

Politechnika Łódzka

ZESZYTY NAUKOWE Nr 1083

JACEK STANISŁAW MILLER

KINETYKA DEGRADACJI  
WYBRANYCH KSENOBIOTYKÓW  
W ROZTWORACH WODNYCH  
METODAMI FOTOCHEMICZNYMI

ŁÓDŹ 2011

**ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ**  
SCIENTIFIC BULLETIN OF THE TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ  
BULLETIN SCIENTIFIQUE  
DE L'UNIVERSITÉ POLYTECHNIQUE DE LODZ  
НАУЧНЫЕ ЗАПИСКИ  
ЛОДЗИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА  
WISSENSCHAFTLICHE HEFTE  
DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT IN LODZ

Redaktor Działu: **prof. dr hab. inż. Piotr Wodziński**

Recenzenci: **prof. dr hab. inż. Jan Hupka**  
**prof. dr hab. inż. Stanisław Ledakowicz**

© Copyright by Politechnika Łódzka 2011

Adres Redakcji – Адрес Редакции – Editor's Office  
Adresse de Redaction – Schriftleitungsadresse:

**WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ**  
90-924 Łódź, ul. Wólczańska 223  
tel./fax 42 684-07-93  
e-mail: a-row-1@adm.p.lodz.pl

**ISSN 0137-4834**

Nakład 140 egz. Ark. druk. 6,0. Papier offset. 80 g, 70 x 100  
Druk ukończono w styczniu 2011 r.  
Wykonano w Drukarni Offsetowej Quick-Druk, 90-562 Łódź, ul. Łąkowa 11

## Spis treści

STRESZCZENIE	5
SPIS SKRÓTÓW I SYMBOLI	6
WYKAZ PUBLIKACJI WCHODZĄCYCH W SKŁAD ROZPRAWY HABILITACYJNEJ	8
1. WPROWADZENIE	9
2. BADANE KSENOBIOTYKI	13
3. FOTOCHEMICZNE METODY DEGRADACJI	16
3.1. Działanie promieniowania UV	20
3.2. Degradacja w układzie nadtlenek wodoru–promieniowanie UV	26
3.3. Fotosensybilizowane utlenianie	30
4. FOTOTRANSFORMACJA ZANIECZYSZCZEŃ	37
4.1. Rozkład WWA	37
4.2. Degradacja pochodnych fenolowych	42
4.3. Degradacja boldenonu i trenbolonu (sterydów)	46
5. DEGRADACJA ZA POMOCĄ RODNIKÓW HYDROKSY- LOWYCH, GENEROWANYCH PRZEZ FOTOLIZĘ NADTLENKU WODORU	48
5.1. Rozkład WWA	51
5.2. Degradacja <i>n</i> -butyloparabenu i 4- <i>tert</i> -oktylofenolu	52
5.3. Rozkład trenbolonu	59
6. ROZKŁAD ZANIECZYSZCZEŃ NA DRODZE FOTOSENSYBILIZOWANEGO UTLENIANIA	61
6.1. Degradacja 2-chlorofenolu	61
6.1.1. Degradacja w układzie heterogenicznym	68
6.2. Rozkład <i>n</i> -butyloparabenu	71
7. PODSUMOWANIE	78
LITERATURA	82
SUMMARY	94
CHARAKTERYSTYKA ZAWODOWA AUTORA	95



## STRESZCZENIE

Zanieczyszczenie wód śladowymi ilościami substancji chemicznych pochodzenia antropogenicznego, obcymi dla środowiska wodnego stanowi zagrożenie dla prawidłowego rozwoju fauny i flory, a także zdrowia ludzi. Poszukiwanie skutecznych metod eliminacji tego rodzaju zanieczyszczeń jest przedmiotem zainteresowania wielu ośrodków naukowo-badawczych.

W pracy przedstawiono wyniki badań nad degradacją ksenobiotyków w roztworach wodnych na drodze procesów inicjowanych fotochemicznie. Wybrane obiekty badań należą do substancji wysoce toksycznych, wykazujących działanie kancerogenne i mutagenne oraz zakłócających prawidłowe funkcjonowanie organów wydzielania wewnętrznego. W grupie badanych związków znalazły się wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne: benzo[a]piren, chryzenu i fluoren; pochodne fenolowe: 2-chlorofenol, *n*-butyloparaben, 4-*tert*-oktylofenol i dwa sterydy anaboliczne: boldenon i trenbolon. Do degradacji tych związków wykorzystano bezpośrednie działanie promieniowaniem UV oraz reakcję rodników hydroksylowych generowanych poprzez fotolizę nadtlenu wodoru. Trzecią zastosowaną metodą było utlenianie molekularnym tlenem singletowym, uzyskiwanym w procesie fotosensybilizowanego utleniania z użyciem jako sensybilizatorów: różu bengalskiego, błękitu metylenowego, chloryny e6 i chlorku glinowego tetrasulfonowanej ftalocyjaniny.

Wykonane badania były ukierunkowane na określenie wpływu warunków reakcyjnych na szybkość procesu, i w większości dotyczyły układów modelowych. Obejmowały one określenie wpływu odczynu środowiska reakcyjnego, stężenia zanieczyszczeń, mocy i zakresu spektralnego stosowanego promieniowania, obecności i stężenia tlenu, a także, w odpowiednich procesach, stężenia nadtlenu wodoru i sensybilizatorów. Przebieg reakcji obserwowany był też w obecności pewnych dodatków o charakterze zmiataczy reaktywnych form tlenu, co pozwalało wyjaśnić mechanizm zachodzących reakcji. Zebrane w toku doświadczeń informacje umożliwiły zbudowanie modeli kinetycznych badanych procesów, opartych na reakcjach elementarnych oraz wyznaczenie parametrów kinetycznych badanych reakcji – wydajności kwantowych degradacji i stałych szybkości reakcji.

Przeprowadzone badania przyczyniły się do lepszego poznania procesów degradacji fotochemicznej, zachodzących w naturalnych zbiornikach wodnych, a jednocześnie umożliwiły ocenę przydatności stosowanych metod do praktycznego usuwania groźnych zanieczyszczeń ze strumienia ścieków. Wyznaczone parametry kinetyczne, dla wielu reakcji po raz pierwszy, mogą być wykorzystane do modelowania procesów fotochemicznych zachodzących w przyrodzie, jak i w pracach projektowych przy ewentualnym zastosowaniu metod fotochemicznych do oczyszczania wód.

## SPIS SKRÓTÓW I SYMBOLI

$^1\text{O}_2$	– cząsteczkowy tlen singletowy
2CP	– 2-chlorofenol
AOP	– procesy zaawansowanego utleniania
AT	– atrazyna
BAP	– benzo[a]piren
BD	– boldenon
BP	– <i>n</i> -butyloparaben
CHe6	– chloryna e6
CHR	– chryzen
EDs	– związki wykazujące aktywność hormonalną (ang. endocrine disruptors)
FLU	– fluoren
H	– nadtlenek wodoru
OP	– 4- <i>tert</i> -oktylofenol
PC	– chlorek tetrasulfonowanej ftalocyjaniny glinowej
PS	– sensybilizator
RB	– róż bengalski, sól disodowa
TB	– trenbolon
VIS	– światło, promieniowanie widzialne
WWA	– wielopięścieniowe węglowodory aromatyczne
a	– współczynnik nachylenia prostej
b	– droga optyczna
C	– stężenie molowe
E	– strumień fotonów
$E_a$	– strumień fotonów zaabsorbowany w objętości reaktora
F	– ułamek pochłoniętego promieniowania
K	– stała równowagi
k	– stała szybkości
$k_d$	– stała szybkości zaniku tlenu singletowego w wodzie
$k_q$	– stała szybkości wygaszania tlenu singletowego
$k_r$	– stała szybkości reakcji tlenu singletowego
$k_t$	– stała szybkości zaniku tlenu singletowego, $k_r + k_q$

$k_D$	– stała szybkości zaniku stanu trypletowego sensybilizatora w wodzie
$k_{\Delta}^{O_2}$	– stała szybkości tworzenia tlenu singletowego
$k_Q$	– stała szybkości wygaszania stanu trypletowego
$k_z$	– zastępcza stała szybkości
$r$	– szybkość reakcji
$t$	– czas
$0$	– stan początkowy, warunki wyjściowe
$\alpha$	– stopień dysocjacji
$\beta$	– współczynnik
$\epsilon$	– molowy współczynnik absorpcji
$\phi$	– wydajność kwantowa
$\phi_T$	– wydajność kwantowa tworzenia trypletu
$\phi_{\Delta}$	– wydajność kwantowa tworzenia tlenu singletowego
$\lambda$	– długość fali
*	– stan wzbudzony

## WYKAZ PUBLIKACJI WCHODZĄCYCH W SKŁAD ROZPRAWY HABILITACYJNEJ

1. S. Ledakowicz, **J.S. Miller**, D. Olejnik: Oxidation of PAHs in water solutions by ultraviolet radiation combined with hydrogen peroxide. *International Journal of Photoenergy* **1**, 55-60, 1999. (IF 1,494; 15 pkt. MNiSzW).
2. **J.S. Miller**, D. Olejnik: Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Water Research* **35**, 233-243, 2001. (IF 4,355; 24 pkt. MNiSzW).
3. D. Gryglik, **J.S. Miller**, S. Ledakowicz: Solar energy utilization in degradation of 2-chlorophenol by immobilized photosensitizers. *Solar Energy*, **77**(5), 615-623, 2004. (IF 2,011; 20 pkt. MNiSzW).
4. **J.S. Miller**: Rose Bengal – sensitized photooxidation of 2-chlorophenol in water using solar simulated light. *Water Research*, **39**(2-3), 412-422, 2005. (IF 4,355; 24 pkt. MNiSzW).
5. D. Gryglik, **J.S. Miller**, S. Ledakowicz: Singlet molecular oxygen application for 2-chlorophenol removal. *Journal of Hazardous Materials*, **146**, 502-507, 2007. (IF 4,144; 24 pkt. MNiSzW).
6. D. Błędzka, D. Gryglik, **J.S. Miller**: Photodegradation of butylparaben in aqueous solutions by 254 nm irradiation. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, **203**, 131-136, 2009. (IF 2,553; 20 pkt. MNiSzW).
7. D. Gryglik, M. Lach, **J.S. Miller**: The aqueous photosensitized degradation of butylparaben. *Photochemical and Photobiological Sciences*, **8**, 549-555, 2009. (IF 2,708; 20 pkt. MNiSzW).
8. D. Błędzka, D. Gryglik, **J.S. Miller**: Photolytic degradation of 4-*t*-octylphenol in water solution. *Environment Protection Engineering*, **35**, 235-247, 2009. (IF -; 6 pkt. MNiSzW).
9. D. Błędzka, D. Gryglik, M. Olak, J.L. Gębicki, **J.S. Miller**: Degradation of *n*-butylparaben and 4-*tert*-octylphenol in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system. *Radiation Physics and Chemistry*, **79**, 409-416, 2010. (IF 1,149; 20 pkt. MNiSz).
10. D. Gryglik, M. Olak, **J.S. Miller**: Photodegradation kinetics of androgenic steroids boldenone and trenbolone in aqueous solution. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, **212**, 14-19, 2010. (IF 2,553; 20 pkt. MNiSzW).

## 1. WPROWADZENIE

Specyficzną grupę zanieczyszczeń, występujących w śladowych ilościach w środowisku wodnym, stanowią substancje o wysoce toksycznym działaniu, powodujące choroby nowotworowe, wywołujące mutacje czy też zakłócające pracę gruczołów wydzielania wewnętrznego, a więc zaburzające podstawowe funkcje organizmu: rozmnażanie i rozwój. Zanieczyszczenia te są określane jako ksenobiotyki, czyli substancje pochodzenia antropogenicznego, które nie występują samoistnie w przyrodzie. Natura nie potrafi sobie poradzić z degradacją tych związków na drodze biologicznej, bowiem brak jest wykształconych ewolucyjnie mechanizmów ich metabolizmu. Substancje tego typu często nie są usuwane ze ścieków oczyszczanych tradycyjnymi metodami, są trudno biodegradowalne i ulegają akumulacji [1, 2, 3, 4]. Korzystanie z zanieczyszczonych zasobów wodnych, stanowi zagrożenie zdrowia człowieka oraz wpływa na kondycję i wielkość populacji zwierząt i roślin. Dlatego też eliminacja zanieczyszczeń jest przedmiotem badań w wielu ośrodkach badawczych, co ma odzwierciedlenie w bogatej literaturze przedmiotu [5, 6, 7, 8, 9].

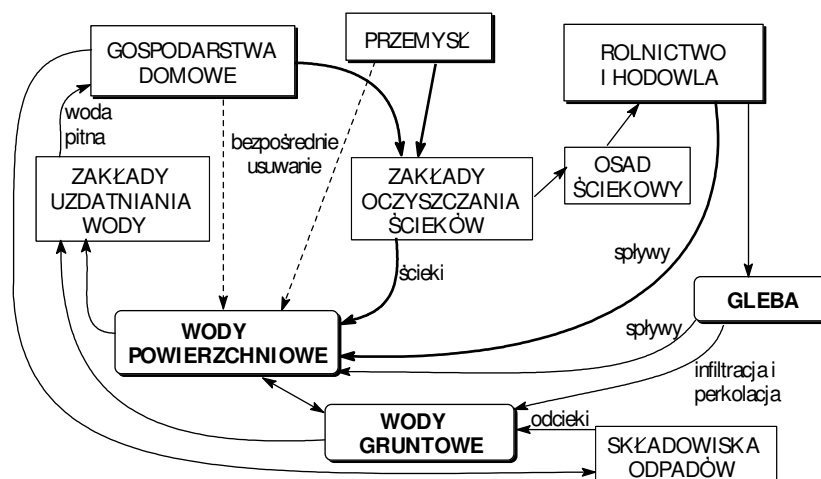
Szczególną grupę ksenobiotyków stanowią związki przejawiające aktywność hormonalną, określane jako EDs (ang. endocrine disruptors). Są one definiowane jako zewnętrzne, pozaustrojowe substancje lub ich mieszaniny, które zmieniają funkcję lub funkcje układu wydzielania wewnętrznego i w konsekwencji prowadzą do niepożądanych skutków w zdrowym organizmie lub jego potomstwie, czy populacji [7]. Szeroką gamę tych substancji można podzielić na dwie kategorie: związki naturalnie występujące w przyrodzie oraz syntetyzowane przez człowieka. Ich klasyfikacja nie opiera się na własnościach chemicznych czy strukturze chemicznej lecz na ich biologicznym oddziaływaniu na układ hormonalny poprzez: 1) naśladowanie bądź blokowanie działania hormonów, 2) zmianę szlaków syntezy i metabolizmu hormonów czy też 3) modyfikację poziomu wrażliwości receptorów hormonalnych. Skutki ich działania dotyczą przede wszystkim szeroko rozumianej sfery rozrodczości (bezpłodność, niedorozwój płciowy, zmiany zachowań seksualnych) [10], a także obniżenia koncentracji lub nadaktywności osobników, zmiany prawidłowego działania gruczołów tarczycy, nadnerczy i przysadki. Obserwowano też zwiększoną liczbę przypadków zachorowań na raka oraz wad wrodzonych [3]. Wprawdzie większość tych przypadków została zaobserwowana u zwierząt (mięczaki, ryby, gady, ptaki, ssaki [11]), to zasada ostrożności wymaga podjęcia odpowiednich kroków w celu eliminacji tych związków ze środowiska.

Liczba związków wykazujących oddziaływanie z układem hormonalnym jest szacowana na około 38 tys. [3]. Jednakże rozpoczęte w 1999 roku prace w ramach Unii Europejskiej nad tego rodzaju związkami, z pierwotnie wytypowanych 575 substancji, po sześcioletnich badaniach ograniczyły ich liczbę do 320 [12]. Przy ustalaniu listy związków o działaniu endokrynnym pewną rolę

odgrywała także wielkość produkcji, trwałość i możliwość kontaktu z podejrzanymi związkami.

Wśród związków o działaniu endokrynnym można wyróżnić: pestycydy, np. DDT (dichlorodifenylotrichloroetan), lindan ( $\gamma$ -heksachlorocykloheksan), glikosat (N-(fosfonometylo)glicyna) [13, 14, 15], zaliczane do pestycydów organiczne związki cyny [16]; związki aromatyczne i halogenoorganiczne powstające w procesach spalania, np. niektóre wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, polichlorowane bifenylole, dioksyny i furany [12, 17]; bromowane środki gaśnicze np. dekabromodifenylowy eter [18, 19]; metale ciężkie takie, jak kadm, ołów, rtęć [3, 7]; alkilofenole używane w produkcji środków powierzchniowo czynnych i tworzyw sztucznych, np. nonylofenol, bisfenol A [6, 20]; plastyfikatory tworzyw sztucznych, np. ftalan dibutylole [21, 22]; naturalne i syntetyczne sterydy stosowane w medycynie, hodowli zwierząt i używane jako środki antykoncepcyjne [1, 23, 24]; fitoestrogeny np. izoflawony, ligniny, zawarte w materiale roślinnym (soja, kapusta, celuloza) [25]; stabilizatory, antyutleniacze itp., stosowane w środkach higieny osobistej, kosmetykach, farmaceutykach czy też w żywności, np. parabeny, piżma zapachowe, pochodne anizolu [26, 27, 28].

Wymienione związki są używane w znaczących ilościach w życiu codziennym każdego z nas, w rolnictwie i hodowli, jak również w przemyśle. Po użyciu substancje, często w niezmienionej postaci, są odprowadzane do zakładów oczyszczania ścieków, skąd wraz ze sypkami rolniczymi przedostają się do wód powierzchniowych. Rysunek 1 przedstawia schematycznie główne źródła emisji ksenobiotyków i ich obieg w środowisku wodnym.



Rys. 1. Drogi zanieczyszczenia środowiska wodnego związkami o charakterze ED (pogrubione linie wskazują główne drogi)

Oczyszczalnie ścieków pracujące w oparciu o konwencjonalne technologie zawodzą w usuwaniu związków o charakterze EDs. Koagulacja, flokulacja,

sedymentacja, czy biologiczna filtracja pozostają w znacznym stopniu nieskuteczne [4, 9, 22, 28, 29]. Spowodowane to może być różnymi własnościami chemicznymi ksenobiotyków, ich dobrą rozpuszczalnością w wodzie, bądź też, bardzo niskim poziomem ich stężeń (ppb, ppm [7]) w ściekach doprowadzanych do oczyszczalni.

Obecność związków o charakterze ED w wodach powierzchniowych, stanowiących źródło wody pitnej rodzi poważne zagrożenie dla zdrowia i życia flory, fauny oraz ludzi. Pomimo, że problem obecności farmaceutyków i steroidów w wodach powierzchniowych (związków o charakterze endokrynnym) opisywany jest w literaturze od lat 60. i 70. ubiegłego wieku [5], to powiązanie ich obecności z obserwowanymi zmianami u organizmów wodnych nastąpiło u progu XXI wieku [20]. Liczne badania nad oddziaływaniem wielu substancji na układ hormonalny organizmów z jednej strony, i badania akwenów prawie na całym świecie pod kątem obecności EDs, dzięki odpowiednim procedurom analitycznym [30], potwierdziły istniejące zagrożenia. I prawie od pierwszych doniesień literaturowych uświadamiających poważną sytuację, kierowano apele o znalezienie skutecznych technologii usuwających te substancje ze środowiska wodnego [31].

Podjęmowane są zatem działania usprawniające skuteczność zakładów oczyszczania ścieków w eliminacji EDs [29], przez nowe rozwiązania przepływu wód w lagunach i stawach stabilizacyjnych [32], analizie znanych rozwiązań do nowych potrzeb np. chlorowanie [33], utlenianiu za pomocą manganianu(VII) [34], ozonowaniu połączonemu z filtracją w piaskownikach [35]. Badana jest też efektywność metod fizycznych, jak nanofiltracja i odwrócona osmoza [36]. Jednak większość badaczy wskazuje na dużą skuteczność chemicznego utleniania za pośrednictwem reaktywnych cząsteczek tlenowych, a szczególnie rodników hydroksylowych generowanych w różnych procesach zaawansowanego utleniania (AOP) [3, 7, 8, 9]. Dodatkowo zanieczyszczenia poddane utlenianiu metodami AOP prowadzą do produktów bardziej podatnych na biodegradację, np. jak ma to miejsce przy działaniu na niejonowe środki powierzchniowo czynne [37].

