

APARATURA

BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Zastosowanie warstwy betonowej z dodatkiem amfibolitu do fotodegradacji benzo(α)pirenu

BEATA SZCZEPANIK, PIOTR M. SŁOMKIEWICZ, DARIUSZ WIDĘŁ, PAWEŁ ROGALA, NINA RĘDZIA
INSTYTUT CHEMII, UNIWERSYTET JANA KOCHANOWSKIEGO W KIELCACH

Słowa kluczowe: benzo(α)piren, fotokataliza, amfibolit, warstwa betonowa, chromatografia gazowa

STRESZCZENIE:

Zastosowano warstwę betonową zawierającą różne ilości pyłu amfibolitowego (2,13% zawartości TiO_2) i katalizatora P25 (TiO_2 w postaci anatazu: 80% oraz rutyłu: 20%) do fotodegradacji benzo(α)pirenu. Próbkę warstwy betonowej w formie krążków przygotowano poprzez zmieszanie komercyjnej zaprawy betonowej z odpowiednimi domieszkami amfibolitu i P25 oraz wody. Na próbki warstw betonowych nanoszono roztwór acetonowy benzo(α)pirenu i poddawano je naświetlaniu (od 1 do 15 dni) lampą imitującą promieniowanie słoneczne w celu aktywacji fotokatalizatorów. Następnie przeprowadzono ekstrakcję ciałem stałym – cieczą, a w ekstrakcie oznaczano stężenie benzo(α)pirenu metodą chromatografii gazowej ze spektrometrią mas. Stwierdzono, że w przypadku wszystkich zastosowanych mieszanek zachodzi proces fotodegradacji benzo(α)pirenu i otrzymano porównywalne wyniki dla mieszanek z pyłem amfibolitowym i z katalizatorem P25.

Application of concrete layer with addition of amphibolite for benzo(α)pyrene photodegradation

Keywords: benzo(α)pyrene, photocatalysis, amphibolite, concrete layer, gas chromatography

ABSTRACT:

Concrete layers with various content of amphibolite dust (2.13% amount of TiO_2) and P25 catalyst (TiO_2 : 80% anatase + 20% rutile) were used for benzo[α]pyrene photodegradation. Samples, formed into disks, were prepared by mixing commercial concrete with appropriate amount of amphibolite, P25 and water. Acetone solution of benzo(α)pyrene was drifted on the surface of the concrete layer samples, then disk were irradiated for various time (1-15 days) using lamp imitating sunlight to activate the photocatalysts. Next solid-liquid extraction was carried out and the amount of benzo(α)pyrene in obtained extracts was determined by gas chromatography-mass spectrometry method. It was noticed that in case of all samples photodegradation of benzo(α)pyrene was occurred and comparable results were obtained for samples with amphibolite dust and P25 catalyst.

1. WSTĘP

Wśród wielu metod usuwania zanieczyszczeń środowiska coraz częściej wymienia się fotokatalizę heterogeniczną jako metodę umożliwiającą usuwanie wielu toksycznych związków organicznych z fazy wodnej oraz gazowej. Fotokataliza heterogeniczna, jako metoda ekonomiczna i wydajna, ma wiele zalet: łagodne warunki prowadzenia procesu (temperatura pokojowa i ciśnienie atmosferyczne), wykorzystanie tlenu jako utleniacza, możliwość usuwania zanieczyszczeń odpornych na biodegradację, które są trudne do usunięcia innymi metodami. Jako fotokatalizatory wykorzystuje się materiały półprzewodnikowe (TiO_2 , ZnO, CdS itd.) zdolne do przetwarzania energii promieniowania elektromagnetycznego na energię chemiczną. Najczęściej stosowany jest tlenek tytanu (IV), który wykazuje wysoką aktywność w reakcjach fotokatalizy, dostępny komercyjnie jako P25 (TiO_2 : 80% anataz + 20% rutył) lub jako składnik naturalnych minerałów [1-3]. Jednym z takich minerałów jest amfibolit (2,13% zawartości TiO_2), który w postaci pyłu można stosować jako domieszkę do betonu. Uzyskany produkt może wykazywać właściwości fotokatalityczne w stosunku do takich związków organicznych, jak np. benzo(α)piren (BaP).

