

MARIA WŁODARCZYK-MAKUŁA^{*}, AGNIESZKA TUREK^{**},
AGNIESZKA OBSTÓJ^{**}

WPLYW PROMIENIOWANIA UV NA ZMIANY STĘŻENIA BENZO-FLUORANTENÓW W ŚCIEKACH

Streszczenie

Celem pracy było określenie wpływu czasu naświetlania promieniami ultrafioletowymi na zmiany stężenia WWA w ściekach przemysłowych. Badania prowadzono z wykorzystaniem ścieków koksowniczych pobranych z odpływu zakładowej biologicznej oczyszczalni. Naświetlanie ścieków promieniami ultrafioletowymi prowadzono stosując zmienny czas ekspozycji: 30, 60 i 90 sekund. Oznaczenia ilościowe WWA wykonywano metodą chromatografii cieczowej. Oznaczano fluoranten, benzo(j)fluoranten, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten. Podczas ekspozycji ścieków na promieniowanie ultrafioletowe odnotowano obniżenie stężenia WWA. Efektywność usunięcia WWA była w granicach od 45 do 62% dla sumarycznej zawartości tych związków, natomiast dla poszczególnych była w zakresie od 17% do 67%. Skuteczność degradacji zależała od czasu ekspozycji i połączenia pierścieni w cząsteczce węglowodoru.

Słowa kluczowe: Fl, B(j)F, B(b)F, B(k)F, HPLC, naświetlanie UV, fotodegradacja, ścieki koksownicze

WSTĘP

Wśród przemian fizyczno-chemicznych WWA prowadzących do destrukcji tych związków wymienia się rozkład pod wpływem światła. Badania opisane w literaturze wskazują, że WWA ulegają destrukcji pod wpływem promieniowania ultrafioletowego i elektromagnetycznego. W środowisku proces fotodegradacji WWA dotyczyć może jedynie powierzchniowych warstw wód i gleb. Węglowodory aromatyczne pod wpływem światła oraz tlenu stosunkowo łatwo ulegają fotochemicznym tworząc związki epoksydowe, chinony, diole, fenole

^{*} Politechnika Częstochowska, Katedra Chemii, Technologii Wody i Ścieków

^{**} doktorant w Katedrze Chemii, Technologii Wody i Ścieków, Politechnika Częstochowska

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. Im większa jest liczba skondensowanych pierścieni w cząsteczce WWA tym łatwiej się ona utlenia, również w wyniku reakcji substytucji elektrofilowej [Nakamiya i in. 2004]. WWA ulegają destrukcji pod wpływem promieniowania ultrafioletowego o długości fali w granicach od 10 do 400 nm i elektromagnetycznego (promienie gamma o długości fali mniejszej od 124 pm) [Cataldo i Keheyen 2006]. Dlatego fotodegradacja i utlenianie oraz ich połączenie są uważane za najefektywniejsze metody destrukcji WWA [Dugay i in. 2002, Jamroz i in. 2002]. Wpływ fotodegradacji na degradację WWA w wodach badali Xia i współpracownicy. Naświetlanie prowadzono z wykorzystaniem lampy ksenonowej. Określono rozkład acenaftenu, fluorenu, fenantrenu, fluorantenu i pirenu. Ze względu na stopień usunięcia węglowodory uszeregowano następująco:

acenaftylen>piren>fenantren> fluoren>fluoranten

Stopień degradacji acenaftenu, fluorenu i fenantrenu spadał wraz ze wzrostem stężenia kwasów fulwowych co wyjaśniono wspomaganie przez kwasy powstawania aktywnego tlenu. Udział tlenu reaktywnego zwiększał stopień degradacji z 33 do 69% [Xia i in. 2009]. Skuteczność promieniowania gamma na usuwanie siedemnastu WWA badał Cataldo i współpracownicy [Cataldo i Keheyen 2006]. Stosowano trzy dawki wynoszące 100, 200 i 300 kGy. Źródłem promieniowania był izotop kobaltu ^{60}Co emitujący 2,7 kGy/h. Najbardziej trwały był koronen. Na podstawie wyników badań ustalono szereg trwałości badanych węglowodorów następująco:

koronen> chryzen>fluoren>2-metylofenantren>acenaftylen>piren>
3-metylofenantren > fluoranten>fenantren>
1-metylnaftalen>antracen>naftalen