Powszechność występowania ksenobiotyków w przyrodzie, a szczególnie w środowisku wodnym i związane z tym zagrożenia dla żywych organizmów stwarzają presję ukierunkowaną na trzy rodzaje działalności. Ograniczenie stosowania groźnych substancji chemicznych, poszukiwanie skutecznych metod ich eliminacji ze ścieków odprowadzanych do wód powierzchniowych. Wreszcie, prowadzenie badań nad naturalnymi procesami biologicznymi i fotochemicznymi, pozwalającymi zlikwidować gromadzone trucizny i lepiej poznać wiodące ku temu procesy. Wiedza ta umożliwi podjęcie działań profilaktycznych, chroniących przyrodę, a także identyfikację produktów przejściowych, ich toksyczności, co powinno umożliwić lepsze zapobieganie degradacji środowiska.

Właśnie problematyka degradacji ksenobiotyków, a szczególnie aspekty wpływu warunków degradacji na jej szybkość przy wykorzystaniu metod foto-

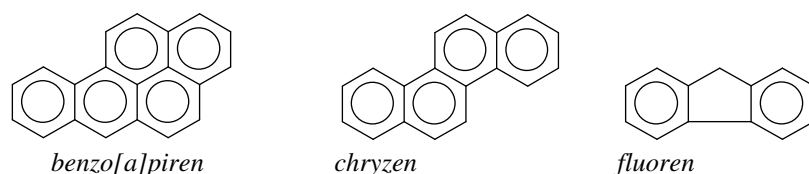
chemicznych, generujących reaktywne formy tlenu jest przedmiotem niniejszej rozprawy, co wpasowuje się w dwa ostatnie kierunki działalności.

W kolejnych rozdziałach pracy omówiłem wybrane do badań ksenobiotyki, a następnie metody fotochemiczne wykorzystane do ich degradacji. Ogólnej prezentacji metod towarzyszy przegląd doniesień literaturowych dotyczący degradacji ksenobiotyków wybranymi metodami fotochemicznymi. W kolejnych rozdziałach przedstawiłem wyniki badań wykonanych w naszym laboratorium i w końcu, w podsumowaniu zawarłem wnioski wypływające z całości pracy, starając się wskazać rolę naszych prac w kontekście badań prowadzonych w innych ośrodkach.

## 2. BADANE KSENOBIOTYKI

Przy wyborze obiektów, do kolejno podejmowanych etapów badań opisanych w niniejszej pracy, kierowałem się małą liczbą doniesień literaturowych o degradacji tych związków oraz potrzebą takich badań, wynikającą z wysokiej ich toksyczności. Obiektem moich badań były ksenobiotyki w pewnym stopniu reprezentatywne dla substancji o działaniu endokrynnym. Z grupy węglowodorów aromatycznych były to benzo[a]piren, chryzen i fluoren (rys. 2). Wśród pochodnych związków fenolowych zbadano *n*-butylparaben, 4-*tert*-oktylofenol i 2-chlorofenol. Badaniom poddano także dwa syntetyczne sterydy należące do sterydów anabolicznych, stosowanych w niektórych krajach masowo przy produkcji zwierzęcej: boldenon i trenbolon.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), występują powszechnie w przyrodzie, głównie na skutek działalności człowieka. Poważne skażenie gleby na obszarach, gdzie przez wiele lat egzystowały zakłady przerobu węgla są znaczącym tego przykładem. U progu XXI wieku zawartość WWA w wodach otwartego Bałtyku była szacowana na ponad 5 Mg (0,2 Mg BAP), z czego 1,4 Mg (0,18 Mg BAP) była zaadsorbowana na zawieszonych w wodzie cząstkach [38]. Źródłem emisji WWA do środowiska jest zasadniczo każdy proces, prowadzący do niecałkowitego spalania związków organicznych, procesy naturalne (pożary lasów, erupcje wulkaniczne) oraz działania poza przemysłowe (spaliny pojazdów, palenie tytoniu, spalanie odpadów, smażenie potraw).



Rys. 2. Struktury chemiczne badanych WWA

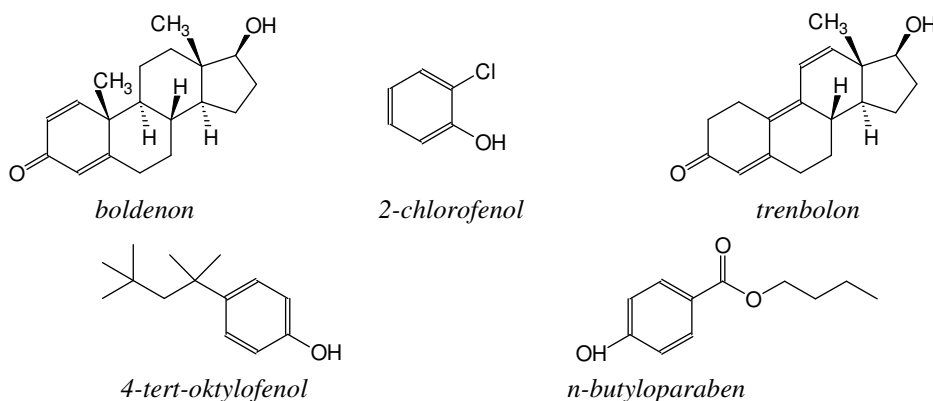
Duże zainteresowanie tymi związkami wynika z ich udowodnionego działania kancerogennego, muta- i teratogenego [39]. Benzo[a]piren i benzo[a]antracen wykazują aktywność hormonalną [12]. Wprawdzie większość WWA nie jest zaliczana do EDs, to należy dodać, że wiele ich metabolitów posiada własności estrogenne [11], co dodatkowo wpływa na zagrożenie żywych organizmów. Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (EPA) na liście 129 najbardziej groźnych zanieczyszczeń umieściła 16 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych [40].

Środowisko wodne jest zanieczyszczone WWA poprzez ścieki miejskie i przemysłowe, spływy wód z obszarów skażonych (np. tereny koksowni, zakładów produkujących asfalt) oraz wody opadowe usuwające WWA z atmosfery [41]. Stężenia w wodach powierzchniowych wahają się w granicach

$0,1 \div 830 \text{ ng/dm}^3$  [42]. Szczególnie wysokie zawartości WWA odnotowano w postaci zaadsorbowanej na zawieszanej materii, dochodzące do około  $15 \text{ }\mu\text{g/g}$  [43]. W wodach Bałtyku stężenie poszczególnych WWA zawiera się w granicach  $0,1 \div 1 \text{ ng/dm}^3$  [44]. W środowisku wodnym WWA występują głównie w formie zaadsorbowanej na cząstkach ciał stałych, komórkach mikroorganizmów lub w formie mikrokryształicznych agregatów. Ich hydrofobowy charakter powoduje, że są one bardzo słabo rozpuszczalne w wodzie. Sprzężony układ wiązań podwójnych WWA rozciągający się na całą cząsteczkę powoduje, że absorbują one dość intensywnie światło z obszaru bliskiego ultrafioletu, a te o dużej masie cząsteczkowej nawet światło widzialne.

Parabeny – estry alkilowe kwasu 4-hydroksybenzoesowego, są powszechnie stosowanymi od lat 30. ubiegłego wieku, konserwantami w produktach kosmetycznych, lekach, wyrobach spożywczych i produktach przemysłowych [45]. Szczególnie estry metylowy, etylowy, propylowy, n-butyłowy (rys. 3) i benzyłowy, różniące się rozpuszczalnością i aktywnością mikrobiologiczną należą do najczęściej stosowanych. Ocenia się, że średnie ich zużycie w Stanach Zjednoczonych wynosi około  $76 \text{ mg}$  na osobę w ciągu jednego dnia [46]. Powszechne ich stosowanie oraz nieefektywność klasycznych metod oczyszczania ścieków powoduje przedostawanie się parabenów do wód powierzchniowych, np. w niektórych okolicach w Wielkiej Brytanii ich stężenie w wodach wynosi około  $50 \text{ ng/dm}^3$  [28]. Powszechne ich użycie wynika z taniej produkcji i szerokiego spectrum działania przeciwko drożdżom, pleśniam i bakteriom oraz faktu, że przez długi okres czasu były uważane za nietoksyczne. Jednak szereg ostatnich badań wykazało aktywność estrogeną parabenów [47]. Zwłaszcza propyloparaben i butyloparaben zakłócają wydalenie testosteronu i funkcjonowanie układu rozrodczego u samców myszy i szczurów [48, 49]. Butyloparaben zawarty w kosmetykach do użytku zewnętrznego może być także wchłaniany do organizmu ludzkiego przez skórę [21], wprawdzie bez zauważalnego krótkookresowego (dwa tygodnie) wpływu na poziom hormonów płciowych i tarczycy.

4-*tert*-oktylofenol (rys. 3) należy również do związków zakłócających pracę gruczołów wydzielania wewnętrznego. Jest związkiem stosowanym do produkcji detergentów niejonowych, surowcem służącym do wytwarzania żywic fenolowo-formaldehydowych oraz jest stosowany do produkcji pestycydów [50]. Masowo produkowane detergenty niejonowe (np. Wlk. Brytania ok.  $19 \text{ tys. Mg}$  w 2006 roku [51]) oparte na etoksylovanym oktylofenolu, który podobnie jak etoksylowany nonylofenol, w naturalnym środowisku wodnym dość łatwo tracą łańcuch hydrofilowy, a pozostały alkilofenol, oprócz charakteru EDs, jest związkiem trwałym, trudno ulegającym biodegradacji i akumulującym się w środowisku [52]. Obecność 4-*tert*-oktylofenolu stwierdzono w ściekach ( $0,17 \div 9 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$ ) [53], a nawet w wodzie pitnej ( $0,06 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$ ) [54].



Rys. 3. Struktury chemiczne badanych ksenobiotyków

Związki chlorofenolowe, w tym 2-chlorofenol (rys. 3) znalazły się w sferze zainteresowań chemii środowiska ze względu na ostrą toksyczność oraz wysoką odporność na biodegradację, co powoduje ich akumulację w środowisku [55, 56]. Pentachlorofenol, 2,4-dichlorofenol stanowią związki zaliczane do grupy substancji hormonalnie aktywnych [12]. 2-chlorofenol stanowi głównie zanieczyszczenie pochodzące ze źródeł przemysłowych, gdzie jest on wykorzystywany do produkcji pestycydów, barwników i leków [57].

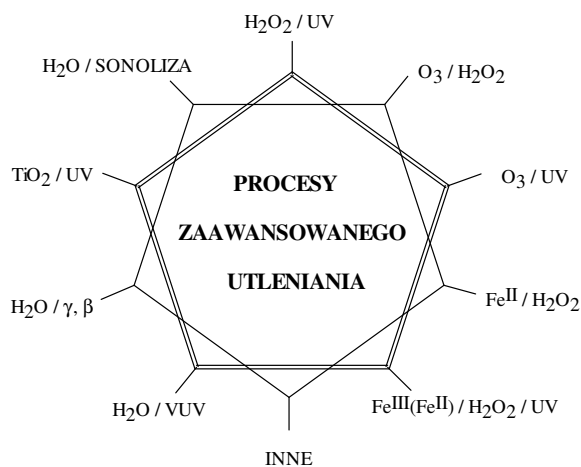
Szczególną grupę zanieczyszczeń środowiska wodnego stanowią związki sterydowe używane w rolnictwie – w hodowli zwierząt, w celu przyspieszenia przyrostu masy mięśniowej. Wprawdzie w krajach Unii Europejskiej ich stosowanie jest zabronione [58], jednak w innych krajach są one regularnie stosowane przy przemysłowej hodowli bydła mięsnego (USA, Kanada). Boldenon i trenbolon (rys. 3) są przedstawicielami syntetycznych sterydów anabolicznych o endokrynnym działaniu i poza rolnictwem są używane przez kulturystów, czy też są nielegalnie podawane koniom wyścigowym. Jak inne sterydy androgenne boldenon i trenbolon są zaliczane do związków o działaniu rakotwórczym [59]. Związki te wykazują większą stabilność w środowisku wodnym i są mniej podatne na biodegradację niż naturalne hormony. Skalę problemu obrazuje trenbolon, którego roczne zużycie w USA ocenia się na kilka ton [60], a jego czas życia w oborniku wynosi ponad 270 dni [24].

Wybrane do badań zanieczyszczenia powszechnie występują w środowisku wodnym ze względu na ich masowe stosowanie. Są one reprezentatywne dla wysoce toksycznych ksenobiotyków, szczególnie o działaniu endokrynnym. Wybrane EDs należą w większości do związków dość słabo lub w ogóle niezbadanych pod kątem przebiegu degradacji, zarówno przy zastosowaniu nowoczesnych technologii oczyszczania ścieków, jak również procesów przebiegających w przyrodzie, decydujących o ich losach.

### 3. FOTOCHEMICZNE METODY DEGRADACJI

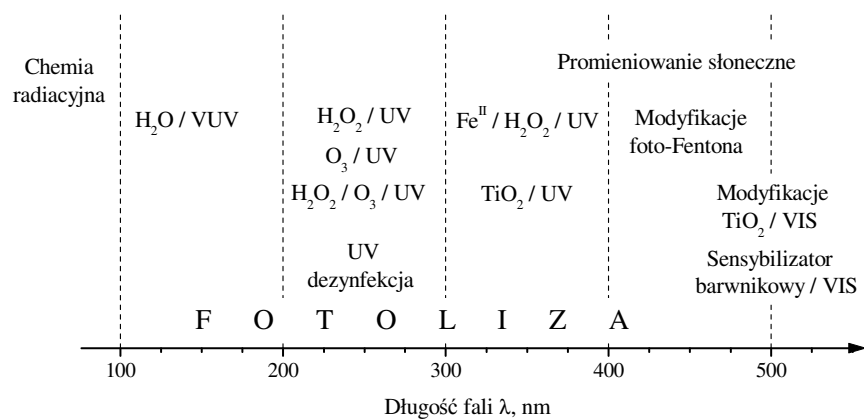
W procesach fotochemicznych promieniowanie UV lub światło (promieniowanie widzialne) stanowi selektywny reagent zdolny do zainicjowania, czy przebiegu reakcji chemicznych. Mówiąc o degradacji fotochemicznej związków organicznych, mamy na myśli zrywanie wiązań w cząsteczkach, pozwalające otrzymać prostsze związki, bądź też niszczenie struktur biologicznych np. w mikroorganizmach, prowadzące do dezynfekcji. W razie konieczności degradacja może być prowadzona aż do pełnej mineralizacji, z wydzieleniem ditlenku węgla, wody i kwasów mineralnych. Zastosowanie fotochemicznych metod degradacji do zanieczyszczonych wód, najczęściej w obecności dodatkowych utleniaczy lub katalizatorów, ma na celu detoksyfikację, oczyszczanie lub zapobieganie niepożądanym skutkom, jakie może spowodować to zanieczyszczenie. Większość stosowanych w tym celu metod zalicza się do zaawansowanych procesów utleniania (AOP), przebiegających przy ciśnieniu atmosferycznym i w temperaturach otoczenia, które wykorzystują głównie wysoką reaktywność i wysoki potencjał utleniający rodników hydroksylowych.

AOP są wykorzystywane w ochronie środowiska od ponad dwudziestu lat [61]. Obejmowały one pierwotnie wykorzystanie ozonu, nadtlenku wodoru i promieniowania UV w różnych kombinacjach. Z czasem, ilość metod klasyfikowanych do AOP znacznie wzrosła, obejmując procesy fotokatalityczne, procesy elektrochemiczne, działanie ultradźwięków (sonoliza), techniki plazmy niskotemperaturowej, napromieniowanie próżniowym UV (VUV) czy strumieniem elektronów oraz różnorodne ich kombinacje [62]. Najważniejsze metody AOP wykorzystywane w degradacji zanieczyszczeń przedstawia rysunek 4.



Rys. 4. Procesy utleniania zaliczane do AOP. Podwójny pięciokąt łączy procesy fotochemiczne

Wśród wyszczególnionych procesów utleniania, procesy fotochemiczne zajmują znaczące miejsce i są często wykorzystywane do usuwania ksenobiotyków ze środowiska wodnego [7, 8, 63]. Procesy fotochemicznego utleniania przebiegające w natlenionych roztworach wodnych na drodze bezpośredniego działania promieniowania UV (VIS) na degradowany związek lub na drodze pośredniej z udziałem sensybilizatora nie są zaliczane do AOP. Mimo, że często przebiegają one z udziałem organicznych rodników nadtlenkowych, rodnika anionu ponadtlenkowego czy molekularnego tlenu singletowego, uważanych za reaktywne cząsteczki tlenowe [64]. Aplikacja fotochemicznych procesów, oprócz efektywności, zależy też od kosztów, w których cena energii koniecznej do wytworzenia promieniowania o pożądanej długości fali niejednokrotnie odgrywa decydującą rolę. W metodach fotochemicznych, wykorzystujących substancje pomocnicze (utleniacze, katalizatory) zakres stosowanego promieniowania jest ściśle zdeterminowany, co schematycznie przedstawia rysunek 5. Obniżenie kosztów jest możliwe poprzez zastosowanie tańszego promieniowania, stąd badania nad nowymi sensybilizatorami i nad modyfikacjami np. katalizatora  $\text{TiO}_2$ , pozwalającymi wykorzystać najtańsze promieniowanie widzialne lub słoneczne.



Rys. 5. Zakresy promieniowania elektromagnetycznego wykorzystywane w procesach fotochemicznych

Łączne działanie ozonu i promieniowania UV na wodne roztwory zanieczyszczeń prowadzi do ich degradacji, szybciej i efektywniej, niż przy oddzielnym działaniu obydwu czynników. Spowodowane jest to przez reakcje z rodnikami hydroksylowymi powstającymi poprzez fotolizę ozonu w środowisku wodnym. Metoda ta była wykorzystana do degradacji związków o działaniu endokrynnym, takich jak WWA [65], estron (E1) [66],  $17\beta$ -estradiol (E2) i bisfenol A [67], przeciwutleniacz – butylowany hydroksyanizol [27] oraz nonylofenol i oktylofenol oraz ich pochodne etoksylowe [51]. Układ  $\text{O}_3/\text{UV}$  nie jest zbyt szeroko badany, bowiem przebieg samego ozonowania przy odpowiednim

pH środowiska reakcyjnego, prowadzi również do powstania rodników hydroksylowych. Zatem przyspieszenie procesu fotochemicznego przez zwiększenie stężenia rodników  $\cdot\text{OH}$ , często jest nieoptymalne. Przewaga łącznego działania ozonu i promieniowania UV uwidacznia się, gdy są osiągnięte inne korzyści, jak na przykład brak uciążliwego osadu przy utlenianiu pochodnych anizolu, który pojawia się w procesie samego ozonowania [27].

Procesy fotokatalizy z użyciem półprzewodników wykorzystują zjawisko zwane efektem fotoelektrycznym wewnętrznym. Polega ono na przeniesieniu elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa półprzewodnika w wyniku absorpcji fotonów o energii, co najmniej odpowiadającej różnicy energii między oboma pasmami (przerwy energetycznej). Efektem jest rozseparowanie ładunków: elektronu i luki pozostałej po elektronie, zwanej dziurą, zachowującej się jak elementarny ładunek dodatni. W odpowiednich warunkach, ograniczających rekombinację, część docierających do powierzchni elektronów może uczestniczyć w reakcjach redukcji, a dziury w reakcjach utleniania. W procesach degradacji zanieczyszczeń w roztworach wodnych najczęściej jest wykorzystywany ditlenek tytanu, półprzewodnik prawie idealnie nadający się na fotokatalizator. Jest nietoksyczny, nierozpuszczalny w wodzie, stabilny fotochemicznie oraz jest stosunkowo tani, a jego aktywność inicjuje promieniowanie należące do bliskiego UV (UVA,  $\lambda < 388 \text{ nm}$ ) [62]. Można zatem wykorzystywać w procesach fotokatalizy z  $\text{TiO}_2$  promieniowanie słoneczne. Najważniejsze reakcje prowadzące do wytworzenia reaktywnych form tlenu, obejmują utlenienie wody do rodników hydroksylowych i redukcję rozpuszczonego tlenu do rodniko-anionu ponadtlenkowego.

W układzie  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  poddawano degradacji wiele związków należących do grupy EDs: alkilofenole, bisfenol A, heksachlorobenzen, pestycydy, sterydy naturalne i syntetyczne – estron (E1),  $17\beta$ -estradiol (E2) i etynylestradiol (EE) [63]. Przedmiotem badań były także 2-chlorofenol i 2,4-dichlorofenol, [68], ftalany dibutyli [69] 4-*tert*-oktylofenol [70] i zaliczany do WWA dibenzotiofen [71].

Ilość publikowanych prac i prezentowane wyniki świadczą o dużym zainteresowaniu tą metodą i znacznych możliwościach jej wykorzystania w praktycznej realizacji oczyszczania ścieków [72]. Najistotniejszymi kierunkami badań, ze znacznymi już osiągnięciami są: realizacja procesu fotokatalizy z immobilizowanym  $\text{TiO}_2$ , jak na przykład w reaktorze membranowym wykorzystanym do degradacji farmaceutyków i związków EDs [73]. Drugi kierunek to badania nad modyfikacją katalizatora, mające na celu możliwość jego aktywacji przez promieniowanie widzialne, jak np. wprowadzanie do struktury  $\text{TiO}_2$  atomów boru [74].