BaP należy do grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). WWA charakteryzują się tendencją do bioakumulacji i długim okresem półtrwania w środowisku [4]. Ich głównym źródłem emisji są gazy spalinowe transportu samochodowego, dymy z kotłowni, zakładów przemysłowych i domowych urządzeń grzewczych, procesy spalania w sektorze komunalnym i mieszkaniowym, jak również procesy produkcyjne, szczególnie produkcja koksu. Związki te powstają głównie podczas procesu spalania paliw stałych, odpadów, biomasy itp., między innymi w domowych piecach grzewczych na paliwa stałe, domowych piecach centralnego ogrzewania, kominkach itp. [5, 6]. Zachowanie BaP w atmosferze zależy od wielu złożonych reakcji chemicznych i oddziaływań fizycznych z innymi zanieczyszczeniami, a także od przemian fotochemicznych [7-9]. BaP jest związkiem bardzo szkodliwym dla organizmu człowieka i ma właściwości rakotwórcze i mutagenne [10-14].

Celem pracy było opracowanie metody przygotowania warstwy betonowej zawierającej dodatek pyłu amfibolitowego jako fotokatalizatora i jej za-

stosowanie do fotodegradacji BaP pod wpływem światła dziennego.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1 Materiały i aparatura

Do przygotowania próbek warstwy betonowej wykorzystano materiał firmy Cekol typ ZMT-20 (skład: piasek kwarcowy, cement portlandzki, węglan wapnia, wodorotlenek wapnia), pył amfibolitowy pozyskany z Przedsiębiorstwa Polskie Górnictwo Skalne (PGS Sp. z o.o – kopalnia Piława Górna) oraz fotokatalizator komercyjny P25 firmy EVONIK, a także wodę dejonizowaną z systemu Millipore. Do przygotowania roztworu wzorcowego wykorzystano benzo(α)piren czystości 99,8% (ciało stałe) z firmy Sigma-Aldrich oraz aceton czystości 99% z firmy VWR.

Do naświetlania próbek warstwy betonowej wykorzystano symulator światła słonecznego (źródło światła – żarówka metalohalogenkowa MH 400 W). Do ekstrakcji wykorzystano wytrząsarkę laboratoryjną firmy GLF typ 3018, a do oznaczania benzo(α)pirenu w otrzymanych ekstraktach chromatograf gazowy ze spektrometrem mas (GC-MS) model Clarus 600 firmy Perkin Elmer.

2.2 Przygotowanie próbek

Próbki warstwy betonowej w kształcie krążków o średnicy 75 mm i grubości 7 mm przygotowano w różnych proporcjach sypkich składników, które zawarto w Tabeli 1.

Tabela 1 Skład badanych warstw betonowych z dodatkiem pyłu amfibolitowego i fotokatalizatora P25

próbka	beton, % wag.	zawartość pyłu amfibolitowego, % wag.	zawartość P25, % wag.
1	90	9	1
2	90	7	3
3	90	5	5
4	90	10	0
5	80	20	0

Po dokładnym wymieszaniu suchych składników warstwy betonowej (betonu, pyłu amfibolitowego, fotokatalizatora P25) do każdej próbki dodawano porcjami wodę do momentu utworzenia jednolitej masy. Ilość dodanej wody wyno-

