

USUWANIE WYBRANYCH KONGENERÓW WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH Z OSADÓW DENNYCH ZA POMOCĄ UTLENIANIA CHEMICZNEGO

Sabina Książek¹, Małgorzata Kida¹, Piotr Koszelnik¹

¹ Zakład Inżynierii i Chemii Środowiska, Politechnika Rzeszowska im. I. Łukasiewicza, Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów, e-mail: sabina_ksiazek@outlook.com

STRESZCZENIE

Osady dennie są tym elementem ekosystemu wodnego, który akumuluje większość zanieczyszczeń emitowanych do środowiska i spływających następnie do wód powierzchniowych. Dotyczy to związków biogennych, metali ciężkich oraz tzw. Trwałych Zanieczyszczeń Organicznych, do których zaliczane są m.in. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne WWA (ang. PAHs). WWA są związkami toksycznymi, kancerogennymi, mutagennymi i teratogennymi. Celem pracy była ocena przydatności utleniania chemicznego do usuwania wybranych WWA zawartych w osadach dennych. Utlenianie zanieczyszczeń przeprowadzono z wykorzystaniem 30% roztworu nadtlenku wodoru oraz przy użyciu H_2O_2 z dodatkiem katalizatora $FeSO_4 \times 7H_2O$ (metoda Fentona). Efektywność utleniania oceniono na podstawie zmian ilości badanych zanieczyszczeń, które oznaczono za pomocą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrem masowym (GC-MS) po uprzedniej ekstrakcji badanych analitów z matrycy osadów dennych. Przeprowadzone badania wstępne udowodniły skuteczność zastosowania H_2O_2 oraz procesu Fentona do usuwania wybranych kongenerów WWA.

Słowa kluczowe: WWA, osady dennie, utlenianie chemiczne.

REMOVAL OF SELECTED CONGENERS OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS FROM THE BOTTOM SEDIMENTS USING CHEMICAL OXIDATION

ABSTRACT

Bottom sediments are the part of the aquatic ecosystem, which accumulates most of pollution emitted into environment and flowing into surface waters. This concerns of nutrients, heavy metals and Persistent Organic Pollutants, which include, among others, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). PAHs are toxic, carcinogenic mutagenic and teratogenic compounds. The aim of this study was to evaluate the usefulness of chemical oxidation to remove selected PAH contained in bottom sediments. Oxidation of the impurities were carried out using 30% solution of hydrogen peroxide and with the addition of H_2O_2 with the catalyst $FeSO_4 \times 7H_2O$ (the Fenton's method). The efficiency of oxidation was evaluated on the basis of changes in the content of tested impurities, which was determined by gas chromatography coupled with the mass spectrometer (GC-MS) after extraction of analytes from bottom sediments. Preliminary studies have shown the efficacy of the use of H_2O_2 and the Fenton's method to remove of selected PAHs.

Keywords: PAHs, bottom sediments, chemical oxidation,

WPROWADZENIE

Potrzeba zapewnienia ochrony zasobów wodnych i jakości ekosystemu wymaga znajomości zanieczyszczeń i prognozowania ich wielkości [Gawlik i in., 2006, Grochowalski 2005, Lipińska 2013]. Zanieczyszczenia organiczne są problematyczne z uwagi na ich wszechobecność w środo-

wisku naturalnym [Marttinen i in., 2003, Szlachta 2009]. Stanowią poważne zagrożenie ze względu na toksyczność, względną oporność na rozkład oraz zdolność do kumulacji na cząstkach stałych i w organizmach [Załęska-Radziwiłł i in., 2008]. Wśród organicznych zanieczyszczeń wód istotną grupę stanowią wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Jest to grupa związków,

w skład której wchodzi ponad 500 substancji chemicznych o zróżnicowanej strukturze. WWA są związkami toksycznymi, rakotwórczymi i mogą powodować zmiany o charakterze mutagennym. Możliwe jest działanie szkodliwe na rozrodczość, jak i powodowanie dziedzicznych defektów genetycznych i ekotoksycznych dla organizmów [Sapota, 2002, Kaleta, 2005, Kociołek–Balawejder i in. 2012].