Prowadzenie degradacji związków organicznych za pomocą soli żelaza(II) i nadtlenu wodoru w polu promieniowania UV, można traktować jako ulepszenie klasycznej reakcji odkrytej przez Fentona [75]. W procesie Fentona obok rodników hydroksylowych, powstających w wyniku reakcji utlenienia jonów żelaza(II) nadtlenkiem wodoru, tworzą się jony żelaza(III). W praktycznej reali-

zacji procesu, po całkowitym zużyciu jonów żelaza(II) proces ulega zahamowaniu. Biorąc pod uwagę reakcje regeneracji  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , są zbyt wolne i wymagają większych ilości nadtlenu wodoru, a to ostatnie nie jest korzystne dla degradacji zanieczyszczeń. Metoda foto-Fentona umożliwia redukcję hydroksykompleksów  $\text{Fe}^{\text{III}}$  do żelaza(II), a dodatkowo w reakcji powstają też rodniki  $\cdot\text{OH}$  [76]. Wprowadzenie do układu jonów karboksylowych (np. szczawianów [77]) umożliwia także przebieg procesu foto-Fentona w zakresie promieniowania widzialnego. Znaczną niedogodnością metod związanych z reakcją w układzie jony żelaza – nadtlenek wodoru jest konieczność prowadzenia procesu przy niskim pH, aby zapobiec wytrącaniu się  $\text{Fe}^{\text{III}}$  w postaci wodorotlenku, co przy procesie fotochemicznym pogarsza także warunki penetracji promieniowania.

Przy zastosowaniu metody foto-Fentona prowadzono badania nad rozkładem 4-oktylofenolu, sterydów, bisfenolu A [78, 79, 80, 81] parabenów [82]. Bisfenol A poddano też degradacji metodą foto-Fentona z użyciem promieniowania słonecznego i działania ultradźwięków, obserwując synergizm połączonych metod [83]. Reakcje foto-Fentona przebiegają także w naturalnych wodach powierzchniowych, szczególnie w wodach śródlądowych w zakresie pH 3÷8 [84]. Kluczową rolę w powstawaniu koniecznych do przebiegu reakcji Fentona, nadtlenu wodoru oraz rozpuszczonych jonów żelaza(II) odgrywa materia organiczna (związki humusowe), która jest także głównym reagentem dla powstałych rodników hydroksylowych. Natomiast rola materii organicznej przy degradacji zanieczyszczeń metodą Fentona w wodach naturalnych jest wciąż nierozstrzygnięta – dla jednych zanieczyszczeń związki humusowe poprawiają efektywność degradacji, dla innych przeciwnie [85].

Pozostałe z wymienionych, trzy metody fotochemiczne degradacji: bezpośrednie działanie promieniowaniem UV, proces  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  i sensybilizowane utlenianie zostaną omówione oddzielnie. Zostały one wybrane, gdyż w przeprowadzonych przeze mnie badaniach były one najszerzej wykorzystywane. Badania wpływu promieniowania UV na ksenobiotyki, szczególnie emitowanego przez niskociśnieniowe lampy rtęciowe (254 nm), stanowiły bazę badań nad degradacją w układzie  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , a także pozwalały określić skuteczność tego promieniowania, często stosowanego w procesach uzdatniania wody do rozkładu zanieczyszczeń. Umożliwiał on też ocenę skuteczności degradacji zanieczyszczenia na drodze reakcji z rodnikami  $\cdot\text{OH}$  do celów porównawczych z takimi procesami, jak sensybilizowane utlenianie czy ozonowanie. Dziś, z perspektywy czasu, ten wybór można wyjaśnić szczególnym zainteresowaniem procesami fotosensybilizowanego utleniania. A celem badań degradacji ksenobiotyków z wykorzystaniem pozostałych metod, było lepsze poznanie tego zasadniczego procesu. Fotosensybilizacja w napowietrzonych roztworach wodnych umożliwia generowanie reaktywnych form tlenu istotnych w degradacji, takich jak: molekularny tlen singletowy, rodniko-anion ponadtlenkowy, a także rodniki hydroksylowe czy rodniki organiczne. Reagenty te, w sposób bardziej wybiórczy, powstają w czasie napromieniowania UV roztworów za-

wierających związki organiczne, na przykład niektóre WWA są zdolne do generowania molekularnego tlenu singletowego. Metoda nadtlenu wodoru – promieniowanie UV jest przede wszystkim źródłem rodników hydroksylowych, jednak ich reakcje ze związkami zanieczyszczającymi mogą prowadzić do wytworzenia innych reaktywnych cząsteczek tlenowych. Powstawanie tych cząsteczek przebiega także w naturalnych wodach powierzchniowych penetrowanych przez promieniowanie słoneczne, głównie za sprawą obecności rozpuszczonej materii organicznej o własnościach sensybilizujących. Również proces Fentona i foto-Fentona w wodach naturalnych przebiega dzięki aktywizującemu działaniu naturalnych sensybilizatorów (generowanie  $H_2O_2$ ).

Procesy fotochemicznej degradacji zachodzą w naturalnych wodach powierzchniowych łącznie z procesami biologicznymi i, wzajemnie się uzupełniając, prowadzą do skutecznej eliminacji zanieczyszczeń ze środowiska wodnego. Ale dzieje się tak, do pewnego poziomu stężeń, powyżej którego „symbioza” biologiczno-fotochemiczna ulega załamaniu. Badania w tej dziedzinie pozwalają na określenie przydatności procesów fotochemicznych w praktyce oraz na lepsze zrozumienie naturalnych procesów zachodzących w ekosferze ziemskiej.

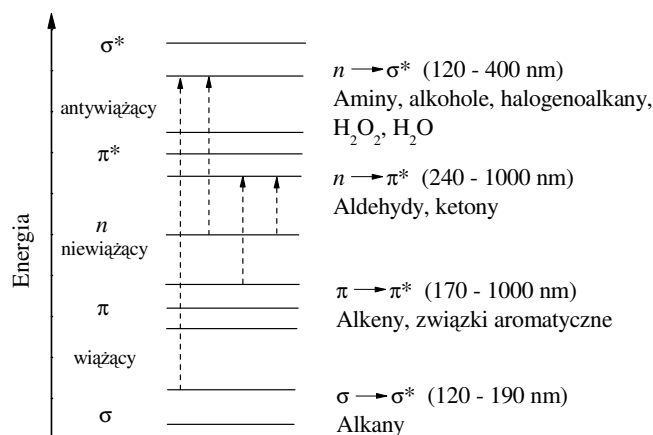
### 3.1. Działanie promieniowania UV

Działanie promieniowania UV na roztwory wodne zawierające zanieczyszczenia, rozpuszczony tlen, prowadzi do degradacji zanieczyszczeń w drodze reakcji inicjowanych bezpośrednią absorpcją promieniowania elektromagnetycznego przez degradowany obiekt. Powstająca cząsteczka w stanie wzbudzonym, stanowi nowe indywiduum chemiczne, które charakteryzuje się zwiększoną reaktywnością i z tego względu ulega różnorodnym reakcjom chemicznym prowadzącym do jej przekształcenia lub rozkładu. Często w praktyce, do określenia reakcji zachodzących w wyniku absorpcji promieniowania UV, czy świetlnego używa się terminu fotoliza. Nie jest to zbyt poprawne, bowiem absorpcja promieniowania nie zawsze prowadzi do rozpadu cząsteczki. Niejednokrotnie wnioski z ogólnych obserwacji procesu degradacji upoważniają do użycia słowa fotoliza, lecz głębsza analiza mechanizmu reakcji wskazuje, że zachodzący rozpad jest wynikiem reakcji wtórnych.

Działanie promieniowania elektromagnetycznego na cząsteczki może spowodować zajście w nich zmian jedynie wówczas, kiedy cząsteczka zaabsorbuje padające promieniowanie. Jest to treść prawa Grotthusa-Drapera [86, 87]. Dotyczy to również reakcji fotochemicznych. Jednak do zajścia reakcji fotochemicznej niezbędna jest zmiana energii elektronowej cząsteczki i jej odpowiednia konfiguracja elektronowa.

Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego o określonej energii powoduje zmiany położenia elektronów walencyjnych znajdujących się na orbitalach wiążących  $\sigma$ ,  $\pi$  oraz elektronów niewiążących typu  $n$ , które występują w cząsteczkach węglowodorów zawierających heteroatomy, np.: tlen, azot, chlorowec (rys. 6). W wyniku absorpcji fotonu, zależnie od jego energii, nastę-

puje przemieszczenie elektronów z tych orbitali na orbitale antywiążące  $\sigma^*$  i  $\pi^*$ . Kwanty promieniowania o energii odpowiadającej falam o długości większej niż 200 nm są zdolne do wywołania przejść elektronowych  $\pi \rightarrow \pi^*$  i  $n \rightarrow \pi^*$  oraz rzadziej  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . W kolejnych etapach, bardzo szybkich procesów, może dojść do powrotu cząsteczki do stanu podstawowego, poprzez relaksację wibracyjną lub fluorescencję.



Rys. 6. Schemat przejść elektronowych w cząsteczkach organicznych pomiędzy orbitalami molekularnymi w wyniku absorpcji promieniowania

Dla większości cząsteczek stan podstawowy jest stanem singletowym, kiedy to wszystkie elektrony w cząsteczce są sparowane (wypadkowa liczba spinowa wynosi 0). Wzbudzona cząsteczka oprócz możliwości powrotu do stanu wyjściowego może też zmienić swą konfigurację elektronową, przechodząc do stanu trypletowego (wypadkowa liczba spinowa równa 1). Z tego stanu cząsteczka może także powrócić do stanu podstawowego przez relaksację lub fosforescencję. Przejścia wzbudzonych cząsteczek ze zmianą konfiguracji elektronowej należą do przejść wzbronionych, dlatego cząsteczki w tych stanach wzbudzonych charakteryzują się stosunkowo długim czasem życia. Większość wzbudzonych cząsteczek organicznych ulega reakcji po osiągnięciu stanu trypletowego. Z przejściem cząsteczki do stanu trypletowego konkurują procesy fotofizyczne prowadzące do powrotu cząsteczki do stanu podstawowego. Zatem zajście reakcji chemicznej wymaga absorpcji promieniowania o dostatecznej energii i odpowiedniej wydajności, z jaką osiągniany jest stan trypletowy.

Pierwotne reakcje chemiczne, jakim ulegają wzbudzone cząsteczki, polegają na przeniesieniu elektronu, energii i niekiedy protonu. Reakcje te mogą być jednocząsteczkowe i prowadzą wówczas w efekcie do izomeryzacji czy dysocjacji. Dwucząsteczkowe, z kolei powodują powstanie rodniko-jonów czy też ekscypleksów i ekscymerów. Wzbudzone cząsteczki mogą też wstępować w klasyczne reakcje jak, redukcja, utlenienie, addycja i substytucja. Fotoliza

zanieczyszczeń organicznych w środowisku wodnym w obecności tlenu prowadzi do wielu różnorodnych reakcji, biegnących równolegle i następnie, co powoduje powstawanie dużej ilości różnorodnych produktów. Dlatego też badania degradacji związków organicznych w naturalnych matrycach wodnych są skomplikowane i praktycznie uniemożliwiają prowadzenie dokładniejszych badań kinetycznych. Stąd też, w procesach fotochemicznych często zmiany stężeń reagentów w czasie opisywane są za pomocą reakcji pseudopierwszorzędowych.

Do wyznaczania wydajności kwantowych procesu fotolizy w układach modelowych, wykorzystuje się najczęściej równanie powstałe z połączenia prawa Starka-Einsteina i Lamberta-Beera [88], które wiąże szybkość reakcji  $r$  z wydajnością kwantową  $\phi$  i strumieniem padających fotonów  $E_0$  oraz stężeniem substratu  $C$  ( $b$  – grubość warstwy absorbującej,  $\epsilon$  – molowy współczynnik absorpcji):

$$r = -\frac{dC}{dt} = \phi E_0 (1 - 10^{-b\epsilon C}) \quad (1)$$

Badania nad działaniem promieniowania UV na zanieczyszczone wody mają głównie na celu określenie, czy poznanie losów ksenobiotyków przy stosowaniu fotochemicznych technologii uzdatniania wody, lub też w czasie ekspozycji takich wód na promieniowanie słoneczne.

Ostatnie badania nad degradacją WWA pod działaniem promieniowania słonecznego w wodach z dodatkiem kwasów fulwowych wskazują, że degradacja WWA (8 związków) poza szlakiem inicjowanym przez ich bezpośrednie wzbudzenie, może też przebiegać inną drogą. Mianowicie poprzez reakcje z wytworzonymi fotochemicznie z kwasów fulwowych reaktywnymi cząsteczkami tlenowymi [89]. Taki przebieg degradacji kwalifikuje ją do zaliczenia do procesów sensybilizowanego utleniania. Obecność kwasów fulwowych w odpowiednich stężeniach wpływa na przebieg degradacji, bowiem współzawodniczą one w konsumpcji fotonów z WWA, zwłaszcza z tymi o dużej masie cząsteczkowej, absorbującymi intensywniej w zakresie widzialnym [89]. Podobnie, dla innego zestawu WWA (fluoren, dibenzotiofen i dibenzofuran), zauważono wzrost szybkości fotolizy w wodach naturalnych, inicjowanej promieniowaniem o długości fali 254 nm (lampy Hg niskociśnieniowej), jak również promieniowaniem z zakresu 200÷400 nm (lampy średniociśnieniowej) [90]. Spośród trzech badanych WWA, jedynie w przypadku fluorenu szybkość degradacji nie zależała od odczynu roztworu reakcyjnego w zakresie pH 4÷10. Wyznaczona wartość wydajności kwantowej zaniku fluorenu wynosiła  $3,8 \times 10^{-3}$  [91]. W badaniach degradacji pirenu, fenantrenu i naftalenu pod działaniem symulowanego promieniowania słonecznego w wodach powierzchniowych zawierających jony żelaza(II/III) i azotanowe(V), stwierdzono udział rodników hydroksylowych w reakcjach rozkładu [92]. Analizy wskazały, że źródłem rodników  $\cdot\text{OH}$  jest fotoliza jonów  $\text{NO}_3^-$ , a jednocześnie wykluczono przebieg reakcji Fentona.

Zatem WWA rozkładały się w wyniku bezpośredniego działania promieniowania jak i na drodze rodnikowej. Obecność rozpuszczonej materii organicznej pochłaniała część promieniowania, ograniczając fotolizę WWA, a jednocześnie konsumowała część wytworzonych reaktywnych form tlenu. Badania autora niniejszego opracowania nad degradacją benzo[a]pirenu, chryzenu i fluorenu pod wpływem promieniowania UV przedstawiono w pracy [93] (patrz rozdział 4.1).

Różnice w reaktywności WWA w wyniku działania promieniowania UV/VIS wynikają nie tylko z różnej zdolności do absorpcji tego promieniowania przez poszczególnych ich przedstawicieli, ale również z odmiennych własności stanów wzbudzonych. W serii prac Fasnacht i Blough [94, 95, 96] badali początkową fazę mechanizmu fotodegradacji WWA w wodnych roztworach przy zmiennej zawartości tlenu i wykazali, że reaktywność jest zależna od czasu życia WWA we wzbudzonym stanie singletowym i ich reaktywności z tlenem. Dla WWA o długim czasie życia stanu singletowego (np. piren) przeniesienie elektronu zachodzi z wytworzeniem karbokationu; a dla WWA o krótkim czasie życia stanu singletowego, a więc szybkim przejściu w stan trypletowy (np. antracen), tworzy się kompleks zderzeniowy z tlenem, z którego może powstać też karbokation WWA, ale również rodniko-anion nadadtlenkowy i molekularny tlen singletowy. Autorzy podają też wartości wydajności kwantowych zaniku dla dwunastu WWA pod działaniem promieniowania lampy ksenonowej [96].

Degradacja 2-chlorofenolu w roztworach wodnych pod działaniem promieniowania UV została ustalona dość dawno przez Boule i in. [97]. Wydajności kwantowe dla 2CP wynoszą 0,03, a dla jego anionu 0,2 ( $pK_a = 8,5$ ). Głównym produktem jest kwas cyklopentadienylokarboksylowy, powstający przez karben w środowisku obojętnym i alkalicznym, a więc dominuje przy fotolizie anionu 2-chlorofenolanowego, a w środowisku kwaśnym dodatkowo pirokatechina. Ostatnie dane wskazują na możliwość tworzenia się fenolu z niezdisocjowanego 2CP, a wyznaczona wartość stałej dysocjacji wzbudzonego stanu singletowego, wynosząca 2,6, tłumaczy niewielki udział pirokatechiny w powstających produktach dla reakcji biegnących w roztworach obojętnych [98].

Badania degradacji 2-chlorofenolu przy użyciu lampy ekscymerowej emitującej promieniowanie o długości fali 283 nm, nie wykazały obecności wśród produktów degradacji kwasu cyklopentadienylokarboksylowego. Stwierdzono natomiast przy małych stopniach przereagowania 2-chlorofenolu obecność pirokatechiny i 2-chlorohydrochinonu, a przy konwersji 90% zidentyfikowano fenol, pirokatechinę, 4-chlororezocynol, jak również alkohol benzyłowy, 2-feno-ksyetanol i kwas ftalowy [99]. Odmienny zestaw produktów rozkładu 2CP mógł być spowodowany znaczną mocą stosowanego źródła promieniowania.

Badania nad eliminacją sterydów wykonane były dla naturalnych i syntetycznych estrogenów: estronu (E1),  $17\beta$ -estradiolu (E2), estriolu (E3) i  $17\alpha$ -etynyloestradiolu (EE2). Zastosowanie promieniowania rtęciowej lampy niskociśnieniowej wykazały małą efektywność tej metody – wydajności kwantowe zaniku były rzędu  $10^{-2}$  [79, 100]. Przebieg degradacji w wodach naturalnych ulegał

intensyfikacji, a osiągnięte wydajności degradacji były wyższe przy zastosowaniu średnociśnieniowej lampy rtęciowej, niż przy promieniowaniu 254 nm, co wytłumaczono szerszym spektrum promieniowania działającego na degradowane obiekty [79, 100, 101].

Badania degradacji sterydów anabolicznych przeprowadził też autor niniejszej pracy [102] (patrz rozdział 4.3).

Fotodegradacja 4-*tert*-oktylofenolu (OP) w roztworach o pH 6, pod działaniem promieniowania UV o długości fali 254 nm przebiega z niewielką wydajnością sięgającą 0,06 [103]. W roztworach pozbawionych tlenu wydajność zaniku OP spada dziesięciokrotnie. Przedstawiony mechanizm fotolizy polega na wybiciu elektronu i odszczepieniu protonu ze wzbudzonego do stanu singletowego OP z utworzeniem rodnika fenoksyłowego. Elektron z kolei reaguje z tlenem dając rodniko-anion ponadtlenkowy. Dalsze reakcje rodników fenoksyłowego i ponadtlenkowego prowadzą do powstania 4-*tert*-oktylopirokatechiny i prawdopodobnie hydroksy-alkilowej pochodnej benzochinonu, dimerów OP i pochodnych eteru difenyłowego [103].

Badania nad degradacją OP były prowadzone też przez autora niniejszej pracy i przedstawione łącznie z badaniami nad degradacją *n*-butyloparabenu w pracach [104, 105] (patrz rozdział 4.2).

Fotodegradacja nonylofenolu i jego pochodnych etoksyłowych przy zastosowaniu wysokociśnieniowej lampy rtęciowej jest mało efektywna i prowadzi głównie do fragmentacji łańcucha etoksyłowego lub jego oderwania. Obecność kwasów humusowych hamuje przebieg fotolizy [106].

Badania degradacji sześciu pestycydów chloroorganicznych w wodzie laboratoryjnej, powierzchniowej i gruntowej za pomocą rtęciowych lamp niskociśnieniowych wykazały znaczącą efektywność procesu (oprócz herbicydu izoproturonu), prawie niezależną od rodzaju wody. Stwierdzono również praktycznie niewielki wpływ na degradację wybranych pestycydów dodatku nadtlenu wodoru, czy obecności  $\text{TiO}_2$  [107]. Ocenę efektywności badanych procesów dokonano w oparciu o zmiany stężeń zależnie od energii padającej na badany roztwór (zależność od dawki promieniowania – fluencji). Oparta na fluencji ocena rezultatów badań reakcji fotochemicznych, również jej kinetyki, pozwala porównywać wyniki wykonane w różnych układach laboratoryjnych, a jednocześnie umożliwia ocenę wydatku energetycznego koniecznego do osiągnięcia określonej konwersji [108]. Przedstawione wyniki badań przez Sanches i in. [107] pokazują fotolizę jako efektywny proces ze względu na stosowanie skolimowanej wiązki światła o znacznej fluencji ( $1500 \text{ mJ/cm}^2$ ). Wyznaczone wydajności kwantowe zaniku poszczególnych pestycydów są na ogół niskie i wskazują raczej na słabą skuteczność fotolizy ( $\phi = 0,002 \div 0,056$  i dla alachloru 0,21) [107].