Dawka 100 kGy była wystarczająca do rozpadu większości WWA z wyjątkiem fluorenu i chryzenu. Całkowite ich usunięcie było możliwe po zastosowaniu utleniania ozonem lub mieszaniną ozonu i tlenu lub przy większej dawce promieniowania (200 kGy). Wtedy uzyskano całkowite usunięcie fluorenu i chryzenu. WWA mogą ulegać degradacji pod wpływem ozonu, ale produkty procesu radiolizy i po zastosowaniu radiolizy wraz z ozonowaniem będą różne. Wynika to z faktu utleniania pochodnych WWA, powstających po naświetlaniu, za pomocą ozonu [Dugay i in. 2002]. W badaniach nad rozkładem WWA zaadsorbowanych na cząstkach popiołów lotnych stosowano naświetlanie promieniami UV. Efektywność fotodegradacji spadała wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej WWA, a naświetlanie UV-B przyspieszało proces [Niu i in. 2007].

W odniesieniu do próbek gleby badano wpływ takich parametrów jak: temperatura, wielkość cząstek stałych, głębokość gleby i stężenie kwasów humusowych na efektywność degradacji pirenu. Czas półtrwania badanego węglowodoru zależał od głębokości warstwy gleby i gdy głębokość gleby wzrosła z 1 do 4 mm, okres półtrwania zwiększył się z 20 do 38 d. Obecność kwasów humusowych znacząco zwiększała wydajność fotodegradacji pirenu na powierzchni gleby eksponowanej na promieniowanie ultrafioletowe [Zhang i in. 2010]. Jamroz i współautorzy [2002] prowadzili badania utlenianie wybranych WWA z wykorzystaniem ditlenku diwodoru, ozonu oraz promieniowania ultrafioletowego. Ustalono parametry procesowe całkowitego usuwania benzo(a)pirenu, chryzenu i fluorenu w wodzie utrzymując stałą wartość pH na poziomie 7. Wykazano, że podczas fotochemicznych procesów powstawały produkty pośrednie, które wykazywały zróżnicowaną toksyczność na organizmy wskaźnikowe. Największą toksyczność odnotowano dla produktów degradacji węglowodorów, gdy do utleniania stosowano ditlenek diwodoru [Jamroz i in. 2002]. Celem badań było określenie wpływu naświetlania promieniami ultrafioletowymi na zmiany WWA (fluorantenu, benzo(j)fluorantenu, benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu) w ściekach przemysłowych podczas działania promieniami ultrafioletowymi.

METODYKA BADAŃ TECHNOLOGICZNYCH

Material do badań

Badania prowadzono z wykorzystaniem ścieków koksowniczych, które odprowadzane są z zakładowej biologicznej oczyszczalni. Zakład zajmuje się produkcją najwyższej jakości koksu, produktów węglpochodnych oraz gazu koksowniczego. Gaz powstający w procesie zgazowania węgla może być wykorzystany po uprzednim wydzieleniu składników użytecznych, oczyszczeniu i schłodzeniu. Oczyszczanie gazu koksowniczego z kondensatów wodnych, amoniaku i siarkowodoru prowadzi do uzyskania produktów węglpochodnych takich jak smoła koksownicza, benzol koksowniczy, siarczan amonu. Jest to początkowy proces oczyszczania wody pogazowej. Następnie przetłaczana jest do zbiornika uśredniającego, gdzie po wymieszaniu i uśrednieniu z odpadową wodą amoniakalną, stanowią strumień ścieków koksowniczych kierowanych do biologicznej oczyszczalni ścieków (BOŚ). Proces oczyszczania ścieków prowadzi się z wykorzystaniem bioreaktorów do denitryfikacji, utleniania związków organicznych, nitryfikacji. Ścieki oczyszczone w biologicznej oczyszczalni są wykorzystywane w układzie zamkniętym do gaszenia koksu. Dlatego z punktu widzenia ograniczenia emisji WWA do atmosfery ważne jest opracowanie procesów pozwalających na minimalizowanie ilości tych związków w ściekach.