Kumulacja WWA w osadach dennych stanowi pewnego rodzaju pułapkę dla tych związków, ograniczając jednocześnie ich wpływ na otoczenie. Stężenia 16 WWA w osadach dennych wybranych rzek z całego świata odnotowano nawet na poziomie $528 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. [Xu i in., 2007]. Natomiast na podstawie wyników badań osadów dennych pobranych na terenie Polski z 2012 roku, które zostały wykonane w ramach podsystemu PMS – Monitoring jakości śródlądowych wód powierzchniowych, stężenie sumy 17 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych mieściło się w przedziale 1,2 do $3,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. [GIOŚ, 2012].

Wykrycie WWA w wodach powierzchniowych i osadach dennych świadczy o tym, że ich eliminacja w procesach oczyszczania ścieków i samooczyszczania wód zachodzi w niewielkim stopniu [Affek i in., 2012]. Niestety istniejące oczyszczalnie ścieków nie są przystosowane do ich usuwania. Duża frakcja zanieczyszczeń organicznych pozostaje w niezmienionej formie, ponieważ czas potrzebny na ich rozkład jest zbyt długi, aby mogły zostać całkowicie wyeliminowane ze ścieków w procesach biologicznych [Luo i in., 2014].

W konsekwencji tego, w ostatnich latach do eliminacji tych związków z roztworów wodnych wprowadza się zaawansowane procesy utleniania chemicznego (ang. Advanced Oxidation Processes AOPs), które wykorzystują silnie utleniające właściwości rodnika hydroksylowego [Xu i in., 2007]. Do wytwarzania rodników OH^* stosuje się ozon, nadtlenek wodoru, promieniowanie ultrafioletowe, promieniowanie gamma, ultradźwięki oraz dodatki katalizatorów, jak np. TiO_2 , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} w różnych kombinacjach wykorzystując efekty synergiczne, a także stosując metody hybrydowe (np. UV/O_3) [Pham i in., 2011, Medellin-Castillo i in., 2013].

Celem pracy była ocena przydatności nadtlenu wodoru oraz metody Fentona do usuwania wybranych WWA zawartych w osadach dennych.

METODYKA BADAŃ

Przygotowanie syntetycznej matrycy osadów dennych zanieczyszczonych WWA

Syntetyczną matrycę przygotowano z wykorzystaniem rzeczywistych osadów dennych pobranych z trzech punktów usytuowanych wzdłuż zbiornika rzeszowskiego. W każdym punkcie pozyskano uwodnione osady, które stanowiły próbkę średnią.

Pobrane osady denne zostały wysuszone, przesiane i przemyte acetonem. Oczyszczone osady denne zostały podzielone na próbki o masie 0,5 g i umieszczone w szklanych zakręcanych butelkach o pojemności 10 ml. Następnie do próbek osadów dennych wprowadzono WWA w postaci roztworu w acetonie (wzorzec 16-elementowy o stężeniu $20 \mu\text{g}/\text{ml}$ każdego z kongenerów). W celu uzyskania jednorodnej próbki całość wytrząsano przez 1 godzinę, a następnie pozostawiono na 24 h w celu odparowania rozpuszczalnika. Uzyskane próbki zawierały 16 WWA w ilości $1 \text{ mg}/\text{kg}$ osadu dennego każdego z kongenerów. Do zanieczyszczonych osadów wprowadzono wodę destylowaną w celu uzyskania zawiesiny ($0,5 \text{ g}$ próbki + $1,5 \text{ ml H}_2\text{O}$). Dobrane na podstawie literatury pH równe 3 uzyskano poprzez dodanie 2M HCl i energiczne mieszanie w celu ujednoczenia próbki poddawanej reakcjom.

Utlenianie

Utlenianie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych przeprowadzono z wykorzystaniem 30% roztworu nadtlenu wodoru oraz przy użyciu H_2O_2 z dodatkiem katalizatora $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ (proces Fentona). Reakcje prowadzono w temperaturze pokojowej, stałym pH, wynoszącym 3 oraz stałym czasie trwania utleniania (30 minut). Poszczególne etapy miały na celu dobór optymalnej ilości nadtlenu wodoru i katalizatora do utleniania WWA zawartych w osadach dennych oraz porównanie efektów degradacji zanieczyszczeń przy zastosowaniu samego H_2O_2 oraz $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$.

W pierwszej kolejności przeprowadzono utlenianie poprzez dodanie do przygotowanych próbek odpowiednich ilości 30% roztworu H_2O_2 (1 i 5 mM). Całość zawiesiny intensywnie mieszano przez 30 minut. Reakcję zakończono poprzez wprowadzenie do mieszaniny reakcyjnej

1M NaOH. Zbadano skuteczność zastosowania H_2O_2 do usuwania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z osadów dennych oraz wpływ dawki utleniacza na przebieg procesu.