Degradacja parationu – insektycydu fosforoorganicznego, za pomocą promieniowania rtęciowych lamp nisko- i średnociśnieniowych przebiegała mało efektywnie z wydajnością rzędu  $6 \times 10^{-4}$  [109]. Podobnie, mało skuteczna była

fotodegradacja promieniowaniem o długości fali 254 nm, innego insektycydu –  $\gamma$ -heksachlorocykloheksanu ( $\gamma$ -HCH, lindan) [14].

Fotoliza bisfenolu A promieniowaniem UV (254 nm) nie prowadzi do szybkiego rozpadu tego związku [110]. Porównanie skuteczności działania rtęciowej lampy nisko- i średniociśnieniowej na eliminację bisfenolu A, wskazuje, że lepsze rezultaty daje lampa średniociśnieniowa, a jednocześnie jej promieniowanie w większym stopniu redukuje aktywność estrogeną badanych rozтворów [111].

Polibromowane etery difenyłowe ulegają degradacji pod działaniem światła słonecznego, odszczepiając kolejne atomy bromu, z wydajnością kwantową rzędu 0,16÷0,28 [112]. Pochodne hydroksylowe bromowanych difenyli pod działaniem promieniowania UV o fali dłuższej niż 310 nm szybciej ulegają degradacji, niż ich bromowane odpowiedniki bez grupy –OH. W środowisku alkalicznym rozkład przebiega nieznacznie szybciej niż przy pH 7. Fototransformacja tej grupy związków EDs prowadzi do groźnych produktów, wśród których stwierdzono obecność bromowanych dioksyn [113]. Interesujący jest fakt, że w Bałtyku czas półtrwania bromowanych difenyli jest pięciokrotnie dłuższy niż w wodach Atlantyku, co może w pewnym stopniu wynikać z różnej ekspozycji na promieniowanie słoneczne obydwu akwenów [112].

Dwa związki o działaniu endokrynnym triklosan (5-chloro-2-(2,4-dichlorofenoksy)fenol) i butylowany hydroksyanizol, stosowane jako środki bakteriobójcze i przeciwutleniające do kosmetyków i żywności poddano działaniu promieniowania o długości fali 254 nm [27, 114]. Anizol wolno ulegał fotodegradacji i jego całkowity zanik wymagał 150 minut, a dla porównania w procesie  $O_3/UV$  trwał on 20 minut. Przy wysokim pH roztworów reakcyjnych, zaobserwowano wzrost szybkości degradacji przypisany fotohydrolizie. W pierwszym etapie degradacji, w wyniku przeniesienia wodoru tworzyły się rodniki, których rekombinacja prowadziła do powstania dimerów [27]. Badania fotodegradacji triklosanu metodą fotolizy błyskowej wskazały na inhibujący wpływ zawartości tlenu. Zaobserwowano też wzrost wydajności kwantowej zaniku triklosanu ze wzrostem pH roztworu reakcyjnego (pH obojętne, roztwór napowietrzony,  $\phi = 0,38$  dla  $\lambda = 254$  nm) [114].

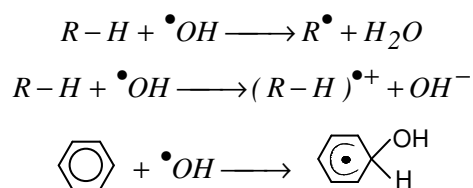
Badania fotolizy związków metylocyny ( $CH_3SnCl_3 - (CH_3)_3SnCl$ ), wskazały na możliwość ich degradacji pod działaniem promieniowania UV o długości fali 254 nm i wykazały dużą zależność degradacji od pH środowiska, gdzie zachodzi hydroliza związków chlorowych cyny oraz wykazały inhibujący wpływ kwasów humusowych i zasolenia środowiska [115].

Fototransformacja związków endokrynnych jest na ogół mało efektywna, na co wskazują niewielkie wartości wydajności kwantowych zaniku i/lub niskie wartości molowych współczynników absorpcji. Odmienną ocenę procesów degradacji inicjowanych promieniowaniem UV uzyskuje się przez porównanie dawki energii potrzebnej do uzyskania określonego efektu. Przy porównywaniu różnych procesów degradacji, w oparciu o wydatkowaną energię, może się okazać, że bezpośrednie działanie promieniowania może być nawet korzystnym

ekonomicznie procesem degradacji. Często na przebieg transformacji wpływa obecność tlenu oraz odczyn roztworu, co jest związane z dysocjacją badanego związku. W większości przypadków (oprócz sterydów) degradacja w obecności naturalnej materii organicznej była mniej efektywna, co wskazuje na konkurencyjną absorpcję promieniowania przez materię organiczną, a w przypadku sterydów na inicjowanie degradacji poprzez generowane dodatkowo cząsteczki o charakterze utleniaczy.

### 3.2. Degradacja w układzie nadtlenek wodoru–promieniowanie UV

Utlenianie za pomocą rodników hydroksylowych może być realizowane kilkoma metodami. Za „czystą” metodę generacji rodników hydroksylowych uważany jest proces fotolizy nadtlenu wodoru. Rodniki hydroksylowe stanowią skuteczny i nieselektywny czynnik utleniający; uczestniczą w reakcjach tworzenia rodników organicznych poprzez oderwanie elektronu lub atomu wodoru oraz addycji do wiązań nienasyconych, co ilustruje schemat na rysunku 7.



Rys. 7. Schemat reakcji ilustrujących pierwotne reakcje rodnika hydroksylowego ze związkami organicznymi

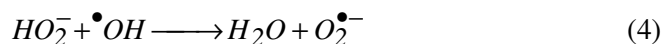
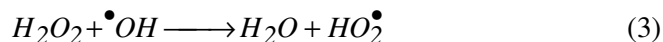
Powstające rodniki organiczne ulegają szybkiej reakcji z tlenem, tworząc organiczny rodnik nadtlenkowy, który inicjuje sekwencję dalszych reakcji utleniania.

Powszechnie akceptowany mechanizm fotolizy  $H_2O_2$  to homoliza wiązania tlen-tlen z utworzeniem dwóch rodników hydroksylowych.



Wydajność kwantowa tworzenia rodników hydroksylowych w reakcji fotolizy  $H_2O_2$  jest bliska jedności: 1 [116], 0,98 [117] i jest ona stała w całym zakresie absorpcji promieniowania przez  $H_2O_2$  [118]. Nadtlenek wodoru słabo absorbuje promieniowanie ultrafioletowe w zakresie od dalekiego ultrafioletu do blisko 400 nm. W procesach degradacji zanieczyszczeń organicznych w układzie  $H_2O_2/UV$  najczęściej stosowanym źródłem światła jest niskociśnieniowa lampa rtęciowa, emitująca głównie promieniowanie o długości fali 254 nm. Wartości molowego współczynnika absorpcji nadtlenu wodoru dla tej długości fali zostały wyznaczone przez wielu autorów i jego wartość waha się od  $18,4 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$  [116] do  $19,6 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$  [119]. Nadtlenek wodoru jest słabym kwasem i ulega dysocjacji ze stałą równą  $2 \times 10^{-12} \div 2,5 \times 10^{-12}$  ( $pK_a = 11,7 \div 11,6$ ) [61,120]. W środowisku alkalicznym obserwowany jest wzrost szybkości foto-

lizy nadtlenu wodoru, który może być przypisany zwiększonej ilości absorbowanych fotonów, bowiem wartość molowego współczynnika absorpcji anionu dla fali o długości 254 nm wynosi  $240 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$  [121]. Fotoliza anionu wodoronadtlenkowego daje rodnik hydroksylowy i rodniko-anion ponadtlenkowy, lecz reagują one ze sobą bardzo szybko ( $2 \times 10^{10} \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$ , [122]). Zatem bardziej prawdopodobne wydaje się, że wzrost szybkości fotolizy nadtlenu wodoru dla  $\text{pH} \geq 10$  wynika ze zwiększonej konsumpcji  $\text{H}_2\text{O}_2$  w innych reakcjach.



Stała szybkości reakcji rodnika hydroksylowego z anionem  $\text{HO}_2^-$  (4) przyjmuje wartość 300 razy większą, niż z cząsteczką nadtlenu wodoru (3) [123]. Ponadto możliwa jest też reakcja dysmutacji nadtlenu wodoru prowadząca do spadku jego stężenia [124]. Tak więc w środowisku alkalicznym natężenie światła absorbowanego przez nadtlenek wodoru ( $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{HO}_2^-$ ) wzrasta i jednocześnie wzrasta szybkość ich zaniku, co w sumie powoduje zachowanie stałej wartości całkowitej wydajności kwantowej zaniku  $\text{H}_2\text{O}_2$  [120].

W procesach degradacji zanieczyszczeń organicznych konkurencyjność reakcji rodników  $\bullet\text{OH}$  z nadtlakiem wodoru i jego anionem widoczna jest poprzez zmniejszenie szybkości degradacji związków organicznych. Wynika stąd konieczność ustalania optymalnego stężenia nadtlenu wodoru, w celu uzyskania największej szybkości degradacji.

Reakcje z udziałem rodników hydroksylowych przebiegają też w przyrodzie i mają swój udział w procesach samooczyszczania wód. Źródłem rodników hydroksylowych w wodach powierzchniowych mogą być procesy fotolizy azotanów (III) i (V) [125], fotoliza rozpuszczonej materii organicznej, a także redukcja nadtlenu wodoru metalami przejściowymi obecnymi w wodach (np. reakcja Fentona). Nadtlenek wodoru obecny w wodach jest głównie wytwarzany abiotycznie poprzez dysmutację rodniko-anionu ponadtlenkowego powstającego w reakcji tlenu ze wzbudzonymi fotochemicznie cząsteczkami materii organicznej [64].

Badania degradacji związków o działaniu endokrynnym przy łącznym działaniu promieniowania UV i  $\text{H}_2\text{O}_2$  są prowadzone w celu sprawdzenia skuteczności ich degradacji w fotochemicznych instalacjach uzdatniania wody po dodatku nadtlenu wodoru. Innym celem jest zbadanie przebiegu reakcji z rodnikami hydroksylowymi, które mogą też być generowane w inny sposób, na przykład w reakcji ozonowania w środowisku alkalicznym [51], czy przez fotolizę jonów azotanowych [126].

W badaniach degradacji w układzie  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  trzech przedstawicieli WWA: dibenzotiofenu, dibenzofuranu i fluorenu (FLU) stwierdzono inhibujący wpływ rozpuszczonej materii organicznej i jonów węglanowych na szybkość zaniku. Natomiast obecność jonów chlorkowych, siarczanowych(VI), azotano-

wych(V) oraz diwodorofosforanowych(V) i wodorofosforanowych(V) nie ma wpływu na przebieg degradacji [90]. Rozkład FLU najszybciej przebiegał przy pH 7, ze stałą szybkością reakcji z rodnikami hydroksylowymi wynoszącą  $1,4 \times 10^{10} \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$ . Zaobserwowano także wzrost toksyczności roztworów w początkowej fazie procesu, która następnie ze zwiększeniem dostarczonej energii spadała [91]. Wcześniejsze prace dotyczyły rozkładu acenaftenu, benzo[a]pirenu, chryzenu, fluorenu i fenantrenu i prezentowały badania wpływu parametrów reakcyjnych na przebieg reakcji oraz zawierały wyniki badań kinetycznych [127,128] (patrz rozdział 5.1).

Degradacja 2-chlorofenolu w układzie  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  była badana dość dawno [57]. Wyznaczone stałe szybkości reakcji 2-CP z rodnikami hydroksylowymi były wysokie, rzędu  $1,6\text{--}1,7 \times 10^{10} \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$  [129]. Wśród produktów degradacji przy 100-krotnym nadmiarze molowym nadtlenu wodoru, obecne były chlorodihydroksybenzeny i związki o charakterze kwasowym, które dla reakcji prowadzonych w środowisku alkalicznym przy dużym stopniu przereagowania, powodowały spadek pH nawet o dwie jednostki. Reakcja w środowisku alkalicznym przebiegała jednak znacznie wolniej, porównywalnie z reakcją inicjowaną samym promieniowaniem UV. Ocena mineralizacji 2CP wskazywała, że nawet przy całkowitym rozkładzie związku w pH alkalicznym, ilość obecnych w roztworze chlorków była na poziomie 60% natomiast w środowisku kwaśnym dochodziła do 40% [130].

Badania degradacji steroidów przeprowadzone przez Rosenfeldta i Lindena [79] dotyczyły rozkładu naturalnego  $17\beta$ -estradiolu (E2) oraz syntetycznego  $17\alpha$ -etynyloestradiolu (EE2). Wyznaczone stałe szybkości z rodnikami hydroksylowymi wynosiły  $1,41 \times 10^{10}$  dla E2 i  $1,02 \times 10^{10} \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$  dla EE2. Przebieg procesu w wodach powierzchniowych powodował spowolnienie procesu w wyniku zmiatania rodników hydroksylowych, głównie przez rozpuszczoną materię organiczną i jony węglanowe [79].

Badania degradacji steroidu anabolicznego trenbolonu przeprowadzone przez autora niniejszej pracy przedstawiono w [102] (patrz rozdział 5.3).

Degradacja 4-*tert*-oktylofenolu za pomocą łącznego działania nadtlenu wodoru i promieniowania UV jest efektywnym sposobem usuwania tego zanieczyszczenia z roztworów wodnych. Drugorzędowe stałe szybkości reakcji OP z rodnikami hydroksylowymi wyznaczone dwiema metodami: stanu stacjonarnego i metodą współzawodnictwa, dały bardzo zbliżone rezultaty – odpowiednio  $6,0 \times 10^9$  i  $6,4 \times 10^9 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$  [103]. Produktami reakcji, podobnie jak w procesie fotolizy, były 4-*tert*-oktylopirokatechina i przypuszczalnie 2-hydroksy-5-*tert*-oktylobenzochinon. Przebieg procesu w wodach naturalnych był wyraźnie wolniejszy, co przypisano obecności jonów węglanowych i rozpuszczonej materii organicznej, natomiast obecność chlorków, siarczanów(VI) i azotanów(V) nie wpływała na szybkość reakcji [103]. Degradacja OP w układzie  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  była także przedmiotem badań autora niniejszego opracowania, którą przedstawiono łącznie z badaniami nad rozkładem *n*-butyloparabenu w artykule [131] (patrz rozdział 5.2).

Pestycydy fosforoorganiczne i chloroorganiczne łatwo ulegają rozkładowi za pomocą promieniowania UV wspomaganego obecnością nadtlenu wodoru. Wpływ pH roztworu reakcyjnego oraz optymalnego stężenia nadtlenu wodoru są zależne od rodzaju pestycydu. Glifosat – herbicyd, najwolniej rozkłada się w roztworach kwasowych, a w zakresie pH obojętnego i zasadowego rozkład jest szybszy, a najkorzystniejsze stężenie nadtlenu wodoru wynosiło  $2\div 6$  mmol/dm<sup>3</sup>, co odpowiadało stosunkowi molowemu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/glifosat równemu  $7\div 19$  [15]. Natomiast optymalny stosunek molowy nadtlenu wodoru do pestycydu przy degradacji parationu wynosił  $300\div 400$  [109]. Stałe szybkości reakcji dwóch pestycydów (parationu i chlorpyrifosu) z rodnikami <sup>•</sup>OH wyznaczone w procesie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV były rzędu 10<sup>9</sup> dm<sup>3</sup>/mol·s. Stwierdzono, że dodatek węglanów hamuje przebieg reakcji, lecz powstające rodniko-aniony węglanowe powodują dalszą degradację pestycydów ze stałymi szybkości rzędu 10<sup>6</sup> dm<sup>3</sup>/mol·s [132]. Efektywność degradacji  $\gamma$ -heksachlorocykloheksanu zależała od pH roztworu reakcyjnego i ilości dodanego nadtlenu wodoru. Najefektywniej przebiegała w środowisku obojętnym, a przy wyższych pH nie obserwowano już wzrostu. Optymalne stężenie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> było niewiele niższe od 1 mmol/dm<sup>3</sup>. Obecność kwasów humusowych i fulwowych ograniczała szybkość degradacji [14]. Badania sześciu pestycydów, zarówno chloro- i fosforo-organicznymi potwierdziły dużą szybkość procesu i wyznaczone stałe szybkości reakcji z rodnikami hydroksylowymi były rzędu 10<sup>9</sup>÷10<sup>10</sup> dm<sup>3</sup>/mol·s [107]. Wpływ składników wody naturalnej był zróżnicowany, jednak nieznaczny. Porównanie stałych szybkości reakcji opartych na fluencji (zmiany stężeń zależne od dostarczonej energii) wskazało na niewielki wzrost efektywności degradacji prawie wszystkich badanych pestycydów w reakcjach H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV i TiO<sub>2</sub>/UV w stosunku do reakcji inicjowanych samym promieniowaniem UV [107].

Zastosowanie układu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV powoduje rozkład bisfenolu A, jak również redukuje jego aktywność estrogeną, co stwierdzono w badaniach toksyczności wobec japońskich rybek medaka, chociaż przy długotrwałej degradacji powstające produkty kwasowe są toksyczne dla embriionów rybek [111]. Degradacja samego bisfenolu A prowadzi do powstania fenolu, hydrochinonu i benzochinonu, a optymalny stosunek molowy nadtlenu wodoru do bisfenolu A wynosi jeden. Degradacja prowadzona w ściekach przebiega znacznie gorzej, niż w wodzie czystej [110]. Stwierdzono również brak wpływu zastosowania lamp niskociśnieniowych czy średniociśnieniowych na degradację bisfenolu A w układzie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV [111].

Łączne działanie promieniowania UV i nadtlenu wodoru okazało się też bardzo skuteczne w degradacji polibromowanych difenyłowych eterów i ich pochodnych hydroksylowych [113] oraz szeroko stosowanego dodatku do paliw płynnych: eteru metylo-*tert*-butylowego (MTBE) [119,133]. Degradacja MTBE w wodach gruntowych stanowi poważny problem, szczególnie w USA, gdzie związek ten o charakterze endokrynnym przedostawał się do wód gruntowych na skutek przecieków z podziemnych zbiorników paliw. Badania wykazały, że wstępne traktowanie zanieczyszczonych MTBE wód, polegające na

usuwaniu zmiataczy rodników hydroksylowych (metody jonowymienne i odwrócona osmoza itp.), pozwala znacznie zmniejszyć dawkę nadtlenu wodoru i moc stosowanych lamp, co ogranicza koszty metody  $H_2O_2/UV$  o blisko 30% [133].

Praktyczne wykorzystanie metody  $H_2O_2/UV$ , często jest związane z koniecznością porównania skuteczności tej metody z innymi np. z ozonowaniem, [134], które przebiegają w wodach naturalnych o zróżnicowanym składzie związków organicznych i nieorganicznych. Rozwiązaniem tego problemu może być koncepcja wskaźnika  $R_{OH,UV}$  zaproponowana przez Rosenfeldta i in. [134, 135], podobna do wcześniej przedstawionego przez von Guntena pomysłu parametru  $R_{ct}$  dla procesów ozonowania [136].  $R_{OH,UV}$  jest zdefiniowany jako stosunek całkowitego stężenia rodników hydroksylowych, uzyskanych po danym czasie napromieniowania do fluencji odpowiadającej temu czasowi, dla określonej matrycy wodnej. Wyznaczenie tego parametru polega na zbadaniu degradacji próbника – kwasu *p*-chlorobenzoesowego w roztworach o różnym stężeniu początkowym nadtlenu wodoru. Wybrany próbnik charakteryzuje się niską wydajnością kwantową zaniku pod działaniem rtęciowych lamp nisko- (0,013) i średniociśnieniowej (0,018) oraz wysoką reaktywnością wobec rodników  $\bullet OH$  ( $5 \times 10^9 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$ ) [135]. Wyznaczenie parametru  $R_{OH,UV}$  pozwala określić zdolność środowiska wodnego do zmiatania rodników hydroksylowych. Ma to również znaczenie w badaniach kinetycznych, zwłaszcza prowadzonych w wodach naturalnych. Umożliwia bowiem poprawne wyznaczenie udziału konsumpcji rodników  $\bullet OH$  przez naturalne składniki wody.

