

DOROTA BŁĘDZKA

Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, Łódź

DOROTA GRYGLIK

Wydział Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska, Politechnika Łódzka, Łódź

MARTA LACH

MAGDA OŁAK

JACEK. S. MILLER

Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, Łódź

Efektywność degradacji ksenoestrogenu 4-tert-oktylofenolu metodami fotochemicznymi

Wstęp

4-tert-oktylofenol (OP) jest zaliczany do egzogennych środków zakłócających pracę układu dokrewnego organizmów żywych, określanymi jako EDCs (*Endocrine Disrupters Compounds*). Oktylofenol obniża poziom testosteronu, powoduje spadek ilości plemników w spermie oraz zakłóca prawidłowy rozwój narządów rozrodczych [1]. Związek ten jest wykorzystywany jako surowiec w produkcji żywic fenolowo-formaldehydowych, produkcji detergentów niejonowych i pestycydów. Śladowe ilości OP można napotkać w lakierach, olejach, papierze, atramentach drukarskich, farbach itp. [2].

EDCs wykazują aktywność estrogeną już przy stężeniach rzędu $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ czy $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ [3]. Konwencjonalne metody oczyszczania ścieków nie są efektywne w usuwaniu tak niskich ilości zanieczyszczeń. Zawartość tych związków w ściekach surowych i oczyszczonych zawiera się w zakresie od $1 \text{ ng} \cdot \text{dm}^{-3}$ do $1 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ [4]. Dlatego konieczne jest opracowanie skutecznych metod ich unieszkodliwiania. Technika pozwalająca na usuwanie substancji występujących w roztworach wodnych w niskich stężeniach są zaawansowane procesy utleniania [5] i fotosensybilizacja z użyciem barwników [6].

Celem niniejszej pracy jest porównanie efektywności degradacji OP na drodze fotolizy z wykorzystaniem różnych źródeł światła: nisko- (LP) i średniociśnieniowej (MP) lampy rtęciowej oraz łukowej lampy ksenonowej (XBO), degradacji pośredniej w układzie $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ i fotosensybilizowanego utleniania.

Metodyka i materiały

Roztwory wyjściowe OP o stężeniu $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ naświetlano przy użyciu lamp LP i MP w probówkach kwarcowych ($V = 10 \text{ cm}^3$) umieszczonych w urządzeniu karuzelowym oraz lampy XBO w szklanym półkresowym reaktorze o pojemności 1 dm^3 . Zanik substancji obserwowano przy zastosowaniu analizy chromatograficznej HPLC (*Waters*, kolumna *NovaPack C18*; $3,9 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$). Szczegóły prowadzonych doświadczeń przedstawiono w pracach: Błędzkiej i in. [7, 8] oraz Gryglik i in. [9].

Omówienie wyników

Jednym z kryteriów pozwalającym na porównanie wydajności metod jest długość trwania fotodegradacji, wpływająca na koszty prowadzenia procesu. Rozpatrując szybkość zaniku

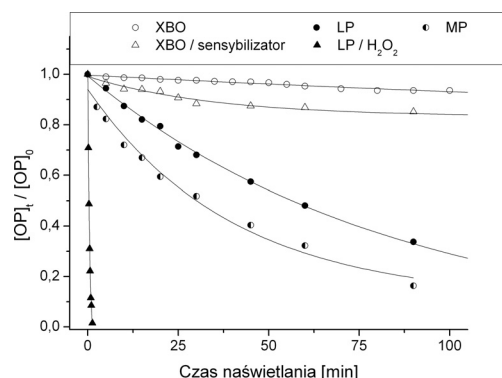
OP, w naszych warunkach doświadczalnych najmniej efektywny okazał się rozkład zanieczyszczenia z wykorzystaniem lampy ksenonowej (Rys. 1).

Ekspozycja roztworu OP ($\text{pH} = 7$) na działanie promieniowania przez 120 minut spowodowała spadek stężenia substancji zaledwie o 8% (Rys. 1). Przyczyną tak niskiej wydajności rozkładu była różnica zakresu absorpcji OP i widma emisyjnego lampy XBO (Rys. 2). Degradacja OP w środowisku zasadowym dawała lepsze rezultaty ze względu na wyższy molowy współczynnik absorpcji anionu OP w zakresie fal emitowanych przez lampę ksenonową.

