zbudowane z trzech pierścieni benzenowych. Węglowodory czteropierścieniowe zbudowane są z czterech pierścieni benzenowych (piren, benzo(a)antracen, chryzen) oraz z trzech pierścieni benzenowych i jednego cyklopentanowego (fluoranten).

WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

Wartość wskaźnika OWO w roztworze wyjściowym była na poziomie: OWO – 412 mg/l, a wartość pH była na poziomie 5,0. Sumaryczne stężenie węglowodorów trypierścieniowych przed procesem fotolizy wynosiło 800 ng/l (rysunek nr 1). Po naświetlaniu promieniami UV trwającymi 1,5 min. przy początkowym pH roztworu na poziomie 5,0 nie odnotowano znaczącego ubytku WWA (4%). Wydłużanie czasu naświetlania poprawiło efekt rozpadu rozpatrywanych WWA do 23%, a końcowe stężenie było na poziomie 619 ng/l. W czasie procesu fotodegradacji, gdy wartość pH roztworu wyjściowego była na poziomie 8,0 lub 3,0 oznaczono większe stężenia węglowodorów 3-pierścieniowych – rys. 2.

Na rysunku 3 przedstawiono zmiany stężenia poszczególnych węglowodorów 3-pierścieniowych jakie odnotowano podczas trwania fotolizy. Stężenie

acenaftenu po procesie było większe od 57 do 135% niż początkowe i zależało wprost proporcjonalnie od wzrostu czasu naświetlania promieniami UV. Ubytek fluorenu był mały (9%) przy czasie naświetlania równym 5,0 minut oraz gdy pH roztworu wyjściowego wynosiło 5,0. W pozostałych przypadkach oznaczano większe stężenia (do 36%) tego związku po procesie. Wzrost stężenia tych węglowodorów mógł być spowodowany rozkładem wielocząsteczkowych węglowodorów, które mogą w procesie fotolizy ulegać rozpadowi w inne formy małowcząsteczkowych związków. Jak wynika z opisanych w literaturze i badań własnych acenaften i fluoren wykazują mniejszą reaktywność chemiczną, niż węglowodory wielocząsteczkowe. Wynikiem jest może być obecność trwałych wiązań π w pierścieniu cyklopentanowym.

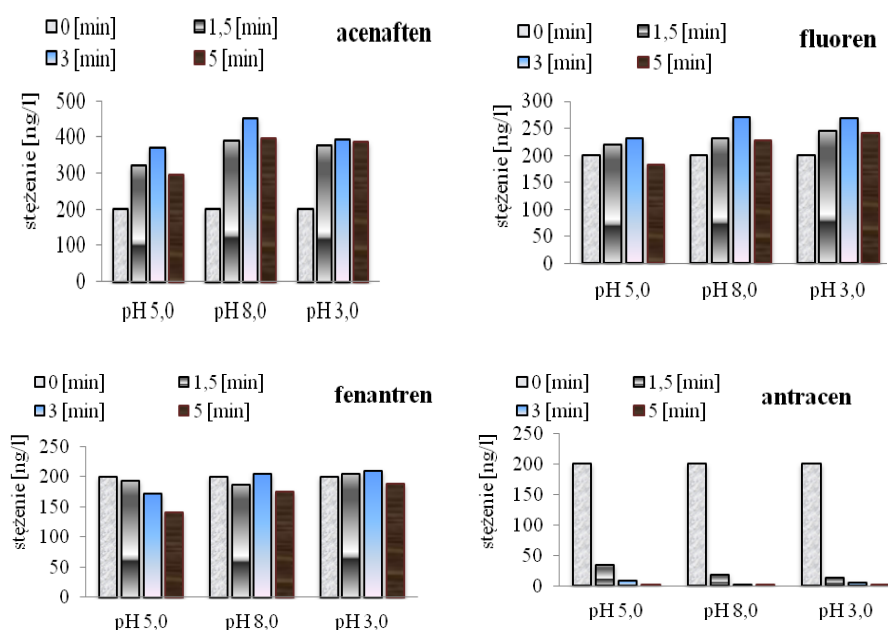


Rys. 2. Zmiany stężeń Σ WWA 3 - pierścieniowych podczas procesu fotodegradacji
 Fig. 2. Changes in the concentrations of 3-rings of PAHs during photodegradation