W kolejnym etapie przeprowadzono utlenianie za pomocą odczynnika Fentona. W pierwszej kolejności Fe^{2+} w postaci uwodnionej soli $FeSO_4 \times 7H_2O$ wprowadzono w odpowiedniej ilości (0,1 mM) do każdej butelki z próbkami osadów dennych i mieszano przez 10 minut, aby zapewnić jednorodne rozprowadzenie katalizatora w zawieszynie. Reakcję zainicjowano przez stopniowe dodawanie 30% H_2O_2 do próbki ($H_2O_2:Fe^{2+}$ wynoszącym 10:1). Homogeniczność próbek została osiągnięta przez wytrząsanie. Po 30 minutach reakcję zakończono poprzez dodanie roztworu NaOH. Porównano efektywność procesu Fentona z utlenianiem za pomocą samego H_2O_2 .

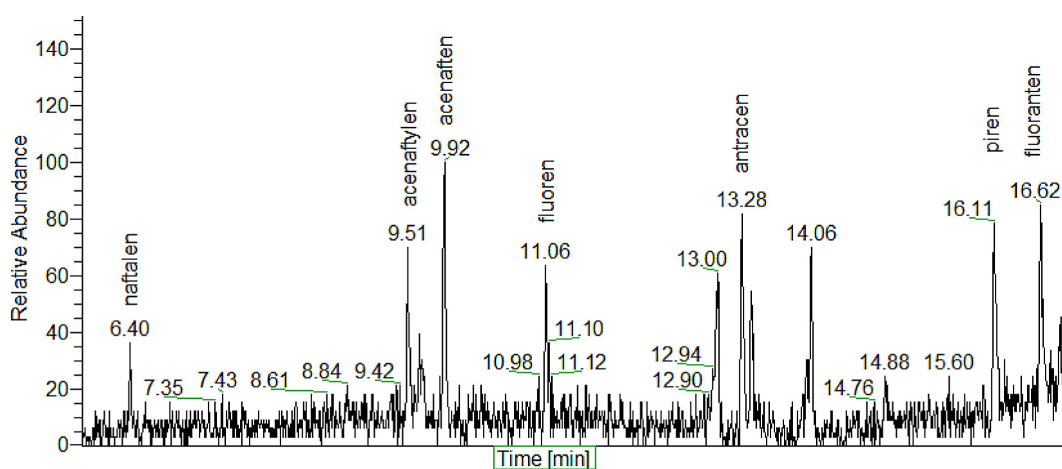
Przygotowanie próbek i analiza chromatograficzna

Zanieczyszczoną próbkę przed i po procesie utleniania przenoszono w całości do kolb stożko-

wych i poddano ekstrakcji przez wytrząsanie za pomocą mieszaniny heksanu i acetonu (1:1). Ekstrakcję prowadzono przez 1h. Następnie próbki przesączono i oddzielono warstwę organiczną od wodnej. Ekstrakt suszono nad bezwodnym siarczanem sodu, zatężono do objętości 2 ml i poddano analizie chromatograficznej.

Oznaczenia ilościowe WWA wykonywano metodą kapilarnej chromatografii gazowej, posługując się chromatografem gazowym sprzężonym z detektorem masowym GC-MS. Oznaczanie polegało na nastrzyknięciu przygotowanej próbki w ilości 1 μ l na kolumnę typu DB – 5 o długości 30 m, średnicy 0,25 mm, grubości filmu 1 μ m. Analiza jakościowa w podanych powyżej warunkach pozwala na zidentyfikowanie na chromatogramie pików pochodzących od następujących kongenerów WWA: naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, antracen, piren i fluoranten (rys. 1). Charakterystykę oznaczanych WWA przedstawiono w tabeli 1.

Jako kryterium usuwania WWA z osadów dennych przyjęto obniżenie bądź zanikanie pików odpowiadających poszczególnym kongenerom.