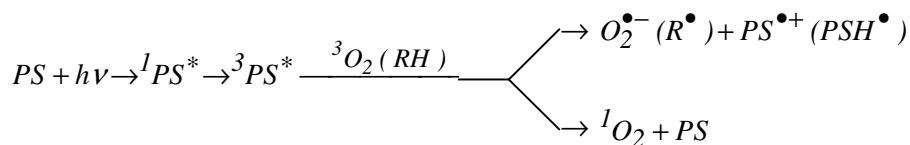
Rozkład zanieczyszczeń w układzie  $H_2O_2/UV$  jest procesem szybkim oraz efektywnym, co jest rezultatem wysokiej reaktywności generowanych w układzie rodników hydroksylowych, mimo że ich stężenie stacjonarne osiąga wartości rzędu  $10^{-11} \div 10^{-13} \text{ mol}/\text{dm}^3$ . Szereg badań było prowadzonych pod kątem sprawdzenia możliwości modyfikacji procesu fotochemicznej dezynfekcji wody przez dodatek nadtlenu wodoru, w celu usuwania ksenoestrogenów ze strumienia wody. Jednakże dla szeregu zanieczyszczeń sposób ten nie zapewniał skuteczności oczyszczania, głównie ze względu na niedostateczne ilości energii dostarczane do układu. Rzadko prowadzono też badania nad wyznaczeniem optymalnego stężenia dozowanego nadtlenu wodoru. Efektywność procesu  $H_2O_2/UV$  w wodach naturalnych jest zazwyczaj zmniejszona, co jest spowodowane znaczną absorpcją promieniowania przez rozpuszczoną materię organiczną. Koncepcja parametru  $R_{OH,UV}$  przy badaniach degradacji wydaje się dobrym rozwiązaniem, przydatnym do porównywania efektywności różnych procesów degradacji, jak również do zastosowania w badaniach kinetycznych.

### 3.3. Fotosensybilizowane utlenianie

Związki organiczne nie absorbujące promieniowania mogą ulegać degradacji fotochemicznej w procesie określanym sensybilizowanym utlenianiem. Jest to proces złożony, w którym wzbudzony sensybilizator, swego rodzaju kataliza-

tor, w wyniku absorpcji energii świetlnej inicjuje reakcje utleniania związków organicznych przez bezpośrednią reakcję lub poprzez reakcję z rozpuszczonym tlenem, w wyniku których generowane są reaktywne cząsteczki tlenowe (rys. 8).

Po absorpcji kwantu promieniowania sensybilizator  $PS$  przechodzi do wzbudzonego stanu singletowego, a następnie w drodze przejścia interkombinacyjnego osiąga wzbudzony stan trypletowy, który w większości przypadków inicjuje dalsze przemiany.



Rys. 8. Schemat ilustrujący fotoutlenianie typu I i II

Wydajność, z jaką stan ten powstaje, jest zależna od rodzaju sensybilizatora. Reakcje fotosensybilizowanego utleniania polegają w pierwszym przypadku na przeniesieniu elektronu od wzbudzonego, trypletowego, sensybilizatora do tlenu w stanie podstawowym i na dalszych reakcjach jonorodników. Możliwa jest też reakcja wzbudzonego sensybilizatora ze związkiem organicznym, powodująca oderwanie atomu wodoru, bądź bezpośrednie przeniesienie elektronu (nie pokazana na rys.8). Zredukowana forma sensybilizatora  $PS^{\bullet-}$  może także reagować z tlenem, dając rodniko-anion ponadtlenkowy. Protonowanie rodniko-anionu ponadtlenkowego ( $pK = 4,7$  [137]) wywołuje jego szybką dysmutację prowadzącą do wytworzenia nadtlenu wodoru. Powstawanie nadtlenu wodoru w bezpośrednich i pośrednich procesach fotochemicznych może prowadzić do powstania rodników hydroksylowych, które są bardzo silnym, nieselektywnym utleniaczem, odgrywającym dużą rolę w łańcuchowych procesach zaawansowanego utleniania. Opisane reakcje stanowią typ I mechanizmu fotosensybilizowanego utleniania.

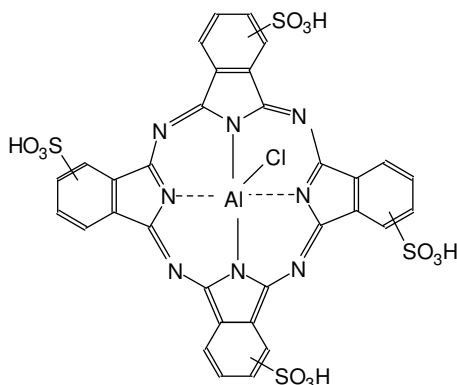
Typ II mechanizmu to proces przeniesienia energii od wzbudzonego sensybilizatora do tlenu. Stanem podstawowym cząsteczki tlenu jest stan trypletowy, w którym dwa elektrony są niesparowane. Przejęcie przez taką cząsteczkę tlenu, energii w ilości większej niż  $94,2 \text{ kJ/mol}$  [138], powoduje zmianę konfiguracji elektronowej (zmiana spinu jednego elektronu) i osiągnięcie stanu singletowego  ${}^1O_2$ .

Wzbudzona cząsteczka tlenu – tlen singletowy, może ulegać dezaktywacji w zderzeniach z cząsteczkami rozpuszczalnika, czy też w spotkaniach z innymi cząsteczkami, również reagenta, powracając do stanu podstawowego. Ale tlen singletowy może również wstępować w reakcje prowadzące do utlenienia substratu. Reakcje tlenu singletowego, są selektywne; mogą im ulegać alkeny, siarczki alifatyczne, związki aromatyczne, jak również fenole i aminy, dając jako pierwotne produkty dość nietrwałe endonadtlenki i wodoronadtlenki.

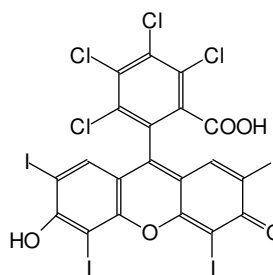
Przedstawione mechanizmy dotyczą tylko początkowych okresów reakcji, jednak z powyższego można wnioskować, iż nawet w pierwszej fazie fotoutle-

nianie może przebiegać równolegle według różnych mechanizmów, co świadczy o złożoności procesu i dużej różnorodności powstających produktów.

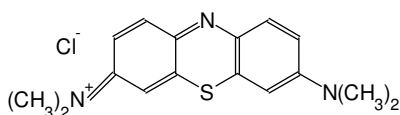
Sensybilizatorami w procesach utleniania, określanymi też mianem chromoforów lub barwników, mogą być związki, które spełniają szereg wymagań: 1) wydajność kwantowa przejścia interkombinacyjnego powinna być wysoka, 2) czas życia stanu trypletowego powinien być dostatecznie długi, 3) energia stanu trypletowego winna być wyższa, niż energia wzbudzenia tlenu, 4) fotosensybilizator powinien być obojętny wobec tlenu singletowego i substancji degradowanej. Do najbardziej znanych sensybilizatorów należą akrydyny, ksanteny (róż bengalski), triazyny (błękit metylenowy), ftalocyjaniny, jak również porfiryny [138, 139]. Struktury sensybilizatorów stosowanych w moich badaniach są przedstawione na rysunku 9.



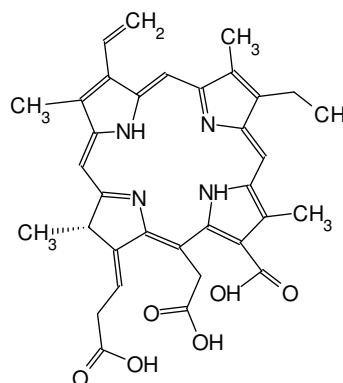
*chlerek tetrasulfonowanej ftalocyjaniny glinowej*



*róż bengalski*



*błękit metylenowy*



*chloryna e6*

Rys. 9. Struktury chemiczne stosowanych sensybilizatorów

Procesy fotosensybilizowanego utleniania mogą przebiegać w układach homo- i heterofazowych. Stosowanie rozpuszczalnych sensybilizatorów nie jest

najwygodniejsze, bowiem wiąże się z kłopotliwym ich wydzieleniem z roztworu po zakończeniu reakcji. Z kolei chromofory nierozpuszczalne w wodzie, stosowane w postaci zawiesin, wykazują słabą aktywność i często przy określonych stężeniach ulegają agregacji, co powoduje zmniejszenie ich aktywności [140]. Obniżenie wydajności tworzenia tlenu singletowego przez agregaty wielocząsteczkowe wynika z łatwości rozproszenia energii wzbudzenia na drodze relaksacji oscylacyjnej. Dużo wygodniejsze jest prowadzenie procesów sensybilizowanego fotoutleniania w układzie heterofazowym, w którym barwnik jest osadzony na nośniku. Łatwo jest go wydzielić z mieszaniny reakcyjnej np. przez filtrację [141] i przygotować do powtórnego użycia. Sensybilizatory można też immobilizować na ściankach reaktora bezpośrednio lub pośrednio poprzez dodatkową substancję wiążącą [142]. Osadzanie chromoforów pozwala też utrzymać ich monomolekularne rozproszenie [141]. Jednak proces chemicznego lub fizycznego wiązania sensybilizatora z nośnikiem prowadzi do częściowej utraty aktywności. Pierwszy, dostępny na rynku, immobilizowany sensybilizator, róż bengalski osadzony na polimerze Merrifield [143] wykazuje 100-krotny spadek wydajności tworzenia tlenu singletowego [144].

Klasyczne sensybilizatory, jak róż bengalski, błękit metylenowy, a także nowe związki, jak niektóre ftalocyjaniny i porfiryry, nie są związkami zbyt trwałymi, stabilnie generującymi tlen singletowy. W warunkach reakcyjnych ulegają one fotowycieleniu, czyli autodegradacji pod działaniem tlenu singletowego, czy też biorą udział w innych reakcjach. Zjawisko to ma również miejsce w przypadku immobilizowanych chromoforów. Niemniej wciąż poszukuje się nowych sensybilizatorów, trwalszych i skuteczniej generujących tlen singletowy. Ostatnie doniesienia literaturowe informują o badaniach różnych pochodnych ftalocyjaniny [145], na przykład tytanylo-ftalocyjaniny [146], czy też o wykorzystaniu koloidalnych agregatów fulerenu  $C_{60}$  do generowania  $^1O_2$  [147].

Poszukiwania nowych fotosensybilizatorów są związane z bardzo interesującymi możliwościami aplikacyjnymi [148]. Do najistotniejszych zaliczyłbym wykorzystanie sensybilizatorów w fotodynamicznej terapii nowotworów [149]. Z kolei, możliwości prowadzenia reakcji utleniania przy użyciu molekularnego tlenu singletowego [150], stwarza perspektywy zastosowania tej metody do produkcji związków organicznych, często unikalnych, co wydaje się bardzo istotne przy obecnym nacisku na rozwój, tzw. zielonej chemii [151].

Znane od dawna właściwości dezynfekujące tlenu singletowego (inaktywacja wirusów, destrukcja bakterii typu *Coli*) sprzyjają wykorzystaniu fotosensybilizowanego utleniania do dezynfekcji i detoksyfikacji ścieków, zwłaszcza, że możliwe jest wykorzystanie do tego celu promieniowania słonecznego [152]. Ostatnio przedstawiono wyniki prac nad dezynfekcją wody pitnej, z użyciem organicznych kompleksów rutenu jako sensybilizatora. Fotosensybilizator rutenu był immobilizowany w porowatej folii polimeru krzemoorganicznego [153]. Wykonane badania wykazały dużą skuteczność metody oraz trwałość fotosensybilizatora (trzy miesiące pracy). Zastosowanie promieniowania słonecznego obniża znacznie koszty eksploatacji, czyniąc metodę PS (fotosensybi-

lizator)/VIS konkurencyjną w porównaniu z metodą wykorzystującą układ  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  [153].

Procesy degradacji z udziałem naturalnych sensybilizatorów zachodzą też w warstwach powierzchniowych zbiorników wodnych, przyczyniając się do degradacji materiału organicznego. Przyjmuje się, że molekularny tlen singletowy w wodach powierzchniowych powstaje w wyniku reakcji tlenu ze wzbudzoną światłem rozpuszczoną materią organiczną. Tlenowi singletowemu towarzyszą też produkty fotochemicznego przeniesienia elektronu: rodniko-anion ponadtlenkowy i nadtlenek wodoru. Występowanie tych reaktywnych form tlenu zaobserwowano także w wodach morskich [64, 154]. Obecne w wodach powierzchniowych substancje o charakterze sensybilizatorów uczestniczą w reakcjach powstawania i rozkładu materii organicznej, i same jako część tej materii, ulegają tym przemianom. Zanieczyszczenia wprowadzone do środowiska, mogą także ulegać tym reakcjom degradacji. Wykorzystanie występujących w przyrodzie sensybilizatorów w badaniach nad degradacją naturalnego materiału organicznego, czy też typowo antropogenicznych zanieczyszczeń, stanowi obiekt interesujących prac [155, 156, 157]. Niewątpliwie przyczyniają się one do lepszego poznania procesów samooczyszczania wód, jak również stanowią inspirację do praktycznego wykorzystania tych procesów. Istotnym walorem metod fotosensybilizowanego utleniania jest nieograniczona dostępność koniecznych substratów: tlenu z powietrza i promieniowania widzialnego ze Słońca, oczywiście pod warunkiem zastosowania fotostabilnego sensybilizatora.

Badania degradacji pięciu związków należących do grupy WWA: acenaftenu, fluorenu, fenantrenu, fluorantenu i pirenu pod działaniem promieniowania lampy ksenonowej ( $\lambda > 290 \text{ nm}$ ) w obecności naturalnych sensybilizatorów, kwasów fulwowych przeprowadzili Xia i in. [89]. Rozkład związków przebiegał głównie z udziałem rodników hydroksylowych, która to reakcja miała od 33% do 69% udział w degradacji, zależnie od związku. Stwierdzono też przebieg reakcji z udziałem tlenu singletowego, sięgający kilkunastu procent, nie wyjaśniając jednak, czy źródłem  $^1\text{O}_2$  jest naświetlanie WWA czy kwasów fulwowych. W przebiegu reakcji zaobserwowano też wpływ stosowanego stężenia kwasów fulwowych, którego wzrost ograniczał przebieg degradacji, tym silniej im badany WWA miał większą masę cząsteczkową [89]. Należy zatem przypuszczać, że w procesie miała także swój udział fotodegradacja wywołana bezpośrednim napromieniowaniem WWA.

Degradacja  $17\beta$ -estradiolu (E2) przebiegała pod działaniem promieniowania widzialnego w obecności naturalnego sensybilizatora, ryboflawiny (witamina B2) [158]. Mechanizm destrukcji E2 był dość złożony, angażujący wzbudzone stany singletowy i trypletowy sensybilizatora oraz rodniko-anion ryboflawiny. W rezultacie generowany był rodniko-anion ponadtlenkowy oraz tlen singletowy. Obserwowano również przebieg procesu fizycznego wygaszania wzbudzonych stanów sensybilizatora przez E2 o znacznym udziale oraz

rozkład sensybilizatora. Według autorów badany układ stanowi znaczącą, ale powolną metodę degradacji zanieczyszczeń środowiska wodnego [158].

W analogicznym układzie badano także degradację bisfenolu A i jego metylowych i bromowych pochodnych [159]. Powolna degradacja badanych związków zachodzi według skomplikowanego mechanizmu, powodując również rozkład ryboflawiny. Zauważono także większą szybkość reakcji prowadzonej w środowisku alkalicznym, co może wynikać z większej reaktywności form anionowych badanych związków [159].

Rozkład bisfenolu A pod działaniem symulowanego promieniowania słonecznego z użyciem substancji humusowych był przedmiotem badań Zhan i współpracowników [155]. W degradacji brały udział reaktywne formy tlenu:  $^1\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Stwierdzono, że dodatek do układu reakcyjnego jonów Fe(III) przyspiesza reakcję, co wskazuje na możliwość przebiegu reakcji z udziałem rodników hydroksylowych, typu reakcji Fentona, lecz przy odpowiednim stężeniu jonów żelaza. Z kolei udział jonów azotanowych(V) w generowaniu rodników  $^{\bullet}\text{OH}$  poprzez ich fotolizę, zależy od stosunku stężeń sensybilizatora i jonów  $\text{NO}_3^-$ . Spośród badanych substancji humusowych większą efektywnością charakteryzował się kwas fulwowy [155].

W badaniach degradacji tetrabromobisfenolu A (składnik środków gaśniczych), prowadzonych przy użyciu błękitu metylenowego i różu bengalskiego w polu promieniowania widzialnego stwierdzono przebieg reakcji rozkładu z udziałem tlenu singletowego. Reakcja była szczególnie efektywna w środowisku alkalicznym [160]. Wyznaczone stałe szybkości wygaszania (reakcja i wygaszanie fizyczne) wynosiły  $1,44 \times 10^9 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$  dla pH 10 i  $3,9 \times 10^8 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$  dla pH 7,2. Uzyskane wyniki wskazują, że proces fotosensybilizowanego utleniania może stanowić drogę degradacji tego związku w naturalnym środowisku wodnym [160].

Badania fotosensybilizowanego utleniania 2-chlorofenolu, *n*-butyloparabenu i 4-*tert*-oktylofenolu, wykonane przez autora monografii, przedstawiono w pracach [161, 162, 163, 164, 165] (patrz rozdział 6).

Generalnie, procesom fotosensybilizowanego utleniania poświęcona jest niewielka liczba publikacji. W prezentowanych pracach wyniki badań są na ogół prezentowane opisowo, niewiele prac przedstawia ilościowe zależności kinetyczne. Wynika to często ze złożoności mechanizmów, składających się z ciągu reakcji równoległych i następczych. Publikowane ostatnio prace dotyczą głównie badań fotoutleniania przebiegających w wodach powierzchniowych, czy też z użyciem naturalnych sensybilizatorów.

Prowadzone przeze mnie badania nad każdym z wymienionych procesów były ukierunkowane na określenie wpływu warunków reakcyjnych na ich szybkość, i w większości dotyczyły układów modelowych. Obejmowały one określenie wpływu odczynu środowiska reakcyjnego, stężenia zanieczyszczeń, mocy i zakresu spektralnego stosowanego promieniowania oraz obecności i stężenia tlenu. Przebieg reakcji obserwowany był też w obecności pewnych

dotyków o charakterze zmiataczy reaktywnych form tlenu, co pozwalało wyjaśnić mechanizm zachodzących reakcji. Głównym celem prowadzonych badań było wyznaczenie parametrów kinetycznych badanych reakcji – wydajności kwantowych degradacji i stałych szybkości reakcji w oparciu o analizę mechanizmu reakcji. Często w pracach poświęconych usuwaniu zanieczyszczeń ze środowiska wodnego spotyka się czysto praktyczne podejście, w wyniku którego zagadnienia szybkości procesów są przedstawiane marginesowo, a główny nacisk jest kładziony na opisową efektywność procesu. Zależności kinetyczne są uproszczone i polegają najczęściej na dopasowaniu danych doświadczalnych do równań pierwszego rzędu. Jednak wydaje mi się, że zrozumienie przebiegu procesu na poziomie cząsteczkowym, umożliwia ustalenie mechanizmu reakcji i poprawną konstrukcję modelu kinetycznego. Wyznaczone w ten sposób wielkości kinetyczne mają określony sens fizyczny. Ponadto równania kinetyczne wyprowadzone w oparciu o mechanizm reakcji są słuszne w szerszym zakresie zmiennych, w porównaniu z równaniami makrokinetyki. Estymacja parametrów kinetycznych zaproponowanych równań pozwala ilościowo oznaczać zakres fotokonwersji ksenobiotyków. Inny aspekt wynika z potrzeby znajomości parametrów kinetycznych przy projektowaniu optymalnych fotoreaktorów.

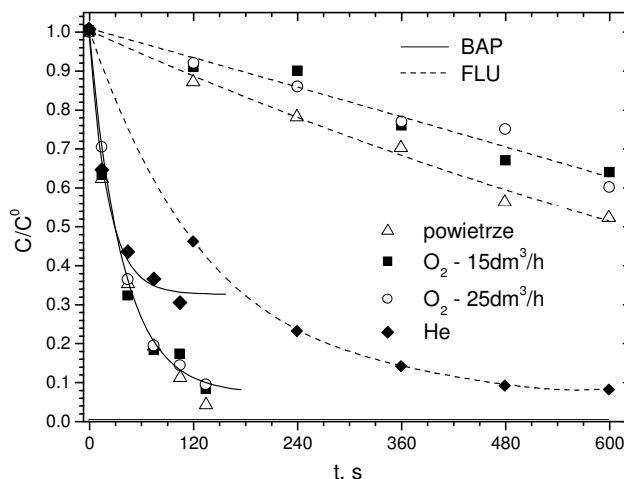
## 4. FOTOTRANSFORMACJA ZANIECZYSZCZEŃ

### 4.1. Rozkład WWA

Badania fotolizy w naszym laboratorium przeprowadzono dla trzech przedstawicieli WWA: benzo[a]pirenu (BAP), chryzenu (CHR) i fluorenu (FLU), stosując jako źródło promieniowania rtęciową lampę niskociśnieniową emitującą głównie promieniowanie o długości fali 254 nm [93].