Metodyka badań

Badania technologiczne polegały na naświetlaniu ścieków koksowniczych promieniami UV. Przed przystąpieniem do procesu przygotowano próbkę kontrolną, w której zanalizowano wybrane WWA. W pozostałych próbkach ścieków koksowniczych naświetlanie promieniami ultrafioletowymi prowadzono stosując zmienny czas ekspozycji: 30, 60, i 90 sekund. Badania prowadzono w warunkach statycznych, naświetlając ścieki w kuwecie porcelanowej. Warstwa ścieków wynosiła 2 mm. Zmiany stężenia WWA określono na podstawie analizy ścieków przed i po procesie fotodegradacji.

Metodyka analityczna WWA

Analiza WWA obejmowała wstępne przygotowanie próbek oraz ilościowe oznaczenie chromatograficzne. Pierwszym etapem była ekstrakcja substancji organicznych ze ścieków. Do 500 ml ścieków dodano rozpuszczalniki: metanol, cykloheksan, dichlorometan w stosunku objętościowym 20:5:1. Następnie poddano wytrząsaniu przez 60 minut utrzymując stałą amplitudę. Ekstrakty oddzielono od próbki ścieków a następnie oczyszczano w warunkach próżniowych (SPE) w kolumnkach wypełnionych żelazem krzemionkowym (kondycjonowanie wypełnienia dichlorometan, cykloheksan, v:v = 1:5, 3x3 ml). Otrzymany ekstrakt zatężono do sucha w strumieniu azotu, a następnie dodano 1 ml acetonitrylu. Tak przygotowany ekstrakt poddano oznaczeniu ilościowemu na chromatografie cieczowym firmy Waters model Alliance 2695, wyposażonego w detektor fluorymetryczny Waters 2475, detektor fotodiodowy Waters 2998 oraz w komorę termostatowaną z chłodzeniem i grzaniem. Metoda 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 (DAD). Analizę przeprowadzono na kolumnie Supelcosil LC-PAH 15 cm x 4,6 mm x 5 µm. Czas trwania analizy wynosił 40 minut, z przepływem 1,5 ml/min. Temperatura termostatowania kolumny wynosiła 25°C. Podstawowe parametry przepływu fazy ruchomej przedstawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Przepływ fazy ruchomej podczas analizy HPLC

Tab. 1. The flow of the mobile phase HPLC analysis

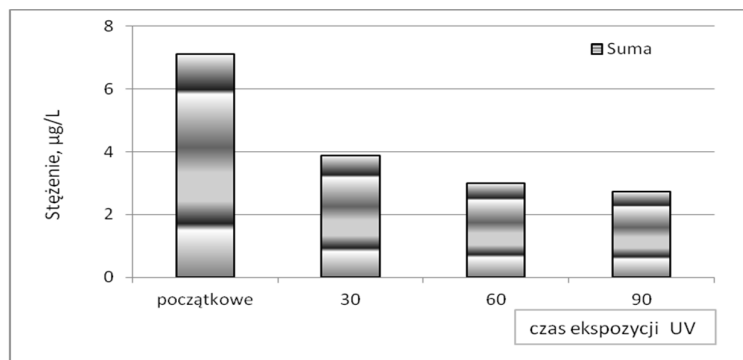
Czas [min]	Przepływ [ml/min]	% A acetonitryl	%B metanol
0	1,5	55	45
5	1,5	55	45
30	1,5	0	100
36,10	1,5	55	45

Oznaczenie ilościowe wykonano przy użyciu mieszaniny wzorcowej 16 WWA o stężeniu 2000 µg/ml. Z roztworu wzorcowego sporządzono pięć roz-

tworów pośrednich o odpowiednich stężeniach: 5 ng/ml, 10 ng/ml, 20 ng/ml, 30 ng/ml, 50 ng/ml każdego z WWA.

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Sumaryczne stężenie analizowanych węglowodorów podczas prowadzenia procesu naświetlania przedstawiono na rys. 1. Stężenie fluorantenu, benzo(j)-fluorantenu, benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu w ściekach surowych wynosiło 7,12 $\mu\text{g/l}$. Podczas procesu fotodegradacji odnotowano obniżenie stężenia badanych związków. Po procesie naświetlania promieniami ultrafioletowymi przez 30 sekund, stopień usunięcia węglowodorów przekroczył 45%, a końcowe stężenie było na poziomie 3,89 $\mu\text{g/l}$. Wydłużanie czasu ekspozycji UV spowodowało coraz większą, dochodzącą do 61% , redukcję rozpatrywanych związków. Końcowe stężenie sumy czterech węglowodorów było na poziomie 2,72 $\mu\text{g/l}$.