Stopień usunięcia fenantrenu był w granicach od 3 do 30% gdy pH roztworu wyjściowego wynosiło 5,0. Po naświetlaniu trwającym 5,0 minut i gdy pH wynosiło 8,0 zanotowano 13%-y rozpad fenantrenu. W środowisku kwaśnym (pH 3,0), efektywność usunięcia nie przekraczała 6% przy najdłuższej trwającej ekspozycji UV (5,0 min.). Spośród analizowanych węglowodorów trójpierścieniowych w największym stopniu został usunięty antracen niezależnie od wartości pH. Przy najmniejszej dawce promieniowania (ekspozycja 1,5 min.) stopień usunięcia antracenu był w granicach od 83% do 91%, a przy największej (5,0 min.) – sięgał 99%. Wyniki badań wskazują, że najkorzystniejsze warunki rozpadu węglowodorów 3 – pierścieniowych to pH roztworu wyjściowego na poziomie 5,0 oraz czas ekspozycji – 5,0 minut. Pod względem reaktywności węglowodory można uszeregować następująco:

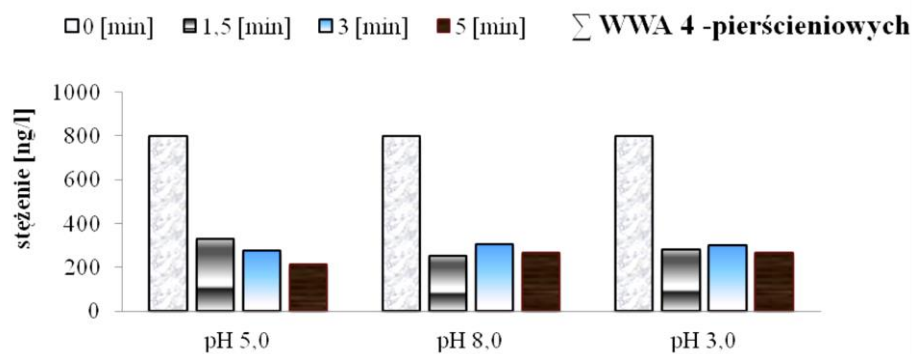
antracen > fenantren > fluoren > acenaften

Na rysunku 4 przedstawiono zmiany stężeń czteropierścieniowych WWA w roztworach wodnych w zależności od pH roztworu.



Rys. 3. Zmiany stężeń acenaftenu, fluorenu, fenantrenu i antracenu podczas procesu fotodegradacji

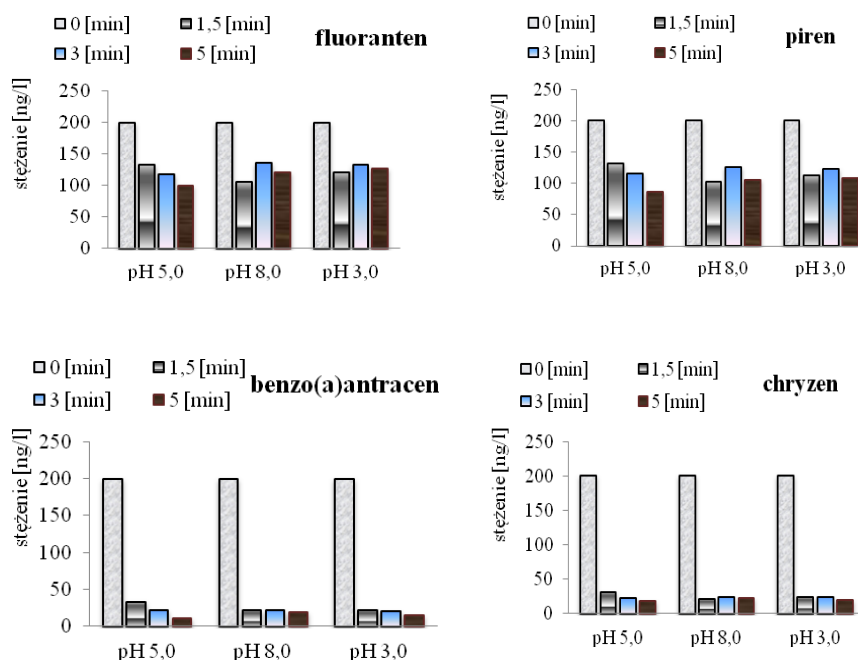
Fig. 3. Changes in the concentrations of acenaphthene, fluorene, phenanthrene and anthracene during the process of photodegradation



Rys. 4. Zmiany stężeń Σ WWA 4 - pierścieniowych podczas procesu fotodegradacji

Fig. 4. Changes in the concentrations of 4 – ring of PAHs during photodegradation