Środowisko wodne, w którym przebiega fotoliza ma niejednokrotnie wpływ na jej efektywność. Nawet, gdy molowe współczynniki absorpcji nie zmieniają się w zależności od pH, jak ma to miejsce przy tak niepolarnych związkach jak WWA, to powstające cząsteczki wzbudzone mogą podlegać oddziaływaniu środowiska, determinując zajście reakcji chemicznej. Degradację badanych WWA prowadzono w roztworach kwaśnym (pH = 2,5), obojętnym (pH = 6,8) i zasadowym (pH = 11,7). Najszybciej przebiegała fotoliza BAP i CHR w środowisku kwaśnym, natomiast dla FLU szybkość zaniku nie zależała od odczynu środowiska.

Usunięcie tlenu z mieszaniny reakcyjnej powodowało spowolnienie rozkładu BAP i CHR, a w przypadku FLU zaobserwowano wzrost szybkości reakcji, co ilustruje rysunek 10.



Rys. 10. Zmiany względnego stężenia w czasie fotolizy BAP ( $C^0 = 4,76 \times 10^{-9}$  mol/dm<sup>3</sup>) i FLU ( $C^0 = 5,42 \times 10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>) dla różnej zawartości tlenu w mieszaninie reakcyjnej. pH = 6,8;  $E_0 = 4,13 \times 10^6$  einstein/dm<sup>3</sup>·s

Badania wpływu zawartości tlenu na fotolizę WWA przeprowadzone przez Fasnachta i Blough'a [95] wskazują, że spadek zawartości tlenu w mieszaninie

reakcyjnej prowadzi do zmniejszenia wydajności degradacji, między innymi w przypadku BAP. Natomiast 9-metyloantracen, posiadający „niearomatyczny” węgiel, ulegał fotolizie nawet pod nieobecność tlenu, podobnie jak FLU w naszych badaniach.

Przebieg reakcji w obecności alkoholu *tert*-butylowego – znanego zmiatacza rodników hydroksylowych [122], spowalniał degradację BAP i CHR, a na szybkość fotolizy FLU nie miał wpływu. Różnice w szybkości zaniku tych związków w czasie fotolizy należy przypisać obecności we fluorescencji węgla o hybrydyzacji  $sp^3$ .

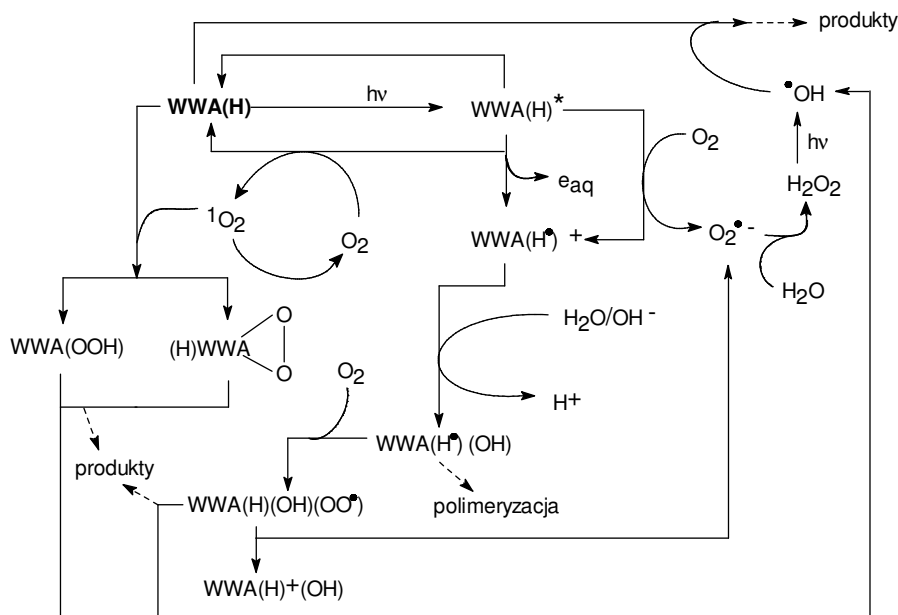
Spośród badanych związków najszybciej ulegał rozkładowi BAP, a najwolniej FLU. Redukcję stężenia o 50% dla BAP osiągnano po 20 s, dla CHR po 1 min, a dla FLU po 7 min. Badania toksyczności wykonane za pomocą dwóch testów z użyciem bakterii *Escherichia coli* i *Vibrio fischeri* wskazały, że toksyczność produktów fotolizy badanych związków nie była większa niż wyjściowych substratów [166].

Jednym z problemów w badaniach kinetycznych, jest wybór najbardziej prawdopodobnej drogi rozkładu WWA z uwzględnieniem wyników doświadczeń. Istnieją trzy główne drogi prowadzące do degradacji WWA (rys. 11). Pierwsza, przez rodniko-kation WWA i dwie pozostałe z udziałem tlenu: przez cząsteczkowy tlen singletowy ( $^1O_2$ ) i poprzez rodniki hydroksylowe utworzone w sekwencji kilku reakcji rodniko-anionu ponadtlenkowego ( $O_2^{\bullet-}$ ). Schemat na rysunku 6 pokazuje możliwe reakcje WWA pod wpływem promieniowania UV w zawierającym tlen roztworze wodnym.

Absorpcja fotonu przez WWA powoduje jej wzbudzenie. Taka cząsteczka może powrócić do stanu podstawowego, rozpraszając energię, lub też może zapoczątkować szereg procesów i to zarówno w stanie singletowy, jak i po przejściu do stanu trypletowego. Energia wzbudzenia może być przekazana do tlenu z utworzeniem molekularnego tlenu singletowego. WWA są znane jako dobre sensybilizatory i w stanie wzbudzenia dysponują dostateczną energią do wywołania przejścia tlenu trypletowego w singletowy [138, 139]. Potwierdziły to badania Fasnachta i Blough'a [94]. Atak tlenu singletowego na WWA powodować może powstanie wodoronadtlenków i endonadtlenków, które z kolei mogą inicjować reakcje rodnikowe. Udział  $^1O_2$  w degradacji WWA, prowadzonej w obecności kwasów fulwowych wykazał Xia i in., [89], lecz nie jest wiadomym, czy źródłem tlenu singletowego są WWA, czy kwasy fulwowe.

Wzbudzona cząsteczka WWA może też ulec fotojonizacji z utworzeniem rodniko-kationu. Powstały równolegle uwodniony elektron może być przeniesiony do tlenu z utworzeniem rodniko-anionu ponadtlenkowego. Tworzenie się rodniko-kationów obserwowano w czasie fotolizy naftalenu [167] i antracenu [168]. Rodniko-kationy mogą dalej reagować z wodą lub jonami hydroksylowymi, dając rodniki z grupą hydroksylową, które w reakcji z tlenem dają chinony jako główne, stabilne produkty fotolizy bądź też mogą ulegać polimeryzacji w warunkach beztlenowych. Organiczne nadtlenki i wodoronadtlenki mogą także być źródłem rodniko-anionu ponadtlenkowego, który w wyniku protono-

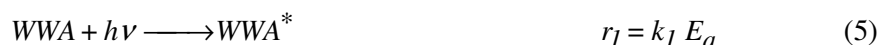
wania i dysmutacji daje nadtlenek wodoru prowadzący w warunkach fotolizy do utworzenia rodników hydroksylowych [137]. Obecność  $H_2O_2$  w czasie fotolizy naftalenu w roztworze wodnym stwierdziła w swej pracy Tuhkanen [169].



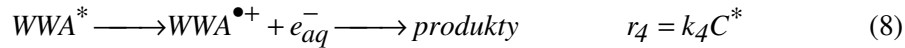
Rys. 11. Schemat ilustrujący przebieg reakcji w czasie fotolizy WWA

Wnioski płynące z wykonanych badań [93] wykorzystano w analizie omówionego mechanizmu fotolizy. Stwierdzono, że najprawdopodobniej rozkład BAP i CHR przebiega na drodze rodnikowej z udziałem rodników hydroksylowych, powstających z udziałem tlenu poprzez rodniko-anion ponadtlenkowy. Wskazuje na to inhibicja procesu w obecności *tert*-butanolu, a także zwiększenie szybkości procesu w środowisku kwaśnym, w którym wydajniej przebiega reakcja protonowania  $O_2^{\bullet-}$ . Możliwy przebieg reakcji poprzez cząsteczkowy tlen singletowy, wydaje się mniej prawdopodobny ze względu na niskie stężenie substratów (rzędu  $10^{-9}$  mol/dm<sup>3</sup>) oraz krótki czas życia  $^1O_2$ . W przypadku FLU rozkład może zachodzić poprzez rodniko-kation z udziałem cząsteczek wody, natomiast tlen powoduje najwyraźniej fizyczną dezaktywację wzbudzonego FLU.

Opisane przypadki prowadzą do następujących reakcji:



Uwzględniając wyniki doświadczeń związane z wpływem tlenu i alkoholu *tert*-butylowego w degradacji FLU, można zaproponować:



Natomiast w przypadku BPA i CHR zamiast reakcji (8) bardziej prawdopodobną może być reakcja z tlenem singletowym, jako że brak tlenu wyraźnie inhibował przebieg reakcji:



Zatem, uwzględniając reakcje (5-7) i (9), można zapisać:

$$-\frac{dC_{BAP,CHR}}{dt} = r_1 - r_2 - r_3 + r_5 \quad (10)$$

Stosując dwukrotnie założenie stanu stacjonarnego, raz dla stężenia wzbudzonych cząsteczek WWA i drugi raz dla stężenia tlenu singletowego, (odpowiednio  $r_1 = r_2 + r_3$  i  $r_3 = r_5$ ) równanie (10) przyjmuje postać:

$$-\frac{dC_{BAP,CHR}}{dt} = E_a \frac{k_1 k_3 [O_2]}{k_2 + k_3 [O_2]} = \phi_{BAP,CHR} E_a \quad (11)$$

gdzie: 
$$\phi_{BAP,CHR} = \frac{k_1 k_3 [O_2]}{k_2 + k_3 [O_2]} \quad (12)$$

jest pozorną wydajnością kwantową zaniku BAP i CHR.

Należy zauważyć, że rozpatrując ścieżkę degradacji BPA i CHR poprzez rodniko-anion ponadtlenkowy, końcowa forma równań (11) i (12) będzie taka sama. Reakcja (7) daje rodniko-kation WWA i rodniko-anion ponadtlenkowy, a w następnym kroku  $O_2^{\bullet-}$  przekształca się w rodnik hydroksylowy (w uproszczeniu) i w końcu reaguje z WWA (zamiast reakcji (9)). Oczywiście udział tlenu singletowego nie może być wykluczony, a dowody doświadczalne wskazują jedynie, że tlen singletowy nie odgrywa wiodącej roli w degradacji BAP i CHR.

W przypadku FLU, biorąc pod uwagę reakcje (5-8) i zakładając, że reakcja (7) prowadzi głównie do dezaktywacji stanu wzbudzonego fluorenu otrzymujemy:

$$-\frac{dC_{FLU}}{dt} = E_a \frac{k_1 k_4}{k_2 + k_4 + k_3 [O_2]} = \phi_{FLU} E_a \quad (13)$$

gdzie: 
$$\phi_{FLU} = \frac{k_1 k_4}{k_2 + k_4 + k_3 [O_2]} \quad (14)$$

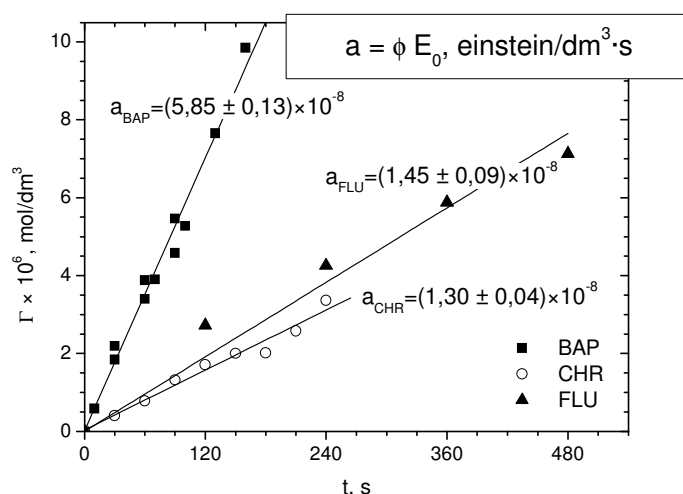
Porównując równania (12) i (14) można zauważyć odmienny wpływ stężenia tlenu na wartość pozornej wydajności kwantowej zaniku odpowiednich WWA, co potwierdzają wyniki doświadczeń. Hörmann i in. [168] otrzymali różne wartości wydajności kwantowej zaniku antracenu w napowietrzonych (0,001) i odpowietrzonych (0,012) roztworach wodnych.

Przyjmując, że stężenie tlenu jest dużo wyższe, niż stężenie WWA i praktycznie pozostaje stałe, można je włączyć do stałej  $k_3$  i równanie (11) jest identyczne z zależnością otrzymaną przez Beltrana i in. [170].

W początkowym okresie reakcji, gdy WWA są jedynymi cząsteczkami absorbującymi padające promieniowanie, szybkość fotolizy w ogólnej postaci opisuje równanie (1). Całkując to równanie w granicach od  $C^0$  dla czasu 0 do  $C$  dla czasu  $t$  otrzymujemy:

$$\Gamma = C^0 - C + \frac{I}{2.303b\epsilon} \ln \frac{1 - \exp(-2.303b\epsilon C^0)}{1 - \exp(-2.303b\epsilon C)} = \phi E_0 t \quad (15)$$

Wykres prawej strony zależności (15), oznaczonej  $\Gamma$ , od czasu daje linię prostą o nachyleniu  $\phi E_0$ . Znając wielkość strumienia fotonów wchodzących do przestrzeni czynnej reaktora  $E_0$  z pomiarów aktywności, można wyznaczyć wartość pozornej wydajności kwantowej zaniku WWA (tab. 1).



Rys. 12. Weryfikacja modelu kinetycznego. Wyznaczenie wydajności kwantowej zaniku badanych WWA. pH 6,8; T = 293 K;  $E_0 = 4,13 \times 10^{-6}$  einstein/dm<sup>3</sup>·s

Przedstawione na rysunku 12 porównanie przebiegu zależności (15) i punktów doświadczalnych, wskazuje na bardzo dobrą zgodność w przypadku BAP i CHR. Dla FLU model opisuje proces z dostateczną dokładnością, co może wskazywać na przebieg fotolizy tego związku według nie do końca poznanego schematu.

Uzyskane wartości pozornych wydajności kwantowych zaniku WWA są tego samego rzędu, co wartości cytowane w literaturze [170,171], jak też w późniejszej pracy [94]. W tabeli 1 zebrano też oszacowane wartości wydajności kwantowej dla roztworów kwaśnych i zasadowych, ilustrujące wpływ pH na przebieg fotolizy. Wpływ temperatury na fotolizę badanych WWA w zakresie 8÷42°C był niewielki. Zmiany wydajności kwantowej z temperaturą opisano za

pomocą równania Arrheniusa. Obliczone wartości energii aktywacji były niskie, co jest typowe dla reakcji fotochemicznych. Założony udział tlenu singletowego w przyjętym mechanizmie degradacji BAP i CHR, został potwierdzony w ostatnio opublikowanych pracach [89, 95].

Tabela 1. Wyznaczone wartości wydajności kwantowej zaniku WWA oraz wartości energii aktywacji (pH 6,8, T = 20°C)

WWA	Energia aktywacji kJ/mol	Wydajność kwantowa, $\phi \times 10^3$		
		pH		
		2,5	6,8	11,7
BAP	21,5	12,1	14,1±0,3	10,8
CHR	28	6,0	3,15±0,01	2,5
FLU	13	3,8	3,80±0,20	3,8

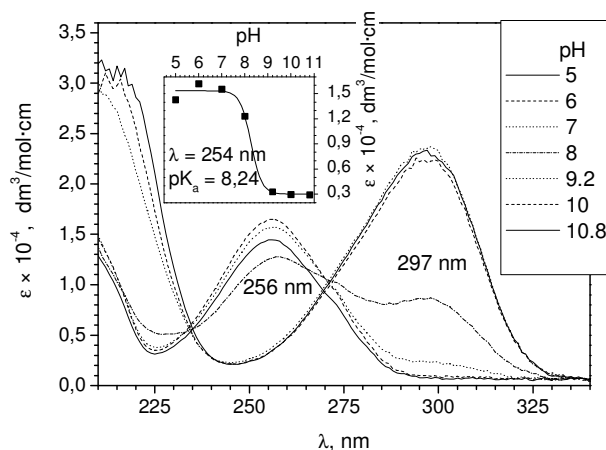
## 4.2. Degradacja pochodnych fenolowych

Badania przy zastosowaniu lamp niskociśnieniowych mogą mieć charakter poznawczy, ale też umożliwiają określenie stopnia fotolizy zanieczyszczeń organicznych w procesach dezynfekcji wody. Te cele przyświecały między innymi badaniom fotolizy *n*-butyloparabenu (BP) [104], zanieczyszczenia oddziałującego na układ hormonalny zwierząt i możliwe, że ludzi. Badania prowadzono w probówkach kwarcowych, umieszczonych w urządzeniu karuzelowym i napromienianych z dwóch stron niskociśnieniowymi lampami rtęciowymi.

Charakterystykę absorpcyjną BP przedstawia rysunek 13. Związek ten dobrze absorbuje promieniowanie o długości fali 254 nm ( $\lambda_{\max}$  267 nm,  $\epsilon = 1,6 \times 10^4 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$ ) w roztworach kwaśnych i obojętnych, natomiast w środowisku zasadowym tworzy się anion ( $\text{pK}_a=8,2$ ), który wykazuje znacznie słabszą absorpcję przy długości fali emitowanej przez niskociśnieniową lampę rtęciową. Zmiana własności absorpcyjnych BP od pH wyraźnie odzwierciedlała się w zależności szybkości jego degradacji w roztworach o różnym odczynie.

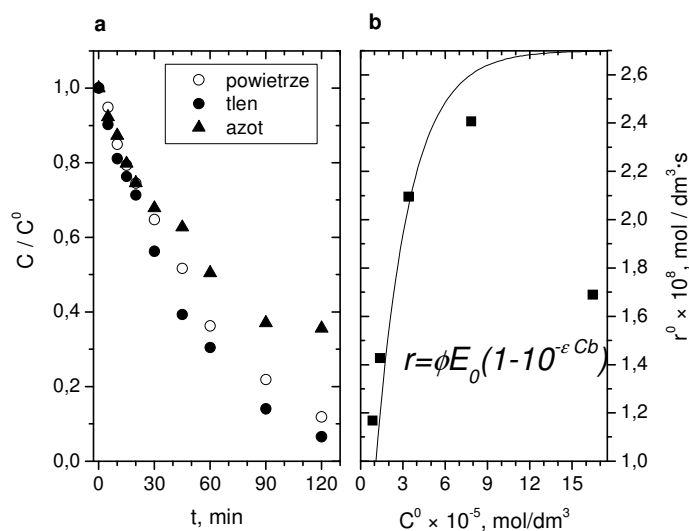
Fotoliza BP jest procesem powolnym – 99% redukcję stężenia przy pH = 7 uzyskano po półtoragodzinnym napromienianiu strumieniem fotonów o mocy około  $44 \text{ W/m}^2$  ( $1,54 \times 10^{-5} \text{ einstein/dm}^3\cdot\text{s}$ ), co wskazuje, że dawki promieniowania stosowane do dezynfekcji wody ( $\sim 400 \text{ J/m}^2$ ) [101] są dalece niewystarczające. Obecność azotanów w roztworze reakcyjnym w czasie fotolizy, w ilościach typowych dla wód powierzchniowych, nie miała wpływu na szybkość fotolizy. Natomiast obecność kwasów humusowych powodowała spowolnienie procesu, zapewne poprzez absorpcję promieniowania i zmniejszenie ilości fotonów dostępnych dla BP. Badania fotolizy wykazały bardzo niską mi-

neralizację substratu, a produkty degradacji nie wykazywały znaczącej toksyczności (test przeżywalności bakterii *Pseudomonas putida*) [104].