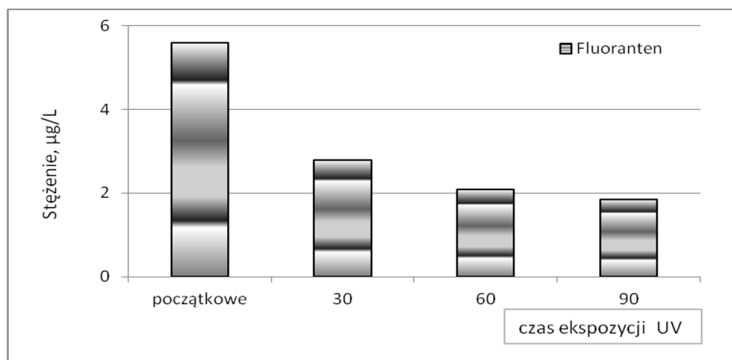
Rys. 1. Zmiany stężeń sumy 4 WWA w ściekach koksowniczych
 Fig. 1. Changes in the concentrations of total 4 PAHs in wastewater coke

Jednak nie wszystkie węglowodory ulegały destrukcji w jednakowym stopniu. Na rysunku 2 przedstawiono zmiany stężenia fluorantenu w zależności od czasu ekspozycji na promienie ultrafioletowe. Stężenie fluorantenu w ściekach surowych wynosiło 5,59 $\mu\text{g/l}$, co stanowiło 78% sumy czterech analizowanych WWA. Po naświetlaniu trwającym 30 sekund odnotowano ubytek tego związku o 50%. Wydłużenie czasu ekspozycji UV skutkowało zwiększeniem efektywności fotodegradacji do 63% i 67%.

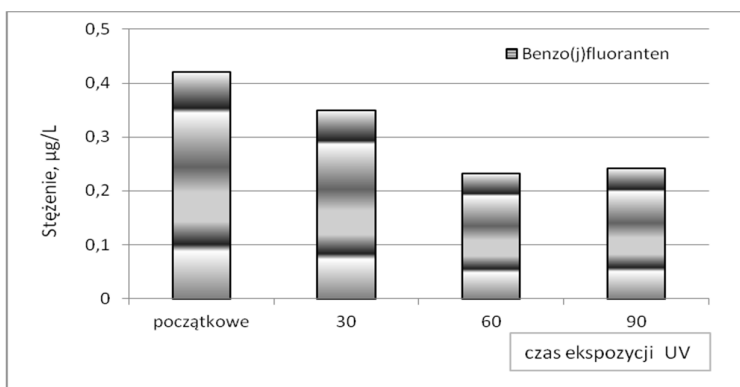
Zawartość benzo(j)fluorantenu w ściekach surowych wynosiła 0,42 $\mu\text{g/l}$, stanowiąc jedynie 6% sumy czterech WWA (rys. 3). Naświetlanie trwające 30 sekund spowodowało usunięcie związku tylko w 17%. Dwukrotne wydłużenie czasu ekspozycji promieni ultrafioletowych zwiększyło redukcję węglowodoru

do 45%, a końcowe stężenie było na poziomie 0,23 $\mu\text{g/l}$. Wydłużanie czasu promieniowania nie poprawiało skuteczności w usuwaniu tego węglowodoru.

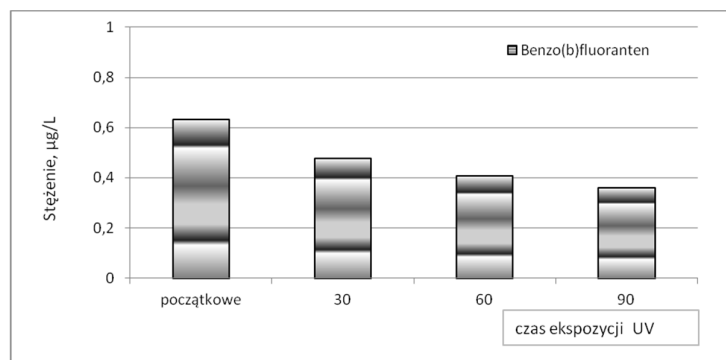
Na rys. 4 przedstawiono zmiany stężenia benzo(b)fluorantenu w ściekach przed i po naświetlaniu. W ściekach surowych stężenie tego związku wynosiło 0,63 $\mu\text{g/l}$. Efektywność fotodegradacji wzrastała wraz z wydłużaniem czasu ekspozycji na promienie UV. Największą skuteczność procesu odnotowano przy czasie naświetlania 90 sekund (43%), a końcowe stężenie wynosiło 0,35 $\mu\text{g/l}$.