Rys. 1. Chromatogram badanych WWA w osadzie dennym przed procesem utleniania

Tabela 1. Charakterystyka analizowanych WWA [Makhniashvili, 2003]

Nazwa	Wzór	Masa cząsteczkowa [u]	Liczba		
			pierścieni	pierścieni benzenowych	elektronów π
Naftalen	$C_{10}H_8$	128,2	2	2	10
Acenaftylen	$C_{12}H_8$	154,2	3	2	12
Acenaften	$C_{12}H_{10}$	154,2	3	2	10
Fluoren	$C_{13}H_{10}$	166,2	3	2	12
Antracen	$C_{14}H_{10}$	178,2	3	3	14
Piren	$C_{16}H_{10}$	202,3	4	4	16
Fluoranten	$C_{16}H_{10}$	202,3	4	3	16

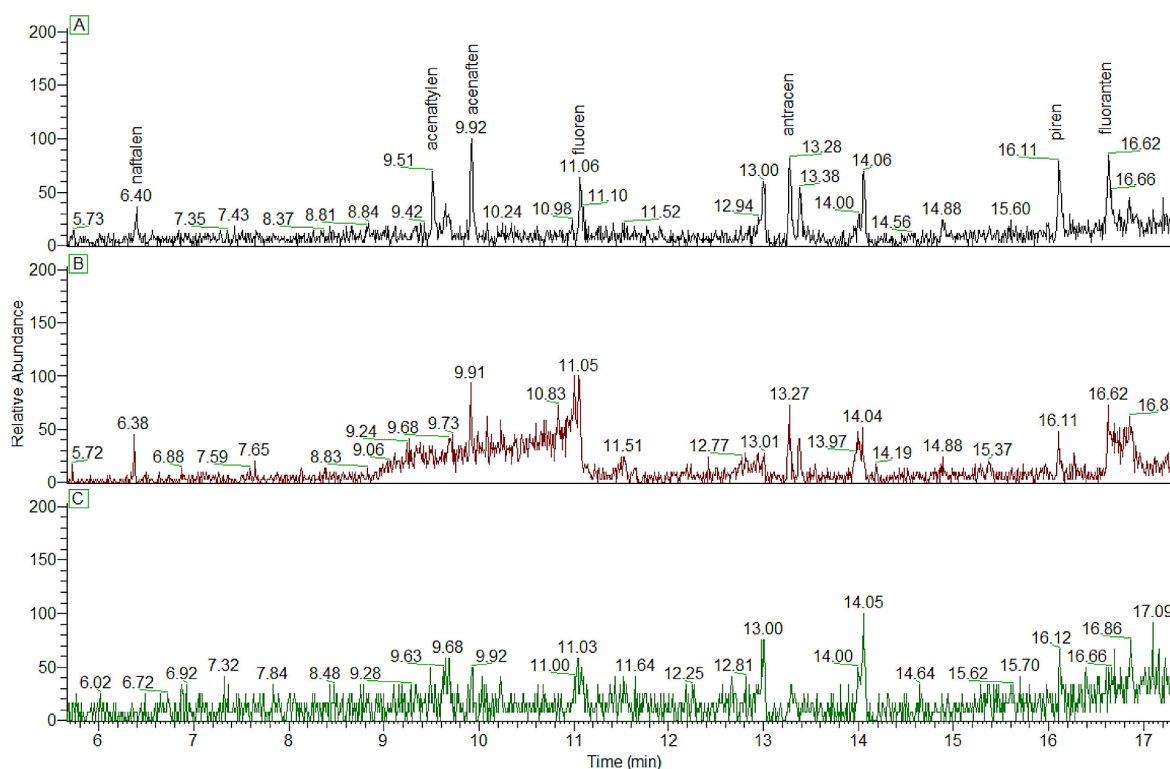
WYNIKI I DISKUSJA

Eksperymenty przeprowadzono w celu określenia wpływu nadtlenu wodoru i metody Fentona na degradację wybranych 2-,3-,4-pierścieniowych WWA. Rysunek 2 i 3 przedstawia otrzymane wyniki badań. Stosując utleniacz H_2O_2 można zauważyć, że wraz ze wzrostem ilości nadtlenu wodoru, od 1 do 5 mM uzyskuje się większą skuteczność usuwania analizowanych związków. Przy dawce 1 mM H_2O_2 zaobserwowano praktycznie całkowitą eliminację jednego z badanych WWA – acenaftylen. Pozostałe związki uległy degradacji w różnym stopniu (0–80%), w tym nawet acenaften (40%), który charakteryzuje się podobną budową do acenaftyleny. Rozbieżność w reaktywnościach tych dwóch związków prawdopodobnie może wynikać z różnicy w nasyceniu wiązań w pierścieniach. Natomiast stosując dawkę 5 mM H_2O_2 degradacji uległy analizowane WWA za wyjątkiem fluorenu, który wykazał najmniejszą reaktywność chemiczną.