Rys. 13. Widma absorpcyjne BP w roztworach o różnym pH.  $C^0 = 8 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ .  
Wstawka: wyznaczenie stałej równowagi kwasowo-zasadowej BP

Wykonane doświadczenia fotolizy roztworów BP z dodatkiem alkoholu *tert*-butylowego oraz w nieobecności tlenu (rys.14a) pokazały, że rozkład przebiega bez udziału rodników hydroksylowych, a brak tlenu spowalnia zanik BP dopiero w końcowej fazie procesu.



Rys. 14. a. Wpływ obecności tlenu na przebieg fotolizy BP. b. Zależność szybkości fotolizy od stężenia początkowego BP. Krzywa wykreślona zgodnie z równaniem (1) dla pH 7;  $\phi = 0,0033$ ;  $E_0 = 1 \times 10^{-5} \text{ einstein/dm}^3 \cdot \text{s}$ ;  $\epsilon = 15400 \text{ dm}^3/\text{mol} \cdot \text{cm}$  i  $b = 0,85 \text{ cm}$

Absorpcja fotonu przez cząsteczkę BP wywołuje najprawdopodobniej zmiany przy węglu karbonylowym, powodując zerwanie wiązania węgiel – pierścień aromatyczny. Stwierdzony brak kwasu 4-hydroksybenzoesowego wśród produktów rozkładu wyklucza możliwość zerwania wiązania węgiel – tlen w grupie estrowej.

Interesujący okazał się wpływ stężenia początkowego BP na przebieg fotolizy (rys. 14b). Powyżej określonego stężenia ( $\sim 8 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>) zaobserwowano spadek szybkości procesu, co przypisano tzw. wygaszaniu stężeniowemu stanu wzbudzonego [87]. Duża koncentracja cząsteczek sprzyja ich częstszym zderzeniom, co również powoduje wzrost prawdopodobieństwa dezaktywacji wzbudzonych cząsteczek.

Absorpcja promieniowania przez BP prowadzi do przejścia w stan wzbudzony, który może ulec dezaktywacji albo przekształceniu do trwałych produktów:



Uwzględniając wygaszanie stężeniowe można dodatkowo zapisać:



Z reakcji (16–19) wynika, że szybkość zaniku BP wyraża następujące równanie:

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 E_a - k_2 C^* - k_3 C^* C \quad (20)$$

Stosując przybliżenie stanu stacjonarnego dla stężenia wzbudzonego BP, otrzymuje się następującą zależność:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3 + k_q C} E_a = \phi E_a \quad (21)$$

gdzie: 
$$\phi = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3 + k_q C} \quad (22)$$

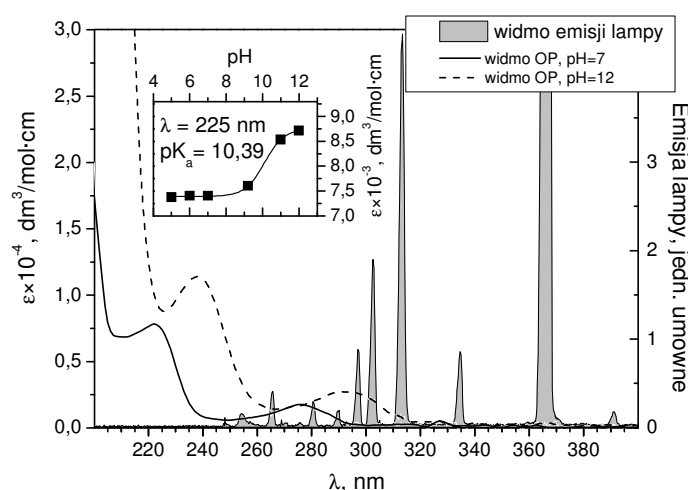
jest pozorną wydajnością kwantową zaniku BP. W wyniku fotolizy, w zakresie małych stężeń substratu, gdy  $k_q C \ll k_2 + k_3$ , obserwowany jest wzrost szybkości fotolizy ze wzrostem stężenia substratu. Zatem w tym zakresie stężeń można równanie (1) wykorzystać do wyznaczenia wydajności kwantowej. Obliczenia przeprowadzono, wyznaczając szybkości początkowe procesów różniących się stężeniem początkowym substratu i dla par tych wartości  $r_0$  i  $C_0$ , dopasowano wartość wydajności kwantowej (rys. 14b). Wyznaczona wartość wydajności kwantowej zaniku BP wynosiła  $(3,3 \pm 0,4) \times 10^{-3}$ , a dla anionu wartość ta była około pięciokrotnie mniejsza.

Badania fotolizy 4-*tert*-oktylofenolu (OP) prowadzono przy zastosowaniu średniociśnieniowej lampy rtęciowej, której moc zapewniała szybszy przebieg procesu degradacji OP [105]. 4-*tert*-oktylofenol wraz z *n*-butyloparabenem jest

zaliczany do tej samej grupy zanieczyszczeń, co zapewne jest związane z podobieństwami w budowie chemicznej. W roztworach wodnych, OP ulega dysocjacji ( $pK_a = 10,3$ ), zatem przebieg fotolizy powinien zależeć od odczynu roztworu reakcyjnego. W roztworze lekko kwaśnym szybkość zaniku była największa, w obojętnym mniejsza. Najszybciej zachodziła fotoliza anionu (pH 12), co spowodowane było w pewnej mierze intensywniejszą absorpcją promieniowania przez anion, w porównaniu z niezdisocjowanym OP. Redukcję stężenia OP o połowę przy pH 7 uzyskano po ponad 20 min napromieniowaniu z mocą  $1,28 \times 10^{-4}$  einstein/dm<sup>3</sup>·s.

Wydajność kwantową zaniku substratu wyznaczono bezpośrednio z równania definiującego wydajność kwantową (23).

$$r = -\frac{dC}{dt} = \phi E_a \quad (23)$$

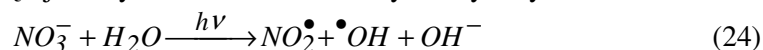


Rys. 15. Widmo absorpcji OP w roztworze buforowym ( $C^0 = 2,4 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>) z nałożonym widmem emisji średniociśnieniowej lampy rtęciowej. Wstawka: wyznaczenie stałej równowagi kwasowo-zasadowej OP

Zastosowanie w badaniach rtęciowej lampy średniociśnieniowej zaopatrzonej w płaszcz chłodzony wodą, umożliwiło wykorzystanie kilku pasm emitowanych przez lampę w zakresie 250-400 nm (rys. 15). Przeliczenie strumienia fotonów wchodzących do przestrzeni czynnej reaktora  $E_0$ , otrzymanego z badań aktynometrycznych, na strumień fotonów absorbowanych przez roztwór reakcyjny  $E_a$ , dokonano, wykorzystując widmo transmitancji roztworu reakcyjnego o określonym stężeniu OP i uwzględniając długość drogi optycznej. Obliczenia wykonano dla kilku stężeń początkowych substratu ( $6,9 \times 10^{-6} \div 4,3 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>). Wartość wydajności kwantowej zaniku OP wynosiła  $0,020 \pm 0,003$ .

Fotoliza OP w obecności kwasów humusowych ulegała spowolnieniu, podobnie jak w przypadku *n*-butyloparabenu. Natomiast obecność azotanów po-

wodowała przyspieszenie reakcji, najprawdopodobniej w wyniku fotolizy azotanów, prowadzącej do wytworzenia rodników hydroksylowych.



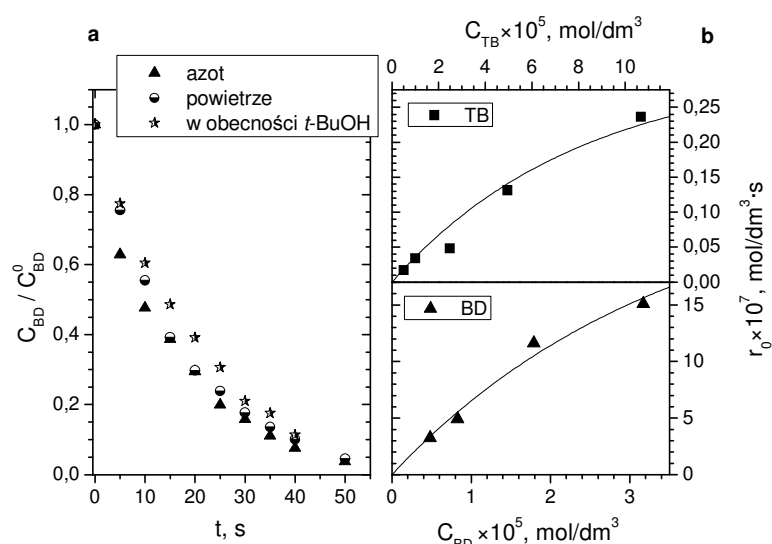
Promieniowanie emitowane przez średniociśnieniową lampę rtęciową jest efektywniej absorbowane przez azotany [125], aniżeli miało to miejsce przy lampie niskociśnieniowej przy fotolizie *n*-butyloparabenu.

### 4.3. Degradacja boldenonu i trenbolonu (sterydów)

Fotodegradację boldenonu (BD) i trenbolonu (TB) zbadano przy zastosowaniu niskociśnieniowej lampy rtęciowej [102]. Obydwa sterydy absorbują promieniowanie o długości fali 254 nm praktycznie niezależnie od pH roztworu reakcyjnego. Dla BD w pH 5, 7 i 10 molowe współczynniki absorpcji wynoszą odpowiednio 13800, 14570 i 15240 dm<sup>3</sup>/mol·cm, a dla TB odpowiednio 5460, 6300 i 5690 dm<sup>3</sup>/mol·cm. Wykonane doświadczenia potwierdzają, że szybkość fotolizy obydwu substratów jest niezależna od odczynu środowiska.

Fotoliza BD przebiega znacznie szybciej niż trenbolonu, mimo dużego podobieństwa w budowie obydwu związków. W pewnej mierze jest to spowodowane różnicą wartości molowych współczynników absorpcji. Redukcja stężenia BD o 50%, wychodząc ze stężenia 1×10<sup>-5</sup> mol/dm<sup>3</sup>, jest osiągana w ciągu 11 s przy mocy promieniowania 4,3×10<sup>-6</sup> einstein/dm<sup>3</sup>·s. Podczas gdy przy tym samym stężeniu początkowym 50% redukcja TB ma miejsce po 30 minutach przy mocy promieniowania ponad dwa razy większej (1,06×10<sup>-5</sup> einstein/dm<sup>3</sup>·s). 50% poziom redukcji stężeń jest osiągany po ekspozycji roztworu reakcyjnego na fluencję 130 J/m<sup>2</sup> dla BD i 52 kJ/m<sup>2</sup> w przypadku TB. Porównując te wartości z dawką stosowaną zazwyczaj do dezynfekcji wody pitnej, równą 400 J/m<sup>2</sup> [101], jest widoczne, że jedynie BD może być usuwany z wody w procesach dezynfekcji promieniowaniem UV. Szczególnie przy zastosowaniu wyższej irradancji całkowite usunięcie boldenonu z wody może być osiągnięte w ciągu kilku sekund.

Fotoliza badanych steroidów jest niezależna od obecności tlenu w roztworze reakcyjnym, o czym świadczy praktycznie identyczny przebieg zmian stężeń w czasie fotolizy roztworów napowietrzonych i przedmuchianych azotem. Otrzymane rezultaty dla BD przedstawia rysunek 16a. Również obecność w roztworze reakcyjnym alkoholu *tert*-butylowego nie wpływała na szybkość zaniku obydwu badanych związków, co dla BD ilustruje rysunek 16a. Fakty te świadczą o tym, że reakcja fotolizy w początkowym stadium przebiega bez udziału tlenu, a więc też bez powstawania rodniko-anionu ponadtlenkowego oraz bez udziału rodników hydroksylowych.



Rys. 16 a. Wpływ obecności *tert*-butanolu i tlenu w roztworze reakcyjnym na przebieg fotolizy BD ( $C_{BD}^0 = 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ ;  $C_{t\text{-BuOH}}^0 = 1 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$ ;  $\text{pH} = 7$ ;  $E_0 = 4,3 \times 10^{-6} \text{ einstein/dm}^3 \cdot \text{s}$ ). b. Zależność szybkości początkowej fotolizy od stężenia początkowego sterydów.  $\text{pH} = 7$ ;  $E_0 = 4,3 \times 10^{-6} \text{ einstein/dm}^3 \cdot \text{s}$ , dla BD i dla TB  $E_0 = 1,06 \times 10^{-5} \text{ einstein/dm}^3 \cdot \text{s}$ . Punkty przedstawiają dane doświadczalne, linie reprezentują przebieg zależności (1)

Do opisu fotolizy wykorzystano zależność przedstawioną równaniem (1). Dla początkowego okresu reakcji, gdy padające promieniowanie jest absorbowane wyłącznie przez badaną substancję, równanie (1) umożliwia wyznaczenie wydajności kwantowej zaniku obydwu substratów. Krzywe przedstawione na rysunku 16b obrazują dopasowanie zależności (1) do uzyskanych danych eksperymentalnych. W badanym zakresie stężeń sterydów, w obojętnych roztworach wartość wydajności kwantowej wynosi  $0,61 \pm 0,02$  dla BD i  $0,0029 \pm 0,0002$  dla TB.

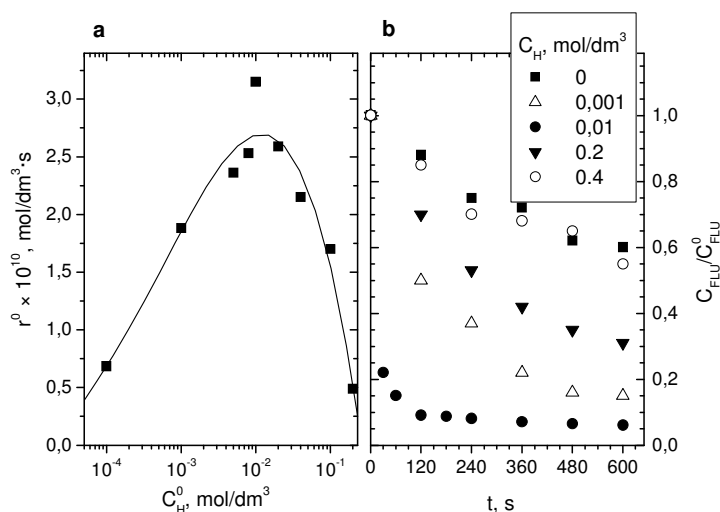
Degradacja badanych związków w drodze fotolizy promieniowaniem UV jest procesem mało efektywnym. Wyznaczone wartości wydajności kwantowych zaniku, poza jednym wyjątkiem, są niskie, rzędu  $10^{-2} \div 10^{-3}$ . Zatem znaczący stopień redukcji zanieczyszczeń wymagałby stosowania źródeł promieniowania o znacznych mocach oraz wydłużonego czasu ekspozycji. Proces fotochemicznej dezynfekcji wody nie pozwala na usuwanie badanych zanieczyszczeń ze względu na zbyt małe ilości dostarczanej energii promienistej. Wyniki badań sugerują też, że przebieg degradacji w wodach naturalnych jest mniej skuteczny. Jednak uogólnienie tego wniosku wymaga znajomości relacji stężeniowych i własności absorpcyjnych składników wód naturalnych i zanieczyszczeń.

## 5. DEGRADACJA ZA POMOCĄ RODNIKÓW HYDROKSYLOWYCH, GENEROWANYCH PRZEZ FOTOLIZĘ NADTLENKU WODORU

### 5.1. Rozkład WWA

Degradacja substancji w układzie  $H_2O_2/UV$  jest procesem złożonym, w którym mogą zachodzić reakcje fotolizy bezpośrednio powodujące rozkład substratu, reakcje utleniania nadtlenkiem wodoru oraz reakcje utleniania rodnikami hydroksylowymi. Ta ostatnia reakcja, której efektywność rzutuje na synergizm połączonego działania promieniowania UV i nadtlenku wodoru, jest zazwyczaj kluczową reakcją degradacji. Badania fotolizy stanowią część składową procesu biegnącego w układzie i przedstawione wcześniej wyniki badań nad fotolizą WWA stanowiły więc niejako bazę do dalszych badań nad rozkładem tych ksenobiotyków.

Badania nad degradacją WWA w układzie  $H_2O_2/UV$  z użyciem lampy niskociśnieniowej [128], rozpoczęto od sprawdzenia efektywności drugiej składowej procesu, tj. przebiegu zaniku substratów w tzw. reakcji ciemnej, gdy z WWA reaguje sam nadtlenek wodoru. Stwierdzono, że 30 minutowe działanie nadtlenku wodoru o stężeniu  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  nie powoduje zauważalnego spadku stężenia wszystkich trzech badanych WWA: benzo[a]pirenu (BAP), chryzenu (CHR) i fluorenu (FLU).

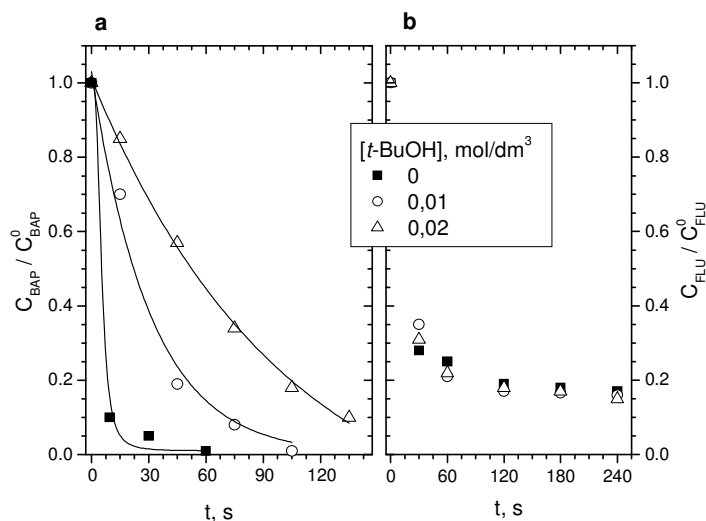


Rys. 17 a. Zależność szybkości początkowej procesu degradacji CHR od stężenia  $H_2O_2$ .  $C^0 = 5,12 \times 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{pH} = 7$ . b. Przebieg degradacji FLU w zależności od stężenia początkowego nadtlenku wodoru.  $C^0 = 5,42 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{pH} = 7$

W kolejnych doświadczeniach ustalono optymalną dawkę nadtlenu wodoru, zapewniającą największą szybkość zaniku badanych związków. Dla BAP, CHR i FLU była ona jednakowa i wynosiła około  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ , co ilustruje dla dwóch przypadków rysunek 17.

Wpływ odczynu roztworu reakcyjnego na szybkość procesu zbadano dla trzech wartości pH: 2,5; 7,0 i 11,7. BAP, CHR i FLU najszybciej zanikały w roztworach kwaśnych i z porównywalną szybkością w roztworze obojętnym. Przy pH 11,7 obserwowano najwolniejszy rozkład, spowodowany zmniejszeniem stężenia rodników hydroksylowych dostępnych dla WWA. Przy tej wartości pH, około połowa ilości wprowadzanego nadtlenu wodoru ulega dysocjacji. Pojawienie się anionu wodoronadtlenkowego, silniej absorbującego promieniowanie i bardziej podatnego na reakcję z rodnikami hydroksylowymi niż niezdisocjowany  $\text{H}_2\text{O}_2$  [121,123], sprawia, że tylko pozostała część  $\text{H}_2\text{O}_2$  może tworzyć rodniki hydroksylowe i to przy zmniejszonym strumieniu fotonów.

Wykonane eksperymenty nad przebiegiem procesu w obecności zmiatacza rodników hydroksylowych – alkoholu *tert*-butylowego wskazały, że rozkład BAP (rys. 18a) i CHR zachodzi w znacznym stopniu na drodze rodnikowej [63].



Rys. 18. Wpływ alkoholu *tert*-butylowego na przebieg degradacji BAP (a) i FLU (b).  $C_{\text{BAP}}^0 = 4,76 \times 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$ ;  $C_{\text{FLU}}^0 = 5,42 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ ; pH = 7;  $C_{\text{H}}^0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

Natomiast w przypadku FLU, nie zaobserwowano spowolnienia jego zaniku nawet przy dość znacznym stężeniu zmiatacza rodników hydroksylowych. Mogłoby to oznaczać, że reakcja rodnikowa nie odgrywa dominującej roli w degradacji FLU. Jednak znaczny wzrost szybkości zaniku FLU w układzie  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  w porównaniu z fotolizą, zdaje się wskazywać na istotną rolę rodni-

ków hydroksylowych w procesie, albo też istnieje dodatkowa droga degradacji, dotychczas nieznaną.