Rys. 2. Zmiany stężeń fluorantenu w ściekach koksowniczych
Fig. 2. Changes in the concentrations of fluoranthene in wastewater coke

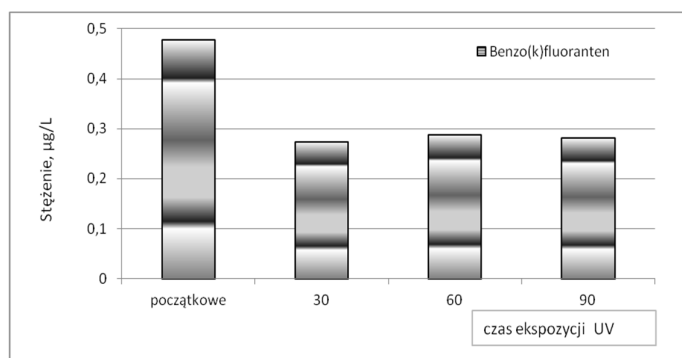


Rys. 3. Zmiany stężeń benzo(j)fluorantenu w ściekach koksowniczych
Fig. 3. Changes in the concentrations of benzo(j)fluoranthene in wastewater coke



Rys. 3. Zmiany stężeń benzo(b)fluorantenu w ściekach koksowniczych
 Fig. 3. Changes in the concentrations of benzo(b)fluoranthene in wastewater coke

Stężenie benzo(k)fluorantenu w ściekach koksowniczych przed procesem fotodegradacji wynosiło 0,48 µg/l, co stanowiło 7% sumy czterech analizowanych WWA. Przy ekspozycji ścieków na promienie ultrafioletowe trwającej 30 sekund usunięto 43% zawartości tego związku. Na tym samym poziomie (41%) była efektywność usunięcia przy ekspozycji trwającej 90 sekund. Stężenie końcowe B(k)F było na poziomie 0,28 µg/l.



Rys. 4. Zmiany stężeń benzo(k)fluorantenu w ściekach koksowniczych
 Fig. 4. Changes in the concentrations of benzo(k)fluoranthene in wastewater coke

W tabeli 2 przedstawiono procent usunięcia poszczególnych związków oraz zawartość procentową w sumarycznej zawartości WWA w zależności od czasu naświetlania

Tab. 2. Zawartość procentowa oraz procent usunięcia WWA

Tab. 2. The percentage and the percentage removal of PAHs

Ekspozycja UV, s		WWA				
		Fl	B(j)F	B(b)F	B(k)F	Σ 4 WWA
0	<i>R</i> ¹	78	6	9	7	
30	<i>R</i>	72	9	12	7	
	U ²	50	17	24	43	45
60	<i>R</i>	69	8	13	10	
	U	63	45	36	40	58
90	<i>R</i>	68	9	13	10	
	U	67	43	43	41	62

¹⁾ R – zawartość procentowa (100% przyjęto Σ 4 WWA (Fl, B(j)F, B(b)F, B(k)F),

²⁾ U – procent usunięcia

Wyniki przedstawione w tabeli 2 wskazują, że zawartość procentowa poszczególnych węglowodorów w sumarycznej ilości WWA nie ulegała znaczącym zmianom podczas procesu technologicznego. Zawartość procentowa fluorantenu w badanych próbkach była największa: od 69 do 78%. Dla benzo(b)fluorantenu i benzo(k)fluorantenu zawartość procentowa była na poziomie od 7 do 13%. Najmniejszy udział w sumie benzofluorantenu (od 6 do 9%) stanowił benzo(j)fluoranten. Największy spadek sumarycznej ilości 4 WWA zaobserwowano przy czasie naświetlania wynoszącym 90 sekund. Przy tym czasie naświetlania, reaktywność chemiczna rozpatrywanych węglowodorów malała w szeregu:

fluoranten > benzo(j)fluoranten = benzo(b)fluoranten > benzo(k)fluoranten. Skuteczność degradacji zależała od czasu ekspozycji jak również budowy strukturalnej rozpatrywanych węglowodorów. Częsteczka fluorantenu zbudowana jest z trzech pierścieni benzenowych i jednego cyklopentenowego.