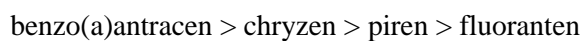
Po naświetlaniu promieniami UV trwającym 1,5 minuty przy początkowym pH roztworu na poziomie 5,0 stopień usunięcia sumarycznej ilości węglowodorów czteropierścieniowych sięgał 59%. Wraz z wydłużaniem czasu naświetlania uzyskano 73% usunięcie rozpatrywanych związków (po 5 min. naświetlania). Końcowe stężenie sumaryczne 4-pierścieniowych węglowodorów było na poziomie 214 ng/l. Stopień usunięcia węglowodorów 4-pierścieniowych sięgał 69% przy pH 8,0 roztworu wyjściowego i czasie naświetlania 1,5 min., oraz 66% przy pH 3,0 i czasie naświetlania 5,0 minut. Przebieg zmian stężenia poszczególnych węglowodorów był zróżnicowany. Na rysunku 5 przedstawiono zmiany stężeń poszczególnych związków podczas trwania procesu fotolizy. Przy pH 5,0 stopień usunięcia fluorantenu był w zakresie od 34 do 50%, a końcowe stężenie wyniosło 100 ng/l. Wraz ze wydłużaniem czasu naświetlania uzyskano poprawę usunięcia tego związku. W środowisku zasadowym (pH 8,0), efektywność usunięcia była podobna (47%) i wydłużenie czasu naświetlania nie poprawiło efektywności procesu. W kwaśnym środowisku reakcji (pH 3,0) i czasie naświetlania 1,5 min. fluoranten uległ rozpadowi w najmniejszym stopniu (39%), a końcowe stężenie wynosiło 133 ng/l. Rozkład pirenu przy dawce promieniowania 1,5 min. i pH 5,0 był na poziomie 34%, a zwiększanie dawki do 5,0 min. poprawiło efekty rozkładu do 57%. Przy pH 3,0 efektywność rozkładu rozpatrywanego związku przyjęła pośrednią wartość (43%) przy czasie naświetlania wynoszącym 1,5 min. Dalsze wydłużanie czasu naświetlania nie poprawiało znacząco usunięcia pirenu (3%). Naświetlanie roztworu WWA w środowisku zasadowym spowodowało usunięcie pirenu w 49% przy dawce promieniowania 1,5 min. Wydłużanie czasu nie poprawiło efektywności procesu dla tego związku. Procent usunięcia benzo(a)antracenu wzrastał w miarę wydłużania czasu ekspozycji promieni UV, uzyskując największą wartość (95%) przy czasie naświetlania 5,0 minuty i pH 5,0. Przy pozostałych wartościach pH (pH 8,0 i pH 3,0) zaobserwowano, iż wydłużenie czasu naświetlania polepszyło efekt rozpadu tego związku o kilkanaście punktów procentowych. Podobną zależność zaobserwowano dla chryzenu, który przy pH roztworu wyjściowego 5,0 i czasie naświetlania 5,0 min. został usunięty w największym stopniu (91%), uzyskując końcowe stężenie 17,7 ng/l. W kwaśnym środowisku reakcji (pH 3,0) chryzen uległ rozpadowi w 88% już po najmniejszej dawce promieniowania (1,5 min. naświetlania). Zwiększenie dawki promieniowania nie wpływało znacząco na efektywność rozkładu (2%).



Rys. 5. Zmiany stężeń fluorantenu, piren, benzo(a)antracenu i chryzenu podczas procesu fotodegradacji

Fig. 5. Changes in the concentrations of fluorantene, pyrene, benzo(a)anthracene and chrysene during the process of photodegradation

Wyniki badań wskazują, że najkorzystniejsze warunki rozpadu węglowodórów 4-pierścieniowych występują wtedy, gdy pH roztworu wyjściowego jest na poziomie 5,0, a czas ekspozycji wynosi 5,0 min. Spośród 4-pierścieniowych WWA w najmniejszym stopniu został usunięty fluoranten, czego powodem mogło być występowanie pierścienia cyklopentanowego. Efektywność usunięcia benzo(a)antracenu oraz chryzenu przekraczała niekiedy 90%, gdyż związki te zawierają najwięcej nietrwałych wiązań σ w cząsteczce. Pod względem reaktywności węglowodory te można uszeregować następująco:



WNIOSKI

Na podstawie wyników badań, przeprowadzonych w przyjętych warunkach, można sformułować następujące wnioski

- Stopień rozkładu poszczególnych węglowodorów zależał od odczynu środowiska reakcji, czasu ekspozycji na promieniowanie UV i budowy cząsteczki.
- Najkorzystniejsze warunki fotodegradacji badanych węglowodorów były przy lekko kwaśnym odczynie roztworu wyjściowego (pH 5,0) i po czasie ekspozycji UV trwającym 5 min. W tych warunkach skuteczność usunięcia badanych węglowodorów sięgała 48%
- Pod względem reaktywności węglowodory 3 – pierścieniowe można uszeregować następująco: antracen > fenantren > fluoren > acenaften
- Reaktywność węglowodorów 4 – pierścieniowych w najkorzystniejszych warunkach fotodegradacji malała w szeregu: benzo(a)antracen > chryzen > piren > fluoranten.