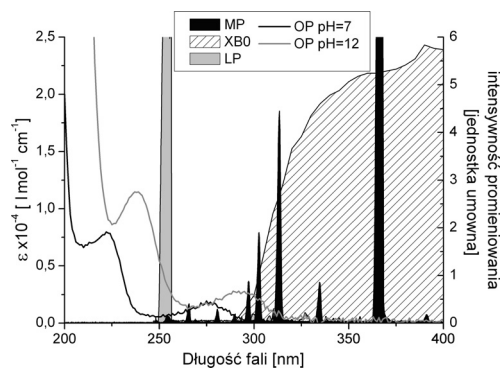
Przy zastosowaniu lamp rtęciowych LP i MP, czas połowicznego zaniku wynosił odpowiednio 50 i 30 minut. Wyższa efektywność w czasie rozkładu z użyciem lampy średniociśnieniowej wynikała z dobrego dopasowania widma emisyjnego lampy i widma absorpcji OP (Rys. 2).

Ponieważ czas nie jest jedynym kryterium decydującym o wydajności procesu, konieczne jest uwzględnienie ilości zużytej energii. Bolton i Stefan [10] zaproponowali jednostkę umożliwiającą uniezależnienie wyników od warunków prowadzenia eksperymentów – moc strumienia fotonów absorbowanego przez jednostkową objętość roztworu badanego związku ($E, \text{J}/\text{dm}^3$). Wielkość ta jest wyliczona w oparciu o badania aktywności.

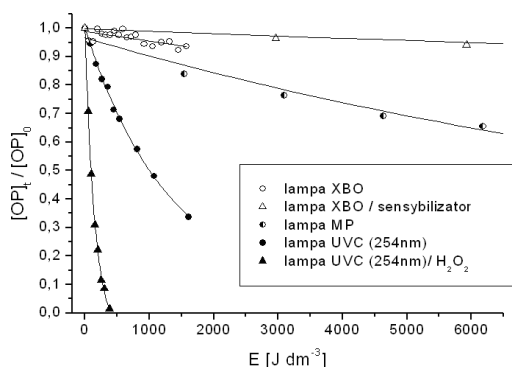
Na rys. 3 przedstawiono zależność względnego stężenia OP w funkcji mocy strumienia fotonów zaabsorbowanego przez roztwór. Rozkład substancji pod wpływem światła emitowanego przez lampę ksenonową jest najmniej efektywny.



Rys. 1. Fotoliza bezpośrednia OP przy zastosowaniu różnych źródeł światła ($\text{pH} = 7$; $[\text{OP}] = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; XBO, $I_0 = 7,79 \cdot 10^{-5} \text{ einstein} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$; LP, $I_0 = 1,15 \cdot 10^{-5} \text{ einstein} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$; MP, $I_0 = 12,8 \cdot 10^{-5} \text{ einstein} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)



Rys. 2. Widmo absorpcji OP na tle widm emisyjnych lamp

Rys. 3. Zmiany stężenia względnego OP w funkcji energii strumienia fotonów (pH=7, $[OP]_0 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

Pod względem czasu rozkładu fotoliza bezpośrednia lampą średniociśnieniową miała przewagę nad rozkładem powodowanym światłem emitowanym przez lampy LP. Jednak porównując powyższe procesy pod względem energetycznym obserwujemy odwrotną tendencję. Absorpcja przez OP około 1000 J/dm^3 promieniowania lamp LP prowadzi do 50% redukcji stężenia, podczas gdy do uzyskania takiego samego efektu przy użyciu lampy MP konieczna jest 10-krotnie wyższa dawka energii (Rys. 3).

Fotoliza bezpośrednia jest procesem mało efektywnym. W celu zintensyfikowania fotodegradacji wprowadza się do roztworu reakcyjnego substancje dodatkowe w postaci utleniacza lub sensybilizatora. W naszych badaniach dodanie $0,01 \text{ mol/dm}^3$ nadtlenuku wodoru spowodowało znaczne przyspieszenie reakcji. Czas połowicznego rozpadu związku w porównaniu z fotolizą bezpośrednią dla tego samego źródła światła skrócił się około 150-krotnie (Rys. 1). 50% redukcję stężenia początkowego OP osiągnano już po 20 sekundach naświetlania. Rozkład OP metodą $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ jest zależny od środowiska reakcyjnego, wraz ze wzrostem pH szybkość tego procesu spada. Jest to spowodowane tym, że reakcja rodników hydroksylowych z jonami powstałymi podczas dysocjacji H_2O_2 ($pK_a = 11,6$) [5] charakteryzuje się wyższą stałą szybkości niż reakcja tych utleniaczy z badanymi związkami. Spadek szybkości rozkładu w wyższym pH może wynikać również z dysocjacji OP ($pK_a = 10,39$) i mniejszej reaktywności anionów OP z rodnikami hydroksylowymi. Stosując metodę fotosensybilizowanego utleniania (z użyciem $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kwasu tetrasulfonowego ftalocyaniny chloroglinowej (III) jako sensybilizatora) uzyskuje się 5-krotny wzrost redukcji stężenia OP w porównaniu z fotolizą bezpośrednią (Rys. 1). Szybkość rozkładu OP zwiększa się wraz ze wzrostem pH. Wyższe wartości szybkości reakcji w pH alkalicznym mogą