W przypadku metody Fentona zaobserwowano, że już przy dawce 1 mM H_2O_2 i 0,1 mM Fe^{2+} badane WWA zostały wyeliminowane z matrycy osadów dennych (rys. 3). W porównaniu z procesem utleniania za pomocą H_2O_2 proces Fentona wykazuje większą skuteczność (ponad 90%

dla każdego analizowanego WWA). Sama obecność nadtlenu wodoru jest niewystarczająca do skutecznej degradacji związków organicznych z powodu niedostatecznej ilości powstających rodników hydroksylowych. W metodzie Fentona dodatkowym czynnikiem generującym rodniki OH^* jest obecność katalizatora ($FeSO_4 \times 7H_2O$), co bezpośrednio wpływa na przyspieszenie reakcji [Barbusiński, 2004]. Przy wprowadzeniu dawki Fe^{2+} – 0,1 mM i H_2O_2 – 1 mM uzyskuje się podobną redukcję zanieczyszczeń, jak w przypadku procesu z zastosowaniem samego H_2O_2 w ilości 5 mM. W konsekwencji tego, utlenianie za pomocą H_2O_2 jest procesem bardziej kosztownym, ponieważ należy kilkakrotnie więcej go użyć niż w reakcji Fentona, a końcowy efekt jest podobny. Na podstawie dostępnej literatury stwierdzono również, że przekroczenie optymalnej ilości H_2O_2 i Fe^{2+} może spowodować obniżenie skuteczności degradacji zanieczyszczeń organicznych, wynikających z reakcji pomiędzy H_2O_2 i/lub Fe^{2+} a powstającymi rodnikami OH^* . W związku z tym, przy ustalaniu parametrów procesu utleniania istotny jest dobór ilości stosowanego utleniacza [Lewkiewicz-Małysa i in., 2010].

Ograniczeniem stosowania badanych procesów utleniania jest możliwość powstawania pochodnych związków wyjściowych, które mogą



Rys. 2. Chromatogram badanych WWA w osadzie dennym przed procesem utleniania (A), po procesie utleniania – 1 mM H_2O_2 (B), po procesie utleniania – 5 mM H_2O_2 (C)

charakteryzować się większą toksycznością. Na rys. 2 i 3 obserwuje się nie tylko degradację, ale również przekształcenie związków WWA w produkty pośrednie. Utrudnieniem w interpretacji wyników i identyfikacji produktów pośrednich była obecność mieszaniny 17 WWA w badanych próbkach. W literaturze badania tych procesów skupiają się głównie na utlenianiu pojedynczych wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych uznając je jako wskaźnik całej grupy [Jorfi i in., 2013, La Nafie, 2014]. Podaje się, że produktami utleniania WWA są między innymi diole, chinony, aldehydy, związki metylowe i karboksylowe. W przypadku benzo[a]pirenu zidentyfikowano takie związki pochodne jak benzo(a)piren-1,6-dion oraz benzo(a)piren-3,6-dion [Włodarczyk-Makuła, 2011]. Natomiast degradacja naftalenu może powodować powstawanie następujących produktów pośrednich: 1,2-dihydroksynaftalen, aldehyd salicylowy, salicylan, katechol,