Proces zaniku badanych WWA w układzie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV może być inicjowany dwutorowo: przez reakcje fotolizy i reakcje z rodnikami hydroksylowymi.

$$r = -\frac{dC}{dt} = r_{UV} + k_{OH} [ \bullet OH ] C \quad (25)$$

Szybkość fotolizy WWA w obecności nadtlenu wodoru wyraża równanie:

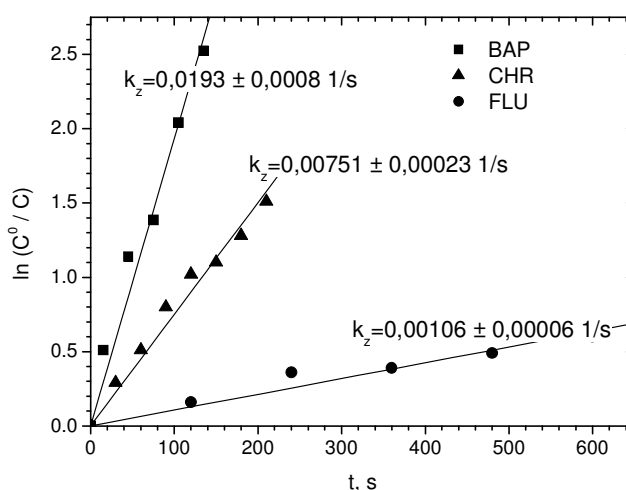
$$r_{UV} = \phi E_0 F [ 1 - 10^{(-b \sum \epsilon_i C_i)} ] \quad (26)$$

gdzie  $F$  oznacza ułamek padającego promieniowania  $E_0$ , dostępnego dla WWA:

$$F = \frac{\epsilon C}{\sum \epsilon_i C_i} \quad (27)$$

Stosując odpowiednio wysokie stężenie nadtlenu wodoru, można spowodować, że cały strumień padających fotonów jest przez niego absorbowany i bezpośrednia fotoliza WWA może być pominięta ( $F \approx 0$ ). Równocześnie stężenie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w początkowym okresie procesu można traktować jako stałe [64]. W tych warunkach możliwe jest przyjęcie założenia o pseudostacjonarnym stężeniu rodników hydroksylowych i wówczas równanie (25) upraszcza się do postaci (28):

$$-\frac{dC}{dt} = k_{OH} [ \bullet OH ] C = k_z C \quad \text{gdzie: } k_z = k_{OH} [ \bullet OH ] \quad (28)$$



Rys. 19. Wyznaczanie pseudopierwszorzędowej stałej szybkości reakcji zaniku WWA (równanie 28). pH = 7; C<sub>H</sub><sup>0</sup> = 0,2 mol/dm<sup>3</sup>; C<sub>BAP</sub><sup>0</sup> = 4,76 × 10<sup>-9</sup> mol/dm<sup>3</sup>; C<sub>CHR</sub><sup>0</sup> = 5,12 × 10<sup>-9</sup> mol/dm<sup>3</sup>; i C<sub>H</sub><sup>0</sup> = 0,4 mol/dm<sup>3</sup>; C<sub>FLU</sub><sup>0</sup> = 5,42 × 10<sup>-6</sup> mol/dm<sup>3</sup>

Wielkość  $k_z$  jest stałą szybkości pseudopierwszorzędowej reakcji zaniku WWA i scałkowana postać równania (28) w układzie współrzędnych  $\ln C^0/C - t$  powinna dać prostą o nachyleniu równym  $k_z$ . Powyższe zależności przedstawiono na rysunku 19.

Przyjęcie założenia o stacjonarnym stężeniu rodników hydroksylowych, oznacza, że szybkość ich powstawania w reakcji fotolizy nadtlenu wodoru jest równa sumie szybkości reakcji, w których jest on konsumowany. W początkowym okresie reakcji rodniki  $\bullet\text{OH}$  mogą reagować z WWA, ze stałą szybkością  $k_{OH}$ , z nadtlaniem wodoru ze stałą  $k_3$  oraz anionem wodoronadtlenkowym ze stałą  $k_4$ , zatem można zapisać:

$$2\phi_H E_0 F_H [1 - 10^{(-b\sum \varepsilon_i C_i)}] = k_{OH} [\bullet\text{OH}]C + k_3 [\bullet\text{OH}]C_H + k_4 [\bullet\text{OH}][\text{HO}_2^-] \quad (29)$$

Wyznaczając z zależności (29) stacjonarne stężenie rodników hydroksylowych i łącząc tę zależność z wyrażeniem na  $k_z$  (28), po przekształceniach, można wyznaczyć drugorzędową stałą szybkości rodników  $\bullet\text{OH}$  z badanymi związkami:

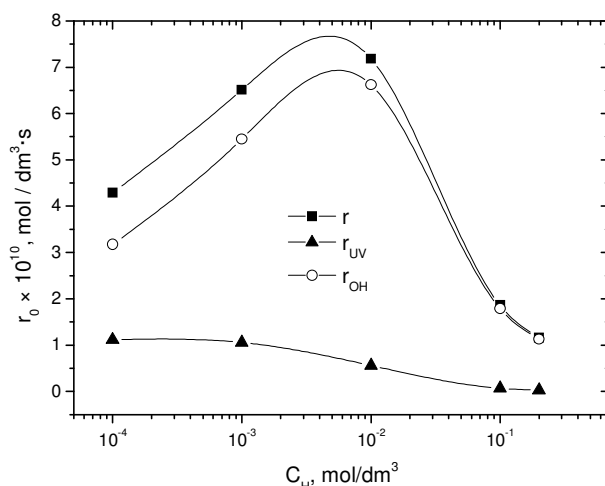
$$k_{OH} = \frac{k_z (k_3 C_H + k_4 [\text{HO}_2^-])}{2\phi_H E_0 F_H [1 - 10^{(-b\sum \varepsilon_i C_i)}] - k_z C} \quad (30)$$

Stężenie anionu wodoronadtlenkowego dla danego pH roztworu reakcyjnego obliczono z zależności:

$$[\text{HO}_2^-] = \frac{C_H^0}{1 + 10^{(pK - pH)}} \quad \text{przy czym} \quad C_H^0 = [\text{HO}_2^-] + C_H \quad (31)$$

Natomiast stałe szybkości rodników  $\bullet\text{OH}$  z nadtlaniem wodoru i jego anionową formą zaczerpnięto z literatury ( $k_3 = 2.7 \times 10^7 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$  i  $k_4 = 7.5 \times 10^9 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$  [123]). Wyznaczone wartości stałych szybkości reakcji  $k_{OH}$  były bardzo duże i wynosiły:  $(2,5 \pm 0,2) \times 10^{10}$ ,  $(9,8 \pm 0,3) \times 10^9$  i  $(2,8 \pm 0,1) \times 10^9 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$ , odpowiednio dla BAP, CHR i FLU i były zbliżone do danych literaturowych dla innych WWA [127].

Degradacja WWA w układzie  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  przebiega na drodze fotolizy i reakcji z rodnikami hydroksylowymi. Określenie, która z reakcji i w jakim stopniu wpływa na zanik substratu wygodnie jest dokonać przez porównanie ich szybkości. Rysunek 20 przedstawia zmiany szybkości początkowych fotolizy, reakcji rodnikowej i wyznaczonej doświadczalnie całkowitej szybkości procesu dla BAP w zależności od początkowego stężenia nadtlenu wodoru. Dla stężenia  $\text{H}_2\text{O}_2$   $1 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{dm}^3$  szybkość reakcji rodnikowej stanowi blisko 75% całkowitej szybkości procesu, osiągając dla optymalnego stężenia nadtlenu wodoru prawie 93%. Dalszy wzrost stężenia nadtlenu wodoru eliminuje przebieg fotolizy BAP prawie całkowicie, jednak szybkość procesu jest kilkakrotnie mniejsza. Dla pozostałych dwóch badanych związków zależności te wyglądają podobnie.



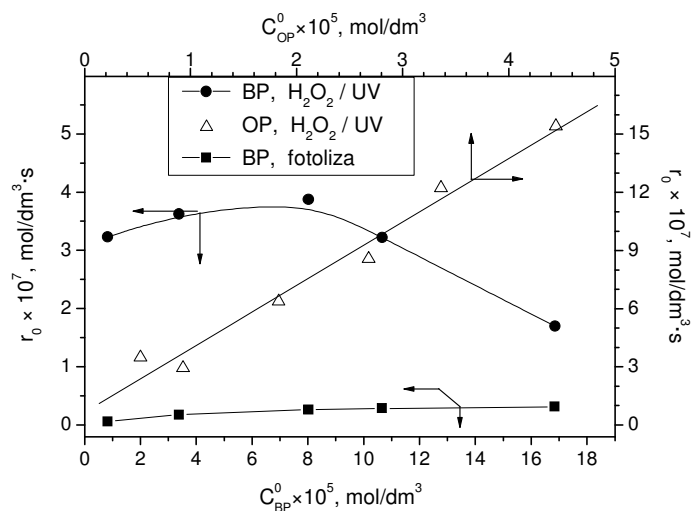
Rys. 20. Szybkość fotolizy, reakcji rodnikowej i całkowita szybkość zaniku BAP w zależności od początkowego stężenia nadtlenu wodoru. pH = 7;  $C^0 = 4,76 \times 10^{-9}$  mol/dm<sup>3</sup>

## 5.2. Degradacja *n*-butyloparabenu i 4-*tert*-oktylofenolu

Badania degradacji za pomocą rodników hydroksylowych generowanych przez fotolizę nadtlenu wodoru poddano dwa związki należące do pochodnych fenolowych o działaniu endokrynnym: *n*-butyloparaben (BP) i 4-*tert*-oktylofenol (OP) [131]. Działanie na związki samego nadtlenu wodoru nie powodowało mierzalnego ubytku substratów przez okres kilku godzin. Szybkość reakcji zaniku BP i OP zależała od stężenia nadtlenu wodoru i największą szybkość osiągnęto przy zawartości H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w mieszaninie reakcyjnej równej 0,01 mol/dm<sup>3</sup>. Odczyn środowiska reakcyjnego miał wpływ na wszystkie reagenty, które w środowisku alkalicznym ulegają dysocjacji. Zarówno BP jak i OP najwolniej zanikały w roztworach o pH zasadowym. Najprawdopodobniej spowodowane to było wzrostem stężenia anionu wodoronadtlenkowego, który efektywniej absorbował dostępne promieniowanie i skuteczniej konsumował powstające rodniki hydroksylowe niż nadtlenek wodoru. Zatem degradacja substratów w środowisku alkalicznym przebiegała wolniej ze względu na mniejsze stężenie rodników hydroksylowych.

Zależność szybkości początkowych degradacji obydwu pochodnych fenolowych od ich wyjściowego stężenia przedstawiono na rysunku 21 [131]. Dla OP obserwowano typową zależność, wzrost stężenia powodował wzrost szybkości jego zaniku i ta zależność w badanym zakresie stężeń miała charakter prostoliniowy. W przypadku butyloparabenu najpierw obserwowano wzrost szybkości, do stężenia około  $8 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>, a dalszy wzrost stężenia skutkował spadkiem szybkości rozkładu. Spowolnienie przebiegu reakcji należy przy-

pisać rosnącej roli butyloparabenu we współzawodnictwie z nadtlenkiem wodoru o docierające do reaktora fotony. Wysoka wartość molowego współczynnika absorpcji BP ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $\varepsilon = 15400 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$ ), powodowała, że przy stężeniu BP  $8 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ , nadtlenek wodoru absorbował około 60% dostępnego promieniowania, a przy stężeniu BP  $1,7 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ , jedynie 7%. Zatem spadek szybkości degradacji BP spowodowany był inhibicją fotolizy  $\text{H}_2\text{O}_2$  i słabszą generacją rodników hydroksylowych. Szybkość fotolizy BP w zakresie wyższych stężeń stabilizowała się i jej udział w procesie można uznać za stały (rys. 21).

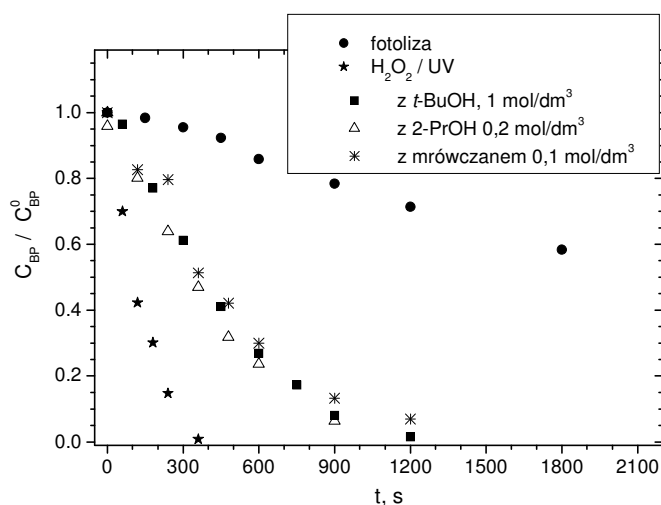


Rys. 21. Zależność szybkości procesu degradacji i fotolizy od początkowego stężenia BP i OP.  $\text{pH} = 7$ ;  $C_H = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ ;  $E_0 = 1 \times 10^{-5} \text{ einstein/dm}^3 \cdot \text{s}$

Efektywność degradacji BP jak i OP w układzie  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  była dużo wyższa niż samej fotolizy pod działaniem promieniowania 254 nm. W wykonanych doświadczeniach (warunki jak na rys. 21), przy stężeniu początkowym BP równym  $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ , a OP  $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ , 90% redukcję stężenia osiągnano odpowiednio po 4,5 i 1 minucie, a przy fotolizie osiągnięcie takich samych stopni redukcji wymagało 1,5 godziny dla BP i 3 godzin dla OP. Zanik substratu w roztworze reakcyjnym po kilku minutach nie prowadził jednak do znaczącego spadku zawartości węgla organicznego w roztworze. Dla BP po 5 minutach reakcji, mimo braku substratu, ponad 80% węgla organicznego pozostawało w roztworze związanego w produktach przejściowych. Naturalne składniki wód: kwasy humusowe i azotany(V) w ilościach typowych dla wód powierzchniowych [172] nie wpływały na przebieg procesu degradacji.

Naświetlanie roztworu reakcyjnego zawierającego nadtlenek wodoru i substrat organiczny oraz dodatkowo zmiatacz rodników hydroksylowych powinno wpływać na obserwowaną szybkość procesu. W przypadku degradacji OP dodatek izopropanolu wyraźnie hamował reakcję i przy stężeniu zmiatacza

0,2 mol/dm<sup>3</sup> proces przebiegał tak jak w przypadku bezpośredniej fotolizy. Oznaczało to, że generowane rodniki hydroksylowe są całkowicie konsumowane przez izopropanol.



Rys. 22. Degradacja BP w czasie fotolizy oraz w układzie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV bez i z dodatkiem różnych zmiataczy rodników hydroksylowych. pH = 7; C<sub>BP</sub> = 7,5 × 10<sup>-5</sup> mol/dm<sup>3</sup>; C<sub>H</sub> = 0,01 mol/dm<sup>3</sup>; E<sub>0</sub> = 1 × 10<sup>-5</sup> einstein/dm<sup>3</sup>·s

Natomiast dla BP zaobserwowano jedynie częściowe wyhamowanie reakcji i to nawet przy znacznym wzroście stężenia zmiatacza. Sytuacja powtarzała się przy zastosowaniu, nawet w znacznych stężeniach, innych zmiataczy rodników hydroksylowych: *tert*-butanolu, jonów mrówczanowych, czy tiocyjanianowych [122]. Przebieg degradacji BP w czasie fotolizy bez i w obecności H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oraz z dodatkiem różnych zmiataczy prezentuje rysunek 22 [131].

Obserwowane zjawisko jest zastanawiające. Fotoliza BP przebiega stosunkowo wolno i wprowadzenie nadtlenu wodoru znacząco przyspiesza przebieg reakcji, a więc wzrost szybkości powodują pojawiające się rodniki hydroksylowe z fotolizy H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A tu usuwanie tych rodników w reakcji ze zmiataczami nawet przy znacznym ich stężeniu nie zatrzymuje reakcji „rodnikowej”. Można by przypuszczać, że powstające w reakcji <sup>•</sup>OH ze zmiataczem rodniki są bardzo reaktywne wobec BP, lecz użycie różnych zmiataczy raczej wyklucza taką hipotezę. Pozostaje możliwość innej reakcji degradacji BP oprócz fotolizy i reakcji z rodnikami hydroksylowymi. Ta „trzecia droga” mogłaby być inicjowana, na przykład przez fotolizę swego rodzaju adduktów BP- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Podobne zjawisko obserwowano w naszych wcześniejszych badaniach przy degradacji fluorenu w układzie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV [128]. Analogiczne obserwacje zanotowali także inni autorzy w badaniach nad degradacją kwasu *p*-hydroksybenzoesowego, 4-hydroksy cynamonowego i alkoholu *p*-hydroksyfenyloetylowego za pomocą

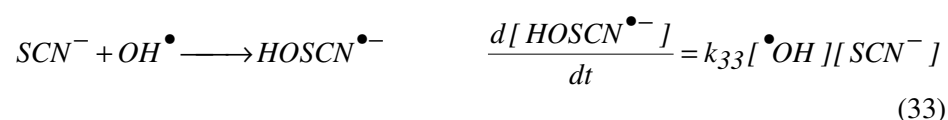
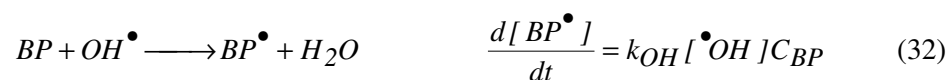
reakcji z udziałem promieniowania UV i nadtlenu wodoru (foto-Fenton, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) w obecności alkoholu *tert*-butylowego [173].

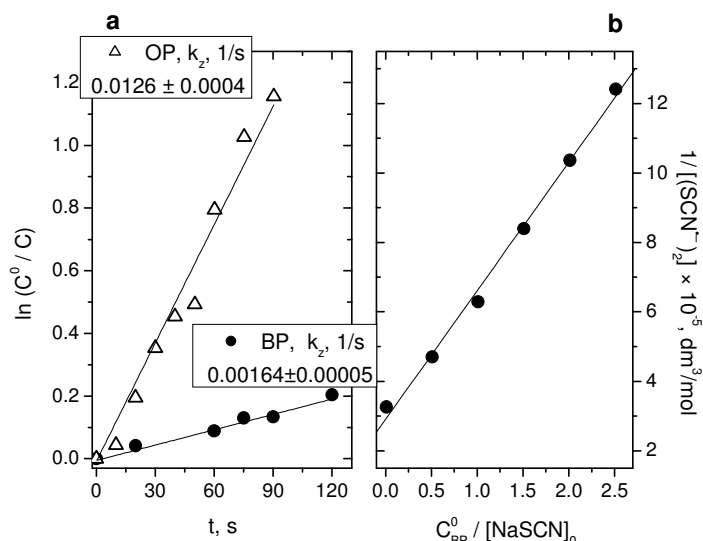
Badania kinetyczne, umożliwiające wyznaczenie stałych szybkości reakcji rodników <sup>•</sup>OH z BP i OP przeprowadzono zgodnie z przedstawioną wcześniej procedurą, dla degradacji WWA i wykorzystując podany schemat obejmujący reakcje (25÷30). Warunki doświadczeń ustalono tak, by pochodne fenolowe występowały w formie niezdisocjowanej, a stężenie nadtlenu wodoru zapewniało maksymalną absorpcję promieniowania. Dla stężenia BP 8×10<sup>-5</sup> mol/dm<sup>3</sup>, pH roztworu reakcyjnego ustalono na 5 i stężenie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na 1 mol/dm<sup>3</sup>. Wówczas stopień dysocjacji BP wynosił 6×10<sup>-4</sup>, a nadtlenu wodoru 2.5×10<sup>-7</sup>. Ułamek promieniowania absorbowany przez H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> był równy 0,93 (równanie 27). W przypadku OP przy stężeniu 3×10<sup>-5</sup> mol/dm<sup>3</sup> i pH = 7, stężenie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wynosiło 0,1 mol/dm<sup>3</sup>. Warunki te zapewniały niewielki stopień dysocjacji OP (4×10<sup>-4</sup>) i nadtlenu wodoru (2,5×10<sup>-5</sup>), a absorpcja promieniowania przez H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> osiągała wartość 99%. Wyznaczone wartości stałej pseudo-pierwszorzędowej *k<sub>z</sub>* (równanie 28) przedstawia rysunek 23a [131]. Obliczone wartości stałej szybkości reakcji rodników hydroksylowych z BP i OP zestawiono w tabeli 1, wraz z dostępnymi danymi literaturowymi.

Przedstawioną powyżej procedurę wykorzystano także do zbadania wpływu temperatury w zakresie od 15°C do 45°C na przebieg degradacji BP i wyznaczenia stałych szybkości oraz energii aktywacji. