

Agnieszka TUREK, Maria WŁODARCZYK-MAKUŁA

Politechnika Częstochowska, Katedra Chemii, Technologii Wody i Ścieków  
ul. J.H. Dąbrowskiego 69, 42-200 Częstochowa  
e-mail: agnieszkaturek2@interia.pl; mwm@is.pcz.czest.pl

## Efektywność rozkładu WWA w roztworach wodnych o różnych wartościach pH pod wpływem promieniowania UV

Celem pracy było określenie wpływu odczynu roztworu na efektywność fotodegradacji 5- i 6-pierścieniowych węglowodorów aromatycznych: benzo(j)fluorantenu B(j)F, benzo(b)-fluorantenu B(b)F, benzo(k)fluorantenu B(k)F, benzo(a)pirenu B(a)P, dibenzo(a,h)antracenu D(a,h)A, indeno(1,2,3,c,d)pirenu I(1,2,3,c,d)P, benzo(g,h,i)perylenu B(g,h,i)P. Badania prowadzono z wykorzystaniem wody destylowanej z dodatkiem standardowej mieszaniny wzorcowej WWA. Naświetlanie roztworów promieniami ultrafioletowymi odbywało się w zmiennym czasie ekspozycji 1,5; 3,0 oraz 5,0 min, co odpowiadało wartościom powierzchniowej gęstości energii: 2,7; 5,4 oraz 9,0 J/cm<sup>2</sup>. Oznaczanie ilościowe WWA wykonano metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem fluorescencyjnym (technika HPLC-Flu). Uwzględniając sumaryczną zawartość oznaczanych węglowodorów, efektywność fotodegradacji była w zakresie od 89 do 96%. Przy wartości pH 3 efektywność usuwania WWA była największa i sięgała 96%.

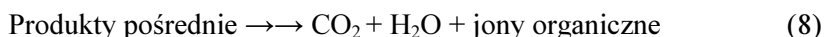
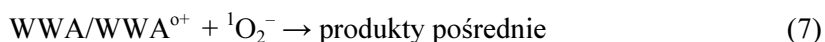
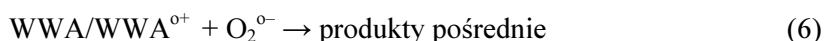
**Słowa kluczowe:** WWA, fotodegradacja, HPLC, pH

### Wstęp

W ostatnich latach wiele uwagi skupia się na badaniach metod pogłębionego utleniania - AOP (Advanced Oxidation Process). Metody te polegają na zainicjowaniu powstawania rodników hydroksylowych, które następnie powodują rozkład związków organicznych. Do tego celu stosowane są utleniacze chemiczne lub/i czynniki fizyczne. Najczęściej stosowanymi reagentami wywołującymi generowanie rodników hydroksylowych są ditlenek diwodoru, nadmanganian, ozon lub ich mieszaniny. Natomiast czynnikami fizycznymi wspomagającymi proces są promieniowanie UV lub ultradźwięki. Obecnie coraz częściej stosowane są metody skojarzone, polegające na łącznym działaniu utleniacza chemicznego z naświetlaniem lub nadźwiękawianiem [1-4]. Dane literaturowe wskazują, że metody te są skuteczne także w usuwaniu wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) z roztworów wodnych [5-8].

Mechanizm fotodegradacji polega na adsorpcji światła oraz wzbudzeniu WWA (reakcja (1)). Wzbudzony WWA (WWA\*) może powrócić do stanu podstawowego (reakcja (2)), rozpraszając energię, lub zostać przekształcony w rodnik kationowy (WWA<sup>o+</sup>) i elektron solwatowany (e<sub>aq</sub>) (reakcja (3)). Z drugiej strony tlen pocho-

dzący z wody może reagować z  $e_{aq}$ , tworząc formy  $O_2^{0-}$  i  $^1O_2$  (reakcje (4) i (5)). Powstałe formy tlenu mogą reagować ze związkami organicznymi z wytworzeniem produktów pośrednich, które można poddać dalszemu utlenieniu i mineralizacji związku wyjściowego (reakcje (6)-(8)) [7, 9]:

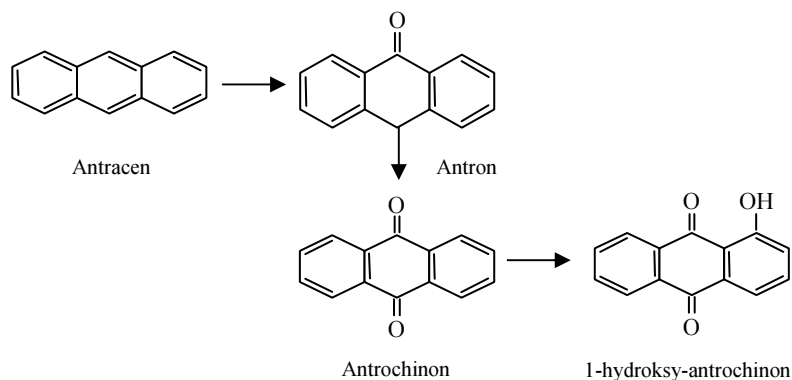


Powstały w wyniku fotolizy elektron w środowisku kwaśnym szybko ulega reakcji z jonami  $H^+$ , tworząc rodnik wodorowy ( $H^\bullet$ ), natomiast w środowisku alkalicznym ulega reakcji z anionem hydroksylowym, tworząc rodnik hydroksylowy ( $OH^\bullet$ ) [10]. Wydajność fotolizy zależy od intensywności promieniowania, pH, temperatury i składu matrycy organicznej badanej próbki [7, 9, 11-13]. Odczyn roztworu może wpływać na strukturę WWA, zmieniając jonową postać i w ten sposób zmieniać (zwiększać) podatność na fotochemiczne zmiany.