**Badania zrealizowano w ramach
BS-MN-402-402/12 oraz BS-PB-402-301/11**

LITERATURA

1. CHUNDE W., XINHUI L., DONGBIN W., JINCHU F., LIANSHENG W., 2001. Photosonochemical Degradation of Phenol in Water, *Water Research.*, 35, 3927-3933.
2. NAFFRECHOUX E., CHANOUX S., PETRIER C., SUPTIL J., 2000. Sonochemical and photochemical oxidation of organic matter, *Ultrasonics Sonochemistry*, 7, 255.
3. BELTRÁN FJ, RIVAS J, ÁLVAREZ PM, ALONSO MA, ACEDO B., 1999. A kinetic model for advanced oxidation processes of aromatic hydrocarbons in water: application to phenanthrene and nitrobenzene, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38, 4189–4199.
4. KORNMÜLLER A, WIESMANN U., 2003. Ozonation of polycyclic aromatic hydrocarbons in oil/water-emulsions: mass transfer and reaction kinetics, *Water Research*, 37, 1023–1032.
5. MILLER JS, OLEJNIK D., 2001. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, *Water Research*, 35, 233–243.
6. TRAPIDO M, VERESSININA Y, MUNTER R., 1995. Ozonation and advanced oxidation processes of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions — a kinetic study, *Environ Technology*, 16, 729–740.

7. BERTILSSON S., WIDENFALK A., 2002. *Hydrobiologia*, 469, 23–32.
8. NAKAMIYA K., FURUICHI T., ISHII K., SOUDA I., 2004. Degradation of chlorinated dioxin in denitrifying activated sludge from leachate treatment plant of a landfill, *J. Mater. Cycles waste Management*, 6, 35–40.
9. XIA X., LI G., YANG Z., CHEN Y., HUANG G.H., 2009. Effects of fulvic concentration and origin on photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solution: Importance of active oxygen, *Environmental Pollution*, 157, 1352–1359.
10. FASNACHT MP, BLOUGH NV., 2002. Aqueous photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environmental Science & Technology*, 36, 4364–4369.
11. JACOBS LE, WEAVERS LK, YU-PING C., 2008. Direct and indirect photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in nitrate-rich surface waters, *Environmental Toxicology Chemistry*, 27, 1643–1648.
12. BERTILSSON S, WIDENFALK A., 2002. Photochemical degradation of PAHs in freshwaters and their impact on bacterial growth — influence of water chemistry, *Hydrobiology*, 469, 23–32.
13. SHEMER H, LINDEN KG., 2007. Aqueous photodegradation and toxicity of the polycyclic aromatic hydrocarbons fluorene, dibenzofuran, and dibenzothiophene, *Water Research*, 41, 853–861.
14. DABESTANI R, IVANOV IN., 1999. A compilation of physical, spectroscopic and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Photochemistry Photobiology*, 70, 10–34.
15. SANCHES S, LEITÃO C, PENETRA A, CARDOSO VV, FERREIRA E, BENOLIEL MJ, et al., 2011. Direct photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water sources, *Journal of Hazardous Materials*, 192, 1458–1465.

PHOTOLYSIS OF PAHS IN WATER SOLUTIONS

S u m m a r y

In natural environment photolysis takes place in the surface layer of surface waters and soil. The yield of photolysis depends on the irradiation intensity, pH and temperature. In the waters there is a natural organic matter, which components can both inhibit and facilitate the process of oxidation of PAHs. Aromatic hydrocarbons under the influence of light and oxygen are easily photochemical reactions to form derivatives, which identification is not exactly recognized. The aim of the study was to evaluate degradability of low molecular weight PAHs (3 - and 4 - ring compounds) when exposed to ultraviolet radiation. Photolysis studies con-

ducted using an aqueous solution containing a standard reference mixture of PAHs. Analyzed hydrocarbons such as acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene and chrysene using a system comprising a high performance liquid chromatography coupled with fluorescence detector. The irradiation with ultraviolet rays was carried out in solutions of variable exposure time of 1.5; 3.0 and 5.0 minutes. These tests were carried out at different pH reaction environment. The efficiency of removal of PAH ranged from 23 to 48% of the total content of these compounds. Hydrocarbon 3 - and 4-ring is properly in the range of 0 to 23% and from 59 to 73%. The efficiency of degradation depended on the exposure time and the pH of the solution.

Key words: PAHs, photodegradation, HPLC, pH