Pozostałe węglowodory benzo(j)fluoranten, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten zbudowane są z czterech pierścieni benzenowych i jednego cyklopentenowego. Benzofluoranteny różnią się jedynie rozmieszczeniem pierścieni w cząsteczce. Ponadto fluoranten, w porównaniu z pozostałymi analizowanymi związkami, posiada najmniejszą masę molową i dlatego skuteczność fotodegradacji była największa (67%). Reaktywność benzofluorantenu była na podobnym poziomie i tym samym największy stopień usunięcia również był na stałym poziomie (41-45%).

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

- Sumaryczne stężenie czterech analizowanych WWA w ściekach koksowniczych wynosiło 7,12 µg/l.
- Efektywność usunięcia poszczególnych węglowodorów ze ścieków w procesie fotodegradacji w przyjętych warunkach badań wynosiła:
 - dla fluorantenu od 50% do 67%,
 - dla benzo(j)fluoranten od 17% do 45%,
 - dla benzo(b)fluoranten od 24% do 43%,
 - dla benzo(k)fluoranten od 40% do 41%.
- Skuteczność usuwania czterech WWA (sumarycznie) była największa i wynosiła 62% przy czasie naświetlania promieniami ultrafioletowymi wynoszącym 90 sekund.
- W najkorzystniejszych warunkach fotodegradacji, reaktywność chemiczna badanych WWA malała zgodnie z szeregiem:
fluoranten > benzo(j)fluoranten = benzo(b)fluoranten > benzo(k)fluoranten.

Badania zrealizowano w ramach BS/MN-402-303/12, BS/MN-402-305/12, BS-PB-402-301/11

LITERATURA

1. 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.
2. CATALDO F., KEHEYAN Y., 2006. Gamma- radiolysis and ozonolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in solution, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol.267, 3, 679-683.
3. DUGAY A., HERRENKNECHT C., CZOK M., GUYON F., PAGES N., 2002. New procedure for selective extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in plants for gas chromatographic-mass spectrometric analysis, *Journal of Chromatography A.*, 958, 1-7.
4. JAMROZ T., LEDAKOWICZ S., MILLER J., SENCIO B., 2002. Toksyczność wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i produktów ich rozkładu, *Inżynieria i Aparatura chemiczna*, 3s, 45-46.
5. XIA X., LI G., YANG Z., CHEN Y., HUANG G.H., 2009. Effects of fulvic concentration and origin on photodegradation of polycyclic aromatic hydro-

- carbons in aqueous solution: Importance of active oxygen, *Environmental Pollution*, 157, 1352-1359.
6. NIU J., SUN P., SCHRAMM K-W., 2007. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with fly ash particles under simulated sunlight irradiation, *Journal of Photochemistry und Photobiology A: Chemistry*, 186, 93-98.
 7. ZHANG L., XU CH. CHEN Z., LI X., LI P., 2010. Photodegradation of pyrene on soil surfaces under UV light irradiation, *Journal of Hazardous Materials*, 173, 168-172.

THE EFFECT OF ULTRAVIOLET RADIATION ON CHANGES CONCENTRATION OF BENZO-FLUORANTHENES IN COKING WASTEWATER

S u m m a r y

The aim of the study was to determine the effect of UV exposure time on the change in concentration of PAHs in industrial wastewater. The study was conducted with the use of coking wastewater collected from the out-flow of biological wastewater treatment factory. Ultraviolet irradiation treatment plant was carried out using a variable exposure time: 30, 60 and 90 seconds. Quantification of PAHs was performed by liquid chromatography. Determined fluoranthene, benzo(j)fluoranthene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene. During exposure to ultraviolet light water treatment decreases in concentrations of PAHs. PAH removal efficiency was in the range from 45 to 62% for the total amount of these compounds, while for the individual is in the range from 17 to 67%. Percentage of degradation depended on the exposure time and the connection rings in the hydrocarbon molecule.

Key words: Fl, B(j)F, B(b)F, B(k)F, HPLC, UV irradiation, photodegradation, coking wastewater