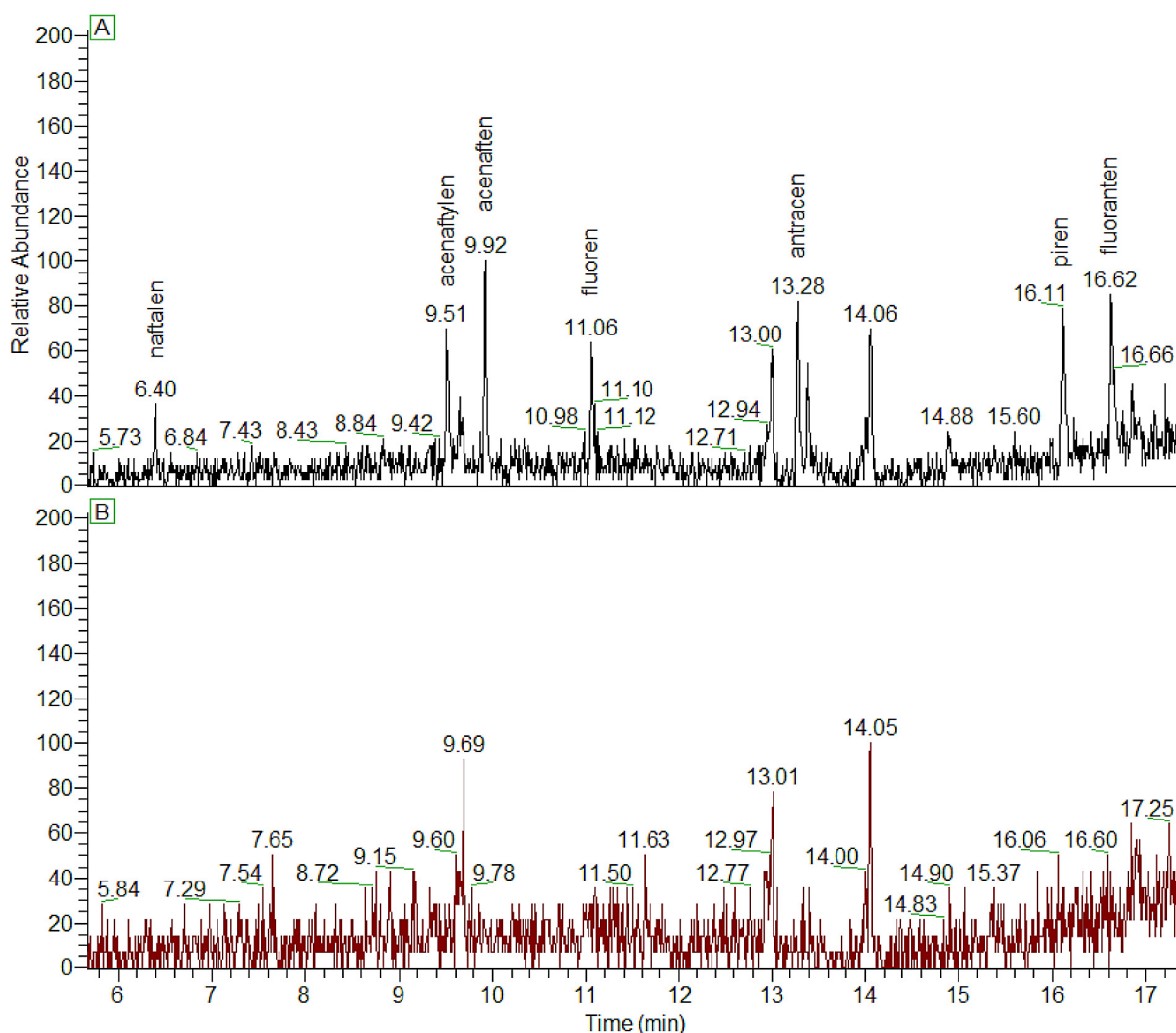
w przypadku antracenu – antrachinon, fluorenu – 1-indenon, kwas salicylowy, 4-hydroksy-9-fluorenon i wiele innych [Kot-Wasik i in., 2003].

Dodatkowo w metodzie Fentona w mieszaninie poreakcyjnej pozostają jony żelaza, które w dużych stężeniach nie można bezpośrednio odprowadzać do środowiska ze względu na uwarunkowania prawne i ich szkodliwość [Barbusiński, 2004].

WNIOSKI

Na podstawie wyników badań można sformułować następujące wnioski:

1. Stosowanie zarówno nadtlenu wodoru, jak i odczynnika Fentona powoduje degradację związków z grupy wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych,



Rys. 3. Chromatogram badanych WWA w osadzie dennym przed procesem utleniania (A), po procesie utleniania – 1 mM H₂O₂ i 0,1 mM Fe²⁺ (B)

2. Stosowanie do degradacji WWA z osadów denicznych samego nadtlenu wodoru jest procesem mniej skutecznym (wydajność od 0 do 80% w zależności od usuwanej substancji) niż reakcja Fentona (ponad 90% dla każdego analizowanego WWA),
3. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że o skuteczności usuwania WWA metodą Fentona decyduje ilość użytego katalizatora i nadtlenu wodoru,
4. Podatność na utlenianie poszczególnych kongenerów WWA jest uzależniona od stopnia ich reaktywności, co z kolei bezpośrednio wynika z budowy cząsteczki,
5. Ze względu na możliwość powstawania produktów pośrednich, obie metody wymagają doboru odpowiednich parametrów procesu w celu zminimalizowania ryzyka wytworzenia bardziej toksycznych substancji.