siła średnio 9,8 ml na 100 g suchej masy zgodnie z zaleceniami producenta betonu. Po dokładnym wymieszaniu mieszaniny z wodą (około 10 min) uformowano za pomocą odpowiedniej szklanej formy (szalka Petriego o pasujących rozmiarach) krążki warstwy betonowej. Otrzymane w ten sposób próbki suszono w temperaturze pokojowej do całkowitego związania się składników (czas suszenia zgodny z zaleceniami producenta betonu). Następnie na każdy krążek nanoszono każdorazowo roztwór wzorcowy benzo(α)pirenu o stężeniu 1 g/l i objętości 0,5 ml za pomocą rozpylacza cieczy. Następnie krążki pozostawiano na 12 h w celu dokładnego wysuszenia. Po tym czasie krążki zaprawy przenoszono do naświetlania (od 24 h do 360 h) pod lampami imitującymi światło słoneczne. Po zakończeniu naświetlania krążki kruszono tłuczkiem do konsystencji drobnego pyłu. Otrzymany pył przenoszono ilościowo do kolb stożkowych z korkami. Do każdej kolby dolewano po 50 ml acetonu, za pomocą którego ekstrahowano benzo(α)piren z próbek. Kolbki zamknięto i umieszczano na wytrząsarce na 2 h. Po wytrząsaniu próbki pozostawiano do całkowitej sedymentacji. Każdą procedurę powtarzano trzykrotnie.

2.3 Metody analityczne

Po procesie sedymentacji za pomocą pipety automatycznej pobierano 1 ml ekstraktu i przenoszono do naczynka chromatograficznego, a następnie do analizy GC-MS. Benzo(α)piren oznaczano ilościowo na podstawie krzywej kalibracyjnej wykonanej po analizie roztworów wzorcowych benzo(α)pirenu o różnych stężeniach w acetonie metodą GC-MS. Objętość dozowana w sposób automatyczny mikrostrzykawką wynosiła 5 μl, w trybie dzielenia strumienia gazu nośnego 10:1. Gazem nośnym był hel o czystości ≥ 99,9999%, o stałym przepływie 2 ml/min. Początkowa temperatura kolumny wynosiła 50°C i była utrzymywana przez 1 min. Po tym czasie następował wzrost temperatury do 100°C w tempie 25°C/min, a potem do 300°C w tempie 5°C/min. Do wykrycia benzo(α)pirenu użyto spektrometru mas z kwadrupolowym analizatorem jonów. Temperatura źródła jonów i linii przesyłowej wynosiła 250°C. Spektrometr pracował w trybie jonizacji elektronej dodatniej o potencjale 70e V.

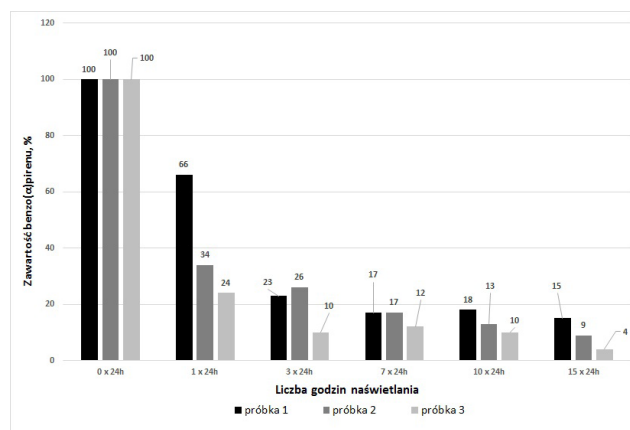
3. WYNIKI I ICH DYSKUSJA

Wyniki badań dotyczące fotodegradacji BαP przedstawiono na Rysunkach 1 i 2. Na podstawie wyników analiz chromatograficznych obliczano zmianę zawartości BαP w trakcie procesu naświetlania według równania (1):

$$R = \frac{x_{sr}}{x_{odn}} \times 100\% \quad (1)$$

gdzie: R – zmiana zawartości BαP; x_{sr} – wartość średnia stężenia uzyskana w wyniku analizy ekstraktu; x_{odn} – wartość stężenia uzyskana w wyniku analizy roztworu wzorcowego.