W wodach naturalnych występują substancje, które mogą hamować lub stymulować proces fotodegradacji. Przyspieszenie utleniania WWA obserwuje się w obecności rozpuszczonych substancji organicznych występujących w postaci form reaktywnych. Jeśli natomiast powstaną produkty pośrednie WWA, zmniejsza się możliwość generowania form reaktywnych [14]. Dane literaturowe dotyczące zastosowania fotolizy do usuwania WWA wskazują, że nie wszystkie związki z tej grupy są w jednakowym stopniu podatne na rozpad w tych warunkach. Stwierdzono, że długość fali, która może być zaadsorbowana, zależy od struktury węglowodoru, a widma absorpcyjne WWA są w zakresie od 210 do 386 nm [15]. Od struktury, tzn. od ilości skondensowanych pierścieni w cząsteczce, zależy także szybkość reakcji utleniania WWA (również w wyniku reakcji substytucji elektrofilowej) [16, 17]. Wykazano ponadto, że efektywność fotodegradacji jest odwrotnie proporcjonalna do masy cząsteczkowej WWA, a wprost proporcjonalna do dawki promieniowania [18].

Sanchez i współpracownicy [19] badali skuteczność usuwania antracenu i benzo(a)pirenu w wodzie gruntowej, poddawanej naświetlaniu lampą LP-UV przez 3 i 4 godziny. Uzyskali obniżenie stężenia badanych związków odpowiednio o 83 i 93%. Jednak należy mieć na uwadze, że podczas rozpadu węglowodorów powstają związki pośrednie, takie jak antrochinon, które mogą być bardziej

toksyczne niż związki podstawowe. Przykładowo antrochinon został zidentyfikowany podczas degradacji antracenu. Na rysunku 1 przedstawiono szlak rozpadu antracenu pod wpływem promieniowania UV [19].



Rys. 1. Produkty pośrednie fotolizy antracenu [19]

Fig. 1. Intermediate products of anthracene photolysis

Obecnie uważa się, że fotodegradacja i utlenianie oraz ich połączenie są najefektywniejszymi metodami usuwania WWA [20, 21].

Celem badań było określenie zależności skuteczności rozkładu 5- i 6-pierścieniowych węglowodorów aromatycznych od wartości pH środowiska reakcji. Badania prowadzono z wykorzystaniem wodnych roztworów WWA (standardowa mieszanina wzorcowa), które naświetlano promieniami ultrafioletowymi.

## 1. Część doświadczalna

### 1.1. Materiały i odczynniki

Spośród 16 związków podawanych na liście amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (EPA) wybrano węglowodory, które w swojej cząsteczce zawierają 5 i 6 pierścieni. Były to 5-pierścieniowe: benzo(j)fluoranten B(j)F, benzo(b)fluoranten B(b)F, benzo(k)fluoranten B(k)F, benzo(a)piren B(a)P oraz dibenzo(a,h)antracenu D(a,h)A oraz 6-pierścieniowe, takie jak: indeno(1,2,3,c,d)piren I(1,2,3,c,d)P i benzo(g,h,i)perylene B(g,h,i)P. Należy podkreślić, że wśród 5-pierścieniowych trzy pierwsze z wymienionych są zbudowane z czterech pierścieni benzenowych połączonych pierścieniem furanowym. Spośród 6-pierścieniowych obecnością pierścienia furanowego charakteryzuje się indeno(1,2,3,c,d)piren [22]. Pozostałe związki zawierają w strukturze tylko pierścienie benzenowe.

### 1.2. Przebieg badań

Badania fotodegradacji WWA prowadzono z wykorzystaniem wody destylowanej z dodatkiem standardowej mieszaniny wzorcowej WWA (Ultra Scientific). W mie-

szaninie standardowej stężenie każdego z węglowodorów wynosiło 2000  $\mu\text{g/ml}$ . Na bazie mieszaniny standardowej WWA sporządzono roztwór wyjściowy, w którym stężenie każdego węglowodoru było na poziomie 200  $\text{ng/l}$ . Badania rozkładu WWA prowadzono w ten sposób, że do kolb litrowych odmierzone 500 ml wody destylowanej i 0,5 ml roztworu wyjściowego. W roztworze tym oznaczono OWO, wartość pH oraz stężenie wybranych WWA. Ogólny węgiel organiczny oznaczono metodą spektrofotometrii w podczerwieni według normy PN-EN 1484:1999, wykorzystując analizator Multi N/C 2100. Wartość pH wyznaczono metodą potencjometryczną według normy PN-90/C - 04540/01.

Wartości tych wskaźników były na poziomie: OWO - 412  $\text{mg/l}$ , natomiast wartość pH wynosiła 5,0. Stężenie początkowe WWA obliczono, uwzględniając wyznaczone mnożniki odzysku zgodnie z opisem zamieszczonym w punkcie 1.3. Badania prowadzono w trzech zakresach pH roztworów (pH 3,0; 5,0; 8,0). Korekty wartości pH dokonywano odpowiednio za pomocą kwasu siarkowego(VI) ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  98% cz.d.a., CHEMPUR, Polska) lub wodorotlenku potasu ( $\text{NaOH}$  cz.d.a., czystość 98%, CHEMPUR, Polska). Badania prowadzono w warunkach statycznych, naświetlając próbki z wykorzystaniem lampy UV-C firmy Philips. W tabeli 1 przedstawiono podstawowe parametry stosowanej lampy UV.

Tabela 1. Parametry lampy UV-C

Table 1. Parameters of UV-C lamp

Parametr	Jednostka	Wartość
Długość fali	nm	264
Moc	W	2 x 36
Powierzchniowa gęstość mocy	$\text{W/cm}^2$	0,03
Powierzchniowa gęstość energii	$\text{J/cm}^2$	dla 1,5 min = 2,7 dla 3,0 min = 5,4 dla 5,0 min = 9,0

Badania te prowadzono w kuwetach porcelanowych, gdzie warstwa wodna wynosiła 2 mm. Naświetlanie roztworów wodnych WWA promieniami ultrafioletowymi prowadzono, stosując zmienny czas ekspozycji wynoszący 1,5; 3,0 i 5,0 min. Po ekspozycji oznaczano stężenie węglowodorów oraz wartość OWO i mierzono odczyn pH. Stopień rozkładu WWA wyrażono w procentach jako iloraz różnicy pomiędzy stężeniami początkowym i końcowym oraz stężenia początkowego.

### 1.3. Metodyka analityczna WWA

Analiza WWA obejmowała wstępne przygotowanie próbek oraz ilościowe oznaczenie chromatograficzne. Pierwszym etapem była ekstrakcja substancji organicznych z roztworu wodnego metodą ciecz-ciało stałe. Do 250 ml próbki dodawano 2-propanol przeznaczony do HPLC ( $\text{CH}_3\text{OH}$  - czystość 99,9%, POCH, Polska) w ilości 17,5 ml na 100 ml próbki. Kolumnę ekstrakcyjną typu SPE - C18 (6 ml)

z oktadecylową warstwą adsorpcyjną (500 mg) zamontowano na komorze SPE i aktywowano, przemywając heksanem do HPLC ( $C_6H_{14}$  - czystość 99,5%, POCH, Polska) w ilości 6 ml. Następnie wypełnienie kolumny suszono w próżni przez 1÷2 minuty, po czym przemywano metanolem (6 ml) i wodą do HLPC (6 ml). Te kolumny z odpowiednio przygotowanym wypełnieniem (opisanym wyżej) zastosowano do przefiltrowania próbki z prędkością 10÷15 ml/min w warunkach podciśnienia. Następnie próbki suszono pod próżnią przez 30 minut. Zaadsorbowane na wypełnieniu WWA wymywano za pomocą heksanu (3 x 1 ml). Roztwór heksanowy łagodnie odparowywano do sucha w strumieniu azotu, a następnie dodawano acetonitrylu do HPLC w ilości 1 ml ( $C_2H_3N$  - czystość 99,5%, POCH, Polska). Tak przygotowaną próbkę poddawano analizie na chromatografii cieczowej firmy Waters, model Alliance 2695, wyposażonym w detektor fluorymetryczny Waters 2475, detektor fotodiodowy Waters 2998 oraz w komorę termostatową z chłodzeniem i grzaniem. Metoda analizy polega na oznaczeniu stężenia WWA w ekstraktach poprzez ich rozdział metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej HPLC w układzie faz odwróconych i analizę ilościową za pomocą detektora fluorymetrycznego. Identyfikacji związków dokonano poprzez porównanie czasów retencji badanych związków z czasami retencji związków z roztworów wzorcowych. Analizę przeprowadzono na kolumnie Supelcosil LC-PAH 15 cm x 4,6 mm x 5  $\mu$ m. Czas trwania analizy wyniósł 40 minut, a temperatura termostatowania kolumny 25°C. Podstawowe parametry przepływu fazy ruchomej przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Przepływ fazy ruchomej podczas analizy HPLC

Table 2. The flow of the mobile phase of HPLC analysis

Czas min	Przepływ ml/min	% acetonitrylu	Metanol
0	1,5	55	45
5	1,5	55	45
30	1,5	0	100
36,1	1,5	55	45

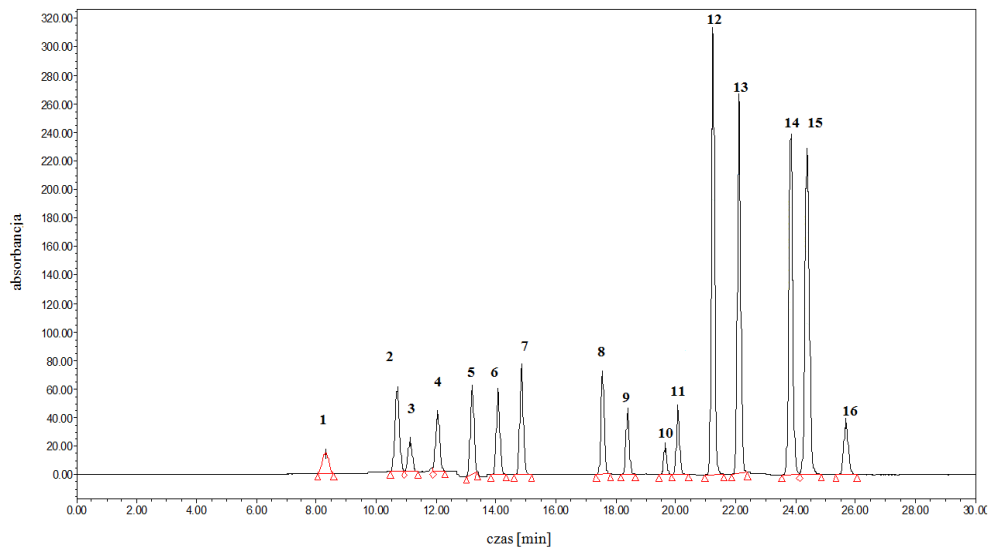
Oznaczenie ilościowe wykonano przy użyciu standardowej mieszaniny wzorcowej 16 WWA, z której sporządzono roztwory wzorcowe (5, 10, 20, 30, 50 ng/l) do wyznaczenia krzywej kalibracji. W tabeli 3 przedstawiono granice oznaczalności oraz odzysk analizowanych WWA. Granica wykrywalności została wyznaczona na podstawie serii prób kontrolnych i wyliczonego odchylenia standardowego. Natomiast granica oznaczalności to najmniejsze stężenie badanej substancji w próbce rzeczywistej, jakie może być ilościowo oznaczone z odpowiednią precyzją i dokładnością. Dla roztworu wyjściowego obliczono wartości odzysku dla poszczególnych WWA. Wartości odzysku były wyznaczone w sześciu powtórzeniach. Średnie stężenie poszczególnych WWA podano, uwzględniając odpowiedni mnożnik odzysku.

Tabela 3. Parametry oznaczania WWA metodą HPLC

Table 3. Parameters of PAHs determination by HPLC method

WWA	Granica wykrywalności ng/l	Granica oznaczalności ng/l	Wartość referencyjna (Ultra Scientific) ng/l	Stężenie oznaczone ng/l	Odzysk %
benzo(j)fluoranten	3,0	6,0	200	165	83
benzo(b)fluoranten	3,0	6,0	200	336	168
benzo(k)fluoranten	1,0	3,0	200	246	122
benzo(a)piren	1,0	3,0	200	179	89
dibenzo(a,h)antracen	3,0	6,0	200	183	92
indeno(1,2,3,c,d)piren	1,0	3,0	200	152	76
benzo(g,h,i)perylene	1,0	6,0	200	162	81

Na rysunku 2 przedstawiono rozdział poszczególnych WWA dla próby kontrolnej 25 ng/l każdego z WWA.



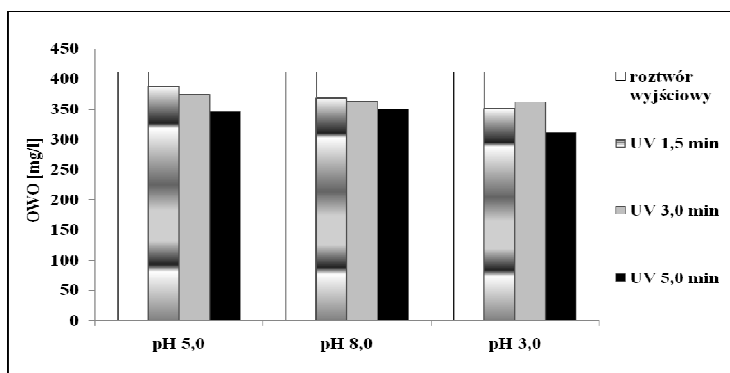
Rys. 2. Chromatogram próby kontrolnej (stężenie 25 ng/l każdego z WWA, kolumna Supelcosil LC-PAH 15 cm x 4,6 mm x 5 μm, faza ruchoma acetonitryl, metanol), 10 - benzo(j)fluoranten, 11 - benzo(b)fluoranten, 12 - benzo(k)fluoranten, 13 - benzo(a)piren, 14 - dibenzo(a,h)antracen, 15 - benzo(g,h,i)perylene, 16 - indeno(1,2,3,c,d)piren

Fig. 2. Chromatogram of control sample (PAHs concentration - 25 ng/L, Supelcosil column LC-PAH, 15 cm x 4.6 mm x 5 μm, mobile phase: acetonitrile, methanol, 10 - benzo(j)fluoranthene, 11 - benzo(b)fluoranthene, 12 - benzo(k)fluoranthene, 13 - benzo(a)pyrene, 14 - dibenzo(a,h)anthracene, 15 - benzo(g,h,i)perylene, 16 - indeno(1,2,3,c,d)pyrene

## 2. Wyniki badań i dyskusja

### 2.1. Zmiany wartości OWO podczas naświetlania

Na rysunku 3 przedstawiono zmiany stężenia ogólnego węgla organicznego OWO podczas naświetlania promieniami UV w zależności od pH roztworu wyjściowego. Początkowe stężenie OWO roztworu wyjściowego wynosiło 412 mg/l, a wartość pH 5,0. Podczas naświetlania w czasie 1,5 min zaobserwowano niewielki ubytek OWO (6%), a końcowe stężenie było na poziomie 388 mg/l. Przy wydłużonej do 5,0 min ekspozycji na promieniowanie odnotowano ubytek OWO o 16% (do 347 mg/l).



Rys. 3. Zmiany wartości OWO podczas naświetlania próbek UV

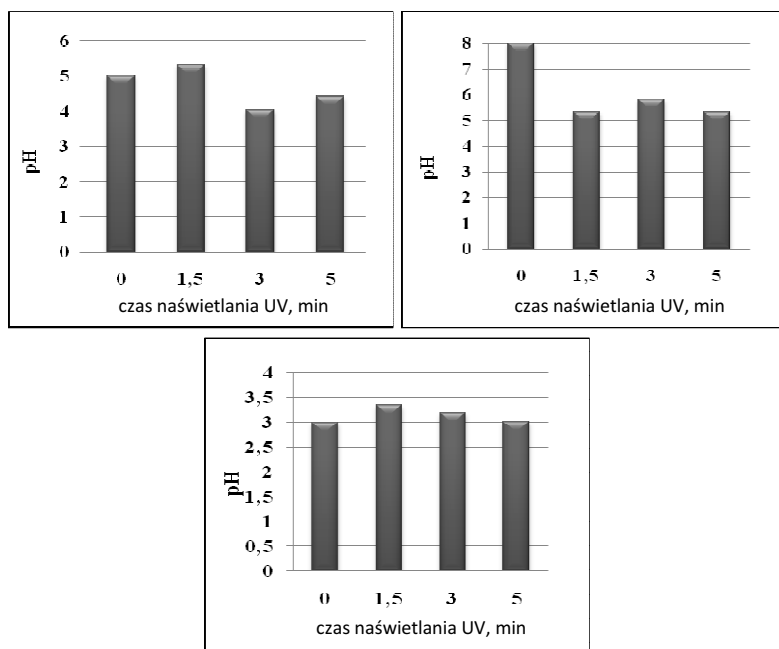
Fig. 3. Changes of TOC value during UV exposure of samples

Podczas naświetlania promieniami UV roztworów o wartości pH 8,0 efektywność usunięcia ogólnego węgla organicznego zwiększyła się z 10 do 15%. Wraz z wydłużaniem czasu ekspozycji próbek na promieniowanie proces był bardziej skuteczny, a końcowa zawartość związków organicznych wyrażona wskaźnikiem OWO wynosiła 351 mg/l. Dla roztworu, którego pH początkowe wynosiło 3,0, wraz z wydłużaniem czasu trwania procesu do 5,0 min uzyskano największy ubytek ogólnego węgla organicznego rzędu 25%. Zmiany parametru OWO wskazują na to, że podczas fotolizy mogą zachodzić zmiany formy występowania związków organicznych, takich jak węglowodory.

### 2.2. Zmiany wartości pH podczas naświetlania

Na rysunku 4 przedstawiono zmiany wartości pH podczas trwania procesu fotodegradacji. Gdy początkowe pH roztworu było na poziomie 5,0, po naświetlaniu trwającym 1,5 min zaobserwowano wzrost wartości pH do 5,3. Wraz z wydłużaniem czasu naświetlania stwierdzono niewielkie wahania odczynu w granicach od 4,0 do 5,3. Wzrost wartości pH roztworu może być spowodowany tworzeniem się rodników hydroksylowych. Z kolei działanie tych rodników na związki organiczne obecne w roztworze może wywoływać spadek wartości pH, ponieważ w wyniku

mineralizacji węglowodorów obecnych w roztworze mogą powstawać pośrednie produkty o odczynie kwasowym.



Rys. 4. Zmiany wartości pH w czasie naświetlania próbek UV

Fig. 4. Changes of pH value during UV exposure of samples

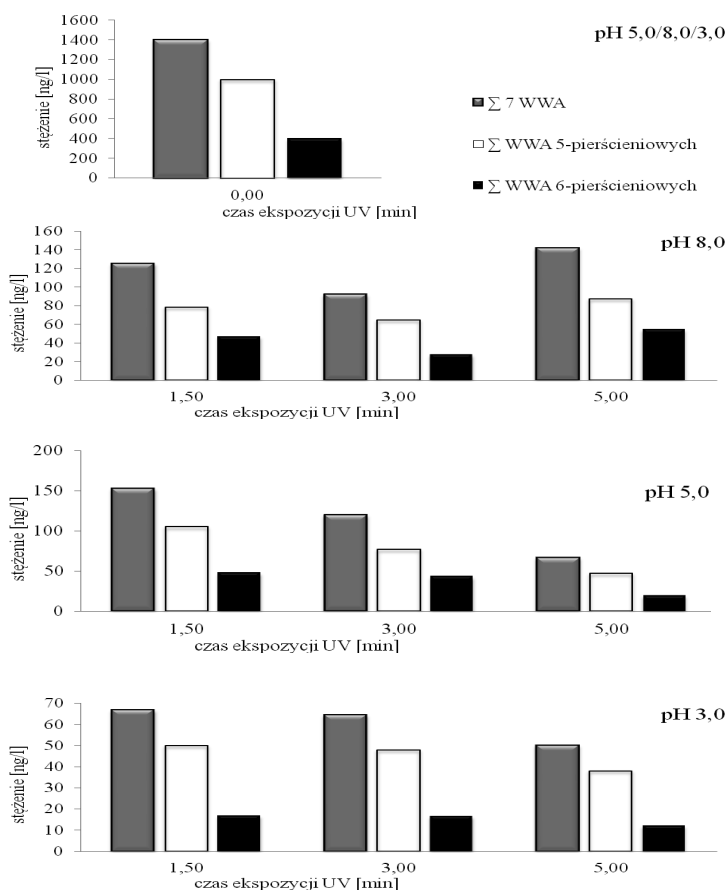
Podczas naświetlania roztworu o początkowej wartości pH 8,0 już po 1,5 min ekspozycji UV zaobserwowano spadek wartości pH do 5,3. Mogło to być spowodowane tworzeniem produktów pośrednich i bezpośrednich procesu fotolizy. Radniki hydroksylowe mogą się tworzyć w czasie krótszym niż 1,5 min. Podobnie jak w poprzednim przypadku, również odnotowano wahania wartości pH pomiędzy 5,3 a 5,8. Wzrost wartości pH roztworu wraz z wydłużaniem czasu trwania procesu, a następnie jej niewielki spadek mógł być wynikiem powstawania pochodnych WWA. W ostatnim etapie badania prowadzono dla roztworu o wartości pH na poziomie 3,0. Przy najkrótszym czasie ekspozycji UV (1,5 min) zaobserwowano niewielki wzrost wartości pH roztworu. Wraz z wydłużaniem czasu naświetlania odczyn roztworu stopniowo obniżał się do wartości pH 3,0.

### 2.3. Zmiany stężenia WWA podczas naświetlania

Na rysunku 5 przedstawiono zmiany stężeń WWA w roztworach wodnych w zależności od pH roztworu. Po naświetlaniu promieniami UV trwającym 1,5 min (powierzchniowa gęstość energii  $2,7 \text{ J/cm}^2$ ) przy początkowym pH roztworu na poziomie 5,0 stopień usunięcia siedmiu węglowodorów sumarycznie sięgał 89%.



Wraz z wydłużaniem czasu naświetlania do 5 minut uzyskano 95% usunięcie rozpatrywanych związków. Końcowe stężenie sumaryczne było na poziomie 66 ng/l. Stopień usunięcia węglowodorów 5-pierścieniowych sięgał 90% przy najmniejszej dawce promieniowania ( $2,7 \text{ J/cm}^2$ ). Wydłużanie czasu naświetlania próbek spowodowało 95% rozkład tych związków, a końcowe stężenie było na poziomie 47 ng/l. Straty węglowodorów 6-pierścieniowych były w granicach od 88 do 95% i po ekspozycji UV trwającej 5 minut końcowe stężenie wynosiło 19 ng/l.



Rys. 5. Zmiany stężeń WWA podczas procesu fotodegradacji

Fig. 5. Changes of PAHs concentration during photodegradation process

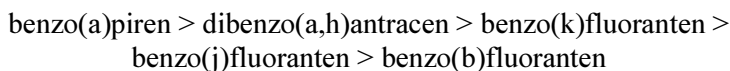
Dla pH 8,0 efektywność rozkładu WWA wynosiła 91% przy czasie naświetlania wynoszącym 1,5 min. Dwukrotne zwiększenie ilości energii, co odpowiadało 3-minutowemu naświetlaniu, wywołało rozpad WWA na poziomie 94% (92 ng/l). Jednak dalsze zwiększanie ilości przekazywanej energii (wydłużanie czasu naświetlania) nie poprawiło efektywności procesu. Ubytek węglowodorów 5-pierścieniowych przy czasie ekspozycji wynoszącym 1,5 i 3 min był na tym samym poziomie -  $92 \div 94\%$ .

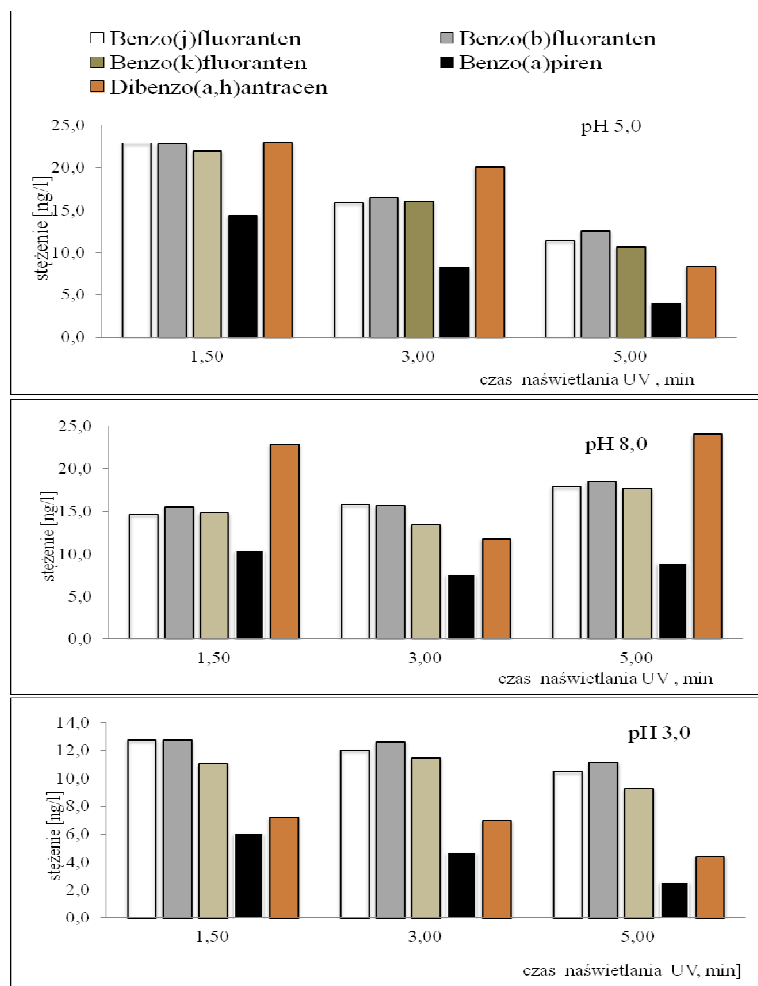
Węglowodory 6-pierścieniowe najtrudniej ulegały rozkładowi, gdyż przy najkrótszym czasie naświetlania ubytek był jedynie na poziomie 88%. Przy zwiększonej dawce promieniowania (3,0 min) uzyskano poprawę efektywności rozpadu tych węglowodorów o 5 punktów procentowych (93%). Dalsze wydłużanie czasu trwania procesu i tym samym zwiększanie ilości energii nie poprawiło efektywności usuwania. Dla roztworu o wartości pH 3,0 po procesie fotodegradacji stwierdzono spadek stężenia sumarycznego siedmiu wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych o 95÷96%. Końcowe stężenie sumaryczne 5-pierścieniowych węglowodorów aromatycznych było na poziomie 38 ng/l. Największą skuteczność procesu naświetlania (od 96÷97%) odnotowano dla węglowodorów 6-pierścieniowych. Przy czasie naświetlania 1,5 min stężenie końcowe rozpatrywanych związków wynosiło 17 ng/l wraz z wydłużaniem czasu naświetlania do 5,0 min - końcowe stężenie badanych węglowodorów wynosiło 12 ng/l.

Na rysunku 6 przedstawiono zmiany stężeń 5-pierścieniowych WWA w roztworach wodnych w zależności od pH roztworu. Przebieg zmian stężenia poszczególnych węglowodorów był zróżnicowany. Przy wartości pH 5,0 stopień usunięcia benzo(j)fluorantenu był w zakresie od 89 do 94%, a końcowe stężenie wynosiło 11,4 ng/l. Wraz z wydłużaniem czasu naświetlania stopień rozkładu tego związku był większy o kilka punktów procentowych. W środowisku zasadowym (pH 8,0) efektywność usuwania B(j)F sięgała 93%, a wydłużenie czasu naświetlania nie poprawiło efektywności procesu. W kwaśnym środowisku reakcji (pH 3,0) benzo(j)-fluoranten uległ rozpadowi w 94% już po najmniejszej dawce promieniowania (powierzchniowa gęstość energii 2,7 J/cm<sup>2</sup>). Zwiększenie energii promieniowania nie miało wpływu na poprawę skuteczności usuwania. Procent usunięcia benzo(b)-fluorantenu wzrastał w miarę wydłużania czasu ekspozycji na promienie UV. Zatem największy ubytek (94%) zanotowano po 5,0 min naświetlania (9,0 J/cm<sup>2</sup>) w środowisku kwaśnym. Dla roztworu o charakterze zasadowym wydłużenie czasu naświetlania nie poprawiało efektu usuwania benzo(b)fluorantenu. Podobną zależność zaobserwowano dla benzo(k)fluorantenu. Zatem można stwierdzić, że wydłużanie ilości energii w warunkach alkalicznych (pH 8,0) nie miało wpływu na zwiększenie efektywności usuwania benzofluorantenów.

Podatność benzo(a)pirenu na rozpad w warunkach ekspozycji na UV była odmienna. Spośród wszystkich analizowanych węglowodorów skuteczność usuwania była największa, niezależnie od wartości pH. Zaobserwowano również, że wraz ze wzrostem ilości energii promieniowania następował wzrost skuteczności fotodegradacji, która sięgała 99%.

Stopień usunięcia dibenzo(a,h)antracenu był w granicach 89÷96% przy pH roztworu wyjściowego 5,0. Największy ubytek (97%) uzyskano przy pH 3,0 i czasie naświetlania 5,0 min. Wyniki badań wskazują, że najbardziej korzystne warunki rozpadu węglowodorów 5-pierścieniowych to kwaśny odczyn (pH 3,0) oraz czas ekspozycji 5,0 min (powierzchniowa gęstość energii 9,0 J/cm<sup>2</sup>). Pod względem stopnia degradacji 5-pierścieniowe węglowodory można uszeregować następująco:

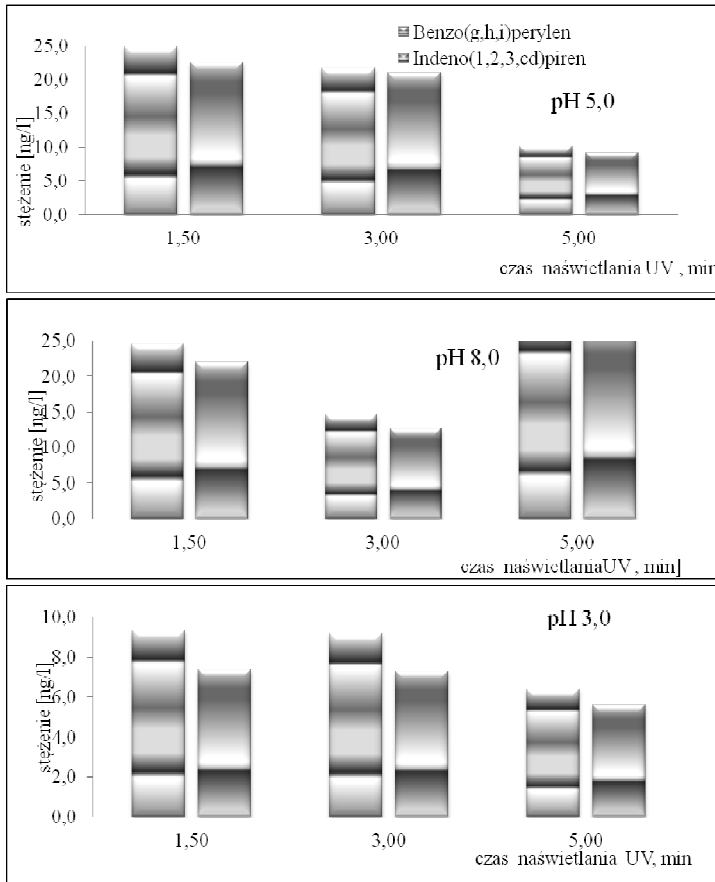




Rys. 6. Zmiany stężeń 5-pierścieniowych WWA podczas procesu fotodegradacji

Fig. 6. Changes of concentration of 5-ring PAHs during photodegradation process

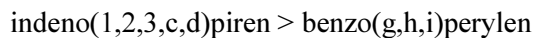
Na rysunku 7 przedstawiono zmiany stężeń 6-pierścieniowych WWA w roztworach wodnych w zależności od wartości pH. Stopień usunięcia benzo(g,h,i)peryleny był w granicach od 88 do 95%, gdy pH roztworu wyjściowego wynosiło 5,0. W środowisku zasadowym efektywność usunięcia wyniosła 88% przy ekspozycji UV 1,5 min oraz 93%, gdy ekspozycja UV trwała 3,0 min. Dalsze wydłużenie czasu naświetlania nie miało wpływu na rozkład tego węglowodoru. Po naświetlaniu trwającym 5,0 min i gdy pH wynosiło 3,0, rozpad benzo(g,h,i)peryleny sięgał 97%. W procesie fotolizy, prowadzonej, gdy wartość pH wynosiła 5,0, zaobserwowano 95% ubytek indeno(1,2,3,cd)pirenu przy ilości energii odpowiadającej 5,0 min naświetlaniu. Przy wartości pH 8,0 efektywność rozkładu nie poprawiła się znacząco i wynosiła 97%.



Rys. 7. Zmiany stężeń 6-pierścieniowych WWA podczas procesu fotodegradacji

Fig. 7. Changes of concentration of 6-ring PAHs during photodegradation process

Dla węglowodorów 6-pierścieniowych najbardziej korzystne warunki fotodegradacji, przy których uzyskano największy stopień usunięcia tych związków, to pH 3,0 oraz czas ekspozycji 5,0 min (powierzchniowa gęstość energii  $9,0 \text{ J/cm}^2$ ). W tych warunkach reaktywność węglowodorów malała w szeregu:



Wyniki badań wskazują, że w czasie trwania naświetlania promieniami UV roztworów zawierających WWA mogą powstawać pochodne tych związków. Potwierdza to ubytek stężenia poszczególnych WWA oraz niewielki spadek OWO w analizowanych próbkach. Sigman i współautorzy prowadzili naświetlanie promieniami UV (300÷400 nm) roztworów wodnych zawierających piren. Stężenie tego węglowodoru było w zakresie od 0,08 do 0,11 mg/l. Podczas tych badań zostały zidentyfikowane produkty pośrednie zaliczane do dioli, takie jak: 1,6- oraz 1,8-pyrenodiol [23]. Badania podatności węglowodorów na rozkład pod wpływem

promieni UV prowadzili także Lehto i współpracownicy [24]. Zastosowano lampę emitującą promienie UV (254 nm, 16 W) oraz zmienne wartości pH (5,6 oraz 7,6). Badania te wykazały, że większy stopień degradacji dibenzo(a,h)antracenu uzyskano przy niższej wartości pH roztworu. Podobną zależność otrzymano w badaniach opisanych w niniejszej publikacji oraz we wcześniejszych eksperymentach [25].

## Wnioski

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

- ✓ Stopień degradacji poszczególnych węglowodorów zależał od odczynu środowiska reakcji oraz ilości energii (czasu ekspozycji na promieniowanie UV).
- ✓ Najkorzystniejsze warunki dla fotodegradacji badanych węglowodorów były wtedy, gdy odczyn roztworu wyjściowego był kwaśny (pH 3,0), a czas ekspozycji wynosił 5 min (powierzchniowa gęstość energii wynosiła 9,0 J/cm<sup>2</sup>). Skuteczność rozkładu WWA sięgała 96%.
- ✓ Pod względem stopnia degradacji węglowodory można uszeregować następująco: benzo(a)piren > dibenzo(a,h)antracen > indeno(1,2,3,c,d)piren > benzo(g,h,i)-perylen > benzo(k)fluoranten > benzo(j)fluoranten > benzo(b)fluoranten.