LITERATURA

1. Affek K., Załęska-Radziwiłł M. 2012. Badanie biodegradacji i ekotoksyczności metabolitów biochemicznego rozkładu 17α – etynyloestradolu. Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska. Praca zbiorowa pod redakcją Teodory M. Traczewskiej. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2012, 9–18.
2. Barbusiński K. 2004. Intensyfikacja procesu oczyszczania ścieków i stabilizacji osadów nadmiernych z wykorzystaniem odczynnika Fentona. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, 1603.
3. Gawlik M. B., Bilek M. 2006. Możliwości obniżania emisji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych ze źródeł antropogennych. Medycyna Środowiskowa, 9 (1), 79–82.
4. Grochowalski A. 2005. Emisja dioksyn z procesów termicznych. Zeszyty Komunalne, 6(174), 71–76.
5. Jorfi S., Rezaee A., Moheb-ali G., alah Jaafarzadeh N. 2013. Pyrene removal from contaminated soils by modified Fenton oxidation using iron nano-particles. Journal of Environmental Health Sciences & Engineering, 11–17.
6. Kaleta J. 2005. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w środowisku wodnym. Ekologia i Technika, XIII, 3, 107–116.
7. Kociołek-Balawejder E., Stanisławska E. 2012. Chemia Środowiska. Wyd. Uniwersytetu Ekonomicznego, Wrocław 2012.
8. Kot-Wasik A., Dąbrowska D., Namieśnik J. 2003. Rozdział 33. Degradacja związków organicznych w środowisku. W: Namieśnik J., Chrzanowski W., Szpinek P. (red.) Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym. Centrum Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiskowego (CEEAM), 699–721.
9. La Nafie N. 2014. The chemical processes occurred in the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on the soil by Fenton's reagent. International Journal of Pharma and Bio Sciences, 5(2), 106–112.
10. Lewkiewicz-Małysa A., Winid B. 2010. Redukcja zanieczyszczeń węglowodorowych przy zastosowaniu metod chemicznych. Wiernictwo, Nafta, Gaz, 1-2, 27, 241–249.
11. Lipińska J.E. 2013. Substancje niebezpieczne w strefie ochrony uzdrowiskowej gminy Iwonicz-Zdrój. Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska i Architektury, 60(3), 29–46.
12. Luo Y., Guo W., Ngo H. H., Nghiem L. D., Hai F. I., Zhang J., Liang S., Wang X. C. 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. Science of The Total Environment, 473–474, 619–641.
13. Marttinen S.K., Kettunen R. H., Rintala J.A. 2003. Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates. Science of The Total Environment, 301, 1–3, 1–12.
14. Medellin-Castillo N. A., Ocampo-Pérez R., Leyva-Ramos R., Sanchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., Méndez-Díaz J. D. 2013. Removal of diethyl phthalate from water solution by adsorption, photo-oxidation, ozonation and advanced oxidation process (UV/H₂O₂, O₃/H₂O₂ and O₃/activated carbon). Science of The Total Environment, 442, 26–35.
15. Pham T.T.H., Tyagi R.D., Brar S.K., Surampalli R.Y. 2011. Effect of ultrasonication and Fenton oxidation on biodegradation of bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in wastewater sludge. Chemosphere, 82, 6, 923–928.
16. Sapota A. 2002. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy, 18, 2 (32), 179–208.
17. Strona internetowa: <http://puma.gios.gov.pl:7779/osady/mapa/realizacja.html>, pt. „Osady” GIOŚ, dostęp: 27.11.2015.
18. Szlachta M. 2009. Wody powierzchniowe – rodzaje zanieczyszczeń. Wodociągi – Kanalizacja, 5 (63), 56–57.
19. Włodarczyk-Makuła M. 2011. Zmiany ilościowe WWA w ściekach oczyszczonych podczas utleniania. Rocznik Ochrona Środowiska, 13, 2, 1093–1104.
20. Xu J., Yu Y., Wang P., Guo W., Dai S., Sun H. 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments from Yellow River, China. Chemosphere, 67, 1408–1414.
21. Załęska-Radziwiłł M., Łebkowska M., Kalinowski R. 2008. Badania wpływu bezpiecznych stężeń wybranych WWA na biocenozę wodną. Ochrona Środowiska, 4 (30), 19–28.