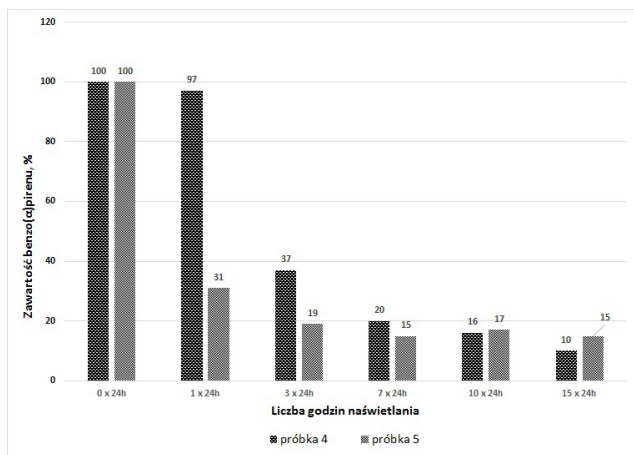
Wydajność procesu ekstrakcji, powiązaną ze stopniem fotodegradacji BαP, przedstawiono w formie zmiany stężenia (zawartość w %) tego związku w funkcji czasu naświetlania. W próbkach 1-3 znajdował się pył amfibolitowy oraz P25 w różnych stosunkach wagowych, stanowiących sumarycznie 10% masy całej próbki. Z wykresu przedstawionego na Rysunku 1 wynika, że w przypadku wszystkich próbek naświetlanie powoduje zmniejszenie zawartości BαP. Jest to spowodowane reakcją rozkładu BαP pod wpływem pyłu amfibolitowego oraz P25, pełniących rolę fotokatalizatorów aktywowanych podczas naświetlania.



Rysunek 1 Zmiana zawartości benzo(α)pirenu w funkcji czasu naświetlania, próbki zawierające domieszki P25 oraz amfibolitu

Już po naświetlaniu przez 24 h można zaobserwować zmniejszenie zawartości BαP ze 100% do 66% dla próbki 1 i odpowiednio do 43% i 24% w przypadku próbek 2 i 3. Po trzech dobach naświetlania nastąpiło zmniejszenie zawartości BαP dla próbki 1 z 66% do 23%, a w kolejnych dobach do 17%-18%. Po piętnastu dobach naświetlania próbki 1 zawartość BαP wynosiła 15%. W przypadku próbek 2 i 3, po trzech dobach naświetla-

nia, obniżenie zawartości BαP nie było tak duże jak w przypadku próbki 1. Po kolejnych dobach naświetlania zawartość BαP w próbkach 2 i 3 zmniejszała się i osiągnęła wartość 9% w próbce 2 i 4% w próbce 3, po piętnastu dobach naświetlania.



Rysunek 2 Zmiana zawartości benzo(α)pirenu w funkcji czasu naświetlania, próbki zawierające wyłącznie domieszkę amfibolitu

W próbkach 4 i 5 zastosowano dodatek wyłącznie pyłu amfibolitowego stanowiący odpowiednio 10% i 20% wagowych (Rys. 2). W próbce 4 istotne zmniejszenie zawartości BαP nastąpiło dopiero po 3 dobach naświetlania, ze 100% do 37%. W kolejnych dobach zawartość BαP również obniżała się aż do wartości 10% po piętnastu dobach naświetlania próbki 4. W próbce 5 wyraźne obniżenie się zawartości BαP jest widoczne już po pierwszej dobie naświetlania, ze 100% do 31%. W kolejnych dobach naświetlania zawartość BαP w próbce 5 waha się pomiędzy 19% a 15%. Dwu-

krotnie większa zawartość pyłu amfibolitowego w próbce 5 powoduje znacznie większe obniżenie zawartości BαP w porównaniu z próbką 4.

4. WNIOSKI

W badaniach wykorzystano 5 próbek warstw betonowych z różną zawartością amfibolitu oraz fotokatalizatora P-25. Stwierdzono, że zarówno próbki warstwy betonowej zawierające domieszkę pyłu amfibolitowego wraz z P25, jak i samego pyłu działają fotokatalitycznie, powodując rozkład benzo(a)pirenu. Potwierdzeniem wniosków są wyniki oznaczeń metodą GC-MS próbek po ekstrakcji ciałem stałym – cieczą. W warunkach rzeczywistych procesy fotokatalitycznego rozkładu organicznych zanieczyszczeń powietrza, do których należy benzo(α)piren, przebiegają znacznie wolniej ze względu na ilość światła słonecznego wymaganą do aktywacji fotokatalizatora, uzależnioną od pogody, pory dnia lub pory roku. Badania prowadzone w warunkach laboratoryjnych dotyczyły rozkładu próbek benzo(α)pirenu o stężeniach wielokrotnie przekraczających ilości tego związku oznaczane w powietrzu, więc z dużym prawdopodobieństwem można stwierdzić, że otrzymaną warstwę betonową z dodatkiem pyłu amfibolitowego jako fotokatalizatora będzie można zastosować również w warunkach rzeczywistych do rozkładu benzo(α)pirenu obecnego w powietrzu. Wyniki prac pozwoliły na zgłoszenie patentowe, którego rozwiązanie polega na sposobie wytwarzania warstwy betonowej z minerałem amfibolitowym [15].