## Podziękowania

*Badania zrealizowano w ramach BS-MN-402-303/12 oraz BS-PB-402-301/11.*

## Literatura

- [1] Wąsowski J., Piotrowska A., Rozkład organicznych zanieczyszczeń wody w procesach pogłębionego utlenienia, *Ochrona Środowiska* 2002, 2, 85, 27-32.
- [2] Brown G.S., Barton L.L., Thomson B.M., Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons, *Waste Management* 2003, 23, 737-740.
- [3] Dugay A., Herrenknecht C., Czok M., Guyon F., Pages N., New procedure for selective extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in plants for gas chromatographic-mass spectrometric analysis, *Journal of Chromatography* 2002, 958, 1-7.
- [4] Martinnens K., Kettunen R.H., Rintala J.A., Occurrence and removal of organic pollutants in sewage and landfill leachates, *The Science of the Total Environment* 2003, 301, 1-3.
- [5] Beltrán F.J., Rivas J., Álvarez P.M., Alonso M.A., Acedo B., A kinetic model for advanced oxidation processes of aromatic hydrocarbons in water: application to phenanthrene and nitrobenzene, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1999, 38, 4189-4199.
- [6] Kornmüller A., Wiesmann U., Ozonation of polycyclic aromatic hydrocarbons in oil/water-emulsions: mass transfer and reaction kinetics, *Water Research* 2003, 37, 1023-1032.
- [7] Miller J.S., Olejnik D., Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, *Water Research* 2001, 35, 233-243.
- [8] Trapido M., Veressinina Y., Munter R., Ozonation and advanced oxidation processes of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions - a kinetic study, *Environmental Technology* 1995, 16, 729-740.

- [9] Fasnacht M.P., Blough N.V., Aqueous photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environmental Science & Technology* 2002, 36, 4364-4369.
- [10] Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross W.P., Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals of aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1988, 17, 513-886.
- [11] Jacobs L.E., Weavers L.K., Yu-Ping C., Direct and indirect photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in nitrate-rich surface waters, *Environmental Toxicology Chemistry* 2008, 27, 1643-1648.
- [12] Bertilsson S., Widenfalk A., Photochemical degradation of PAHs in freshwaters and their impact on bacterial growth - influence of water chemistry, *Hydrobiology* 2002, 469, 23-32.
- [13] Shemer H., Linden K.G., Aqueous photodegradation and toxicity of the polycyclic aromatic hydrocarbons fluorene, dibenzofuran, and dibenzothiophene, *Water Research* 2007, 41, 853-861.
- [14] Mack J., Bolton J.R., Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 1999, 128, 1-13.
- [15] Dabestani R., Ivanov I.N., A compilation of physical, spectroscopic and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Photochemistry Photobiology* 1999, 70, 10-34.
- [16] Nakamiya K., Furuichi T., Ishii K., Souda I., Degradation of chlorinated dioxin in denitrifying activated sludge from leachate treatment plant of a landfill, *J. Mater. Cycles Waste Management* 2004, 6, 35-40.
- [17] Suegara J., Lee B-D., Espino M., Nakai S., Hosomi M., Photodegradation of pentachlorophenol and its degradation pathways predicted using density functional theory, *Chemosphere* 2005, 341-346.
- [18] Niu J., Chen J., Martens D., Henkelmann B., Quan X., Yang F., Seidlitz H.K., Schramm K.W., The role of UV-B on the degradation of PCDD/Fs and PAHs sorbed on surfaces of spruce (*Picea abies*(L) Karst) needles, *Science and the Total Environment* 2004, 322, 231-241.
- [19] Sanches S., Leitão C., Penetra A., Cardoso V.V., Ferreira E., Benoliel M.J. et al., Direct photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water sources, *Journal of Hazardous Materials* 2011, 192, 1458-1465.
- [20] Dugay A., Herrenknecht C., Czok M., Guyon F., Pages N., New procedure for selective extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in plants for gas chromatographic-mass spectrometric analysis, *Journal of Chromatography A* 2002, 958, 1-7.
- [21] Jamroz T., Ledakowicz S., Miller J., Sencio B., Toksyczność wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i produktów ich rozkładu, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 2002, 3, 45-46.
- [22] Lundsted S., Analysis of PAHs and Their Transformation Products in Contaminated Soil and Remedial Processes, PhD thesis, Faculty of Science and Technology, Umea University 2003.
- [23] Sigman M.E., Schuler P.F., Ghosh M.M., Dabestani R.T., Mechanism of pyrene photochemical oxidation in aqueous and surfactant solutions, *Environmental Science & Technology* 1998, 32, 3980-3985.
- [24] Lehto K.M., Vuorimaa E., Lemmetyinen H., Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in dilute aqueous solutions detected by fluorescence, *Journal of Photochemical Photobiology A* 2000, 136, 53-60.
- [25] Turek A., Włodarczyk-Makuła M., Fotoliza wybranych WWA w roztworach wodnych, *Materiały II Konferencji Naukowo-Technicznej nt. Inżynieria i kształtowanie środowiska, Uniwersytet Zielonogórski, Zielona Góra* 2015, 155-156.

## Effect of pH on the Efficiency of PAHs Photodegradation in Water Solution

The aim of this study was to determine the effect of pH of the starting solution on the photodegradation effectiveness of 5- and 6-aromatic hydrocarbons. The study was conducted using water solutions containing standard reference mixture of PAHs. The irradiation

with ultraviolet rays was carried out in solutions of variable exposure time of 1.5; 3.0 and 5.0 minutes. Quantification of PAH was performed by liquid chromatography with fluorescence detector. The efficiency of PAH removal ranged from 89 to 96% for the total content of these compounds, and hydrocarbon 5- and 6-the ring is properly in the range of 90 to 96% and from 86 to 97%. At a pH of 3 PAHs removal efficiency was the largest and reached 96%.

**Keywords:** PAHs, photodegradation, HPLC, pH