być spowodowane podwyższeniem stężenia anionów OP w roztworze reakcyjnym.

Porównanie pod względem energetycznym rozkładu OP przy użyciu dodatków (Rys. 3) pokazuje, że degradacja w układzie $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ jest najbardziej wydajnym z badanych procesów. W przypadku użycia sensybilizatora stosunkowo duża ilość światła musi zostać zaabsorbowana aby spowodować redukcję stężenia OP. Należy jednak podkreślić, że potencjał fotosensybilizowanego utleniania jako metody degradacji zanieczyszczeń kryje się w możliwości wykorzystania światła słonecznego jako źródła promieniowania oraz tlenu z powietrza. W praktycznym zastosowaniu stanowi to duży walor prowadzący do znacznego obniżenia kosztów eksploatacji takiej instalacji w stosunku do układów wykorzystujących sztuczne źródło światła.

Wnioski

Zanik OP następuje we wszystkich metodach przedstawionych w powyższej pracy, jednak wydajność tych technik różni się znacząco w zależności od zastosowanego źródła światła i użytych dodatków. Najlepsze efekty, zarówno pod względem czasu degradacji OP jak i zapotrzebowania na energię, uzyskano podczas naświetlania roztworu tego związku zawierającego H_2O_2 . Metoda fotosensybilizowanego utleniania przy użyciu lampy ksenonowej wykazała wysoką energochłonność przy niskim stopniu redukcji stężenia OP. Jednak możliwość zastosowania jako źródła światła promieniowania słonecznego powoduje, że metoda ta jest atrakcyjna pod względem ekonomicznym, ze względu na niskie koszty eksploatacji instalacji. Istotnym parametrem wpływającym na przebieg reakcji, jest odczyn środowiska. Spadek kwasowości mieszaniny powoduje wzrost szybkości fotosensybilizowanego utleniania OP i inhibicję rozkładu w układzie $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

Porównanie przebiegu degradacji OP w zależności od dostarczanej energii nie daje jeszcze pełnego obrazu efektywności procesu. W praktyce należało by jeszcze wziąć pod uwagę koszty dodatków (H_2O_2 , sensybilizator) i możliwość ich powtórnego wykorzystania.

Rozkład przy zastosowaniu powyższych metod prowadzi do powstania związków hydrofilowych bardziej podatnych na biodegradację. Można więc zastosować metodę kombinowaną: fotorozkład – biorozkład, co obniży koszty procesu.

Badania prowadzone są dzięki wsparciu finansowemu Ministerstwu Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach grantu N207 032 31/1438.

LITERATURA

1. C.A.Blake, F.R.Boockfor: Biology of Reproduction, 57, 255 (1997).
2. OSPAR Commission: OSPAR background document on octylphenol (2006); <http://www.ospar.org>
3. C.G. Campbell, S.E. Borglin, F. Bailey Green, A. Grayson, E. Wozel, W.T. Stringfellow: Chemosphere, 65 1265 (2006).
4. S. Esplugas, D.M. Bila, L. Gustavo, T. Krause, M.J. Dezotti: Hazard. Mater., 149, 631 (2007).
5. R. Zarzycki: Zaawansowane Techniki Utleniania w Ochronie Środowiska, pod red. R. Zarzyckiego, PAN Łódź (2002).
6. J.S. Miller: Water Res. 39; 412 (2005).
7. D. Błędzka, D. Gryglik, J.S. Miller: Photochem. Photobiol. A: Chem., doi:10.1016/j.jphotochem.2009.01.006 (2009).
8. D. Błędzka, D. Gryglik, J.S. Miller: Environ. Prot. Eng., in press (2009).
9. D. Gryglik, M. Lach, J.S. Miller: Photochem Photobiol Sci. Apr; 8 (4) 549-55. Epub 2009 Feb 23 (2009).
10. J.R. Bolton, M.I. Stefan: Res. Chem. Intermed., 28, nr 7-9, 857 (2002).