LITERATURA

- [1] Fujishima A., Rao T. N., Tryk D. A., Titanium Dioxide Photocatalysis, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev., 1 (2000), 1-21.
- [2] Zhang Y., Gan H., Zhang G., A novel mixed-phase TiO₂/kaolinite composites and their photocatalytic activity for degradation of organic contaminants, Chem. Eng. J., 172 (2011), 936-943.
- [3] Szczepanik B., Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO₂ nanocomposites: A review, Appl. Clay Sci., 141 (2017), 227-239.
- [4] Aulinger A., Volker M., Quante M., Introducing a Partitioning Mechanism for PAHs into the Community Multiscale Air Quality Modeling System and Its Application to Simulating the Transport of Benzo(a)pyrene over Europe, J. Appl. Meteorol. Climatol., 46 (2006), 1718-1730.

- [5] Perera F., Tang D., Whyatt R., Lederman S. A., Jedrychowski W., DNA Damage from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Measured by Benzo[a]pyrene-DNA Adducts in Mothers and Newborns from Northern Manhattan, The World Trade Center Area, Poland, and China, *Cancer Epidemiology, Biomarkers & Prevention*, 14 (2005), 3, 709-714.
- [6] Kim K., Jahan A. A., Kabir E., Brown R. J. C., A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects, *Environ. Int.*, 60 (2013), 71-80.
- [7] Delgado Saborit J. M., Aquilina N., Baker S., Harrad S., Meddings C., Harrison R. M., Determination of atmospheric particulate-phase polycyclic aromatic hydrocarbons from low volume air samples, *Anal. Methods*, 2 (2010), 231-242.
- [8] Zhong Y., Zhu L., Distribution, input pathway and soil-air exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons in Banshan Industry Park, China, *Sci. Total Environ.*, 444 (2013), 177-182.
- [9] Zhu L., Lu H., Chen S., Amagai T., Zhu L., Amagai T., Pollution level, phase distribution and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in residential air in Hangzhou, China, *J. Hazard. Mater.*, 162 (2009), 1165-1170.
- [10] Jung K. H., Yan B., Chillrud S. N., Perera F. P., Whyatt R., Camann D., Kinney P. L., Miller R. L., Assessment of Benzo(a)pyrene-equivalent Carcinogenicity and Mutagenicity of Residential Indoor versus Outdoor Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Exposing Young Children in New York City, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 75 (2010), 1889-1900.
- [11] Abdel-Shafy H. I., Mansour M. S. M., A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation, *Egypt. J. Pet.*, 25 (2016), 107-123.
- [12] Tongo I., Ogbeide O., Ezemonye L., Human health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in smoked fish species from markets in Southern Nigeria, *Toxicol. Rep.*, 4 (2017), 55-61.
- [13] Singh L., Varshney J. G., Agarwal T., Polycyclic aromatic hydrocarbons' formation and occurrence in processed food, *Food Chem.*, 199 (2016), 768-781.
- [14] Guerreiro C. B. B., Horálek J., Leeuw F., Couvidat F., Benzo(α)pyrene in Europe: Ambient air concentrations, population exposure and health effects, *Environ. Pollut.*, 214 (2016), 657-667.
- [15] Słomkiewicz P. M., Szczepanik B., Wideł D., Sposób wytwarzania warstwy betonowej z minerałem amfibolitowym zwłaszcza do fotokatalitycznej degradacji benzo(α)pirenu, zgłoszenie patentowe, 2018, P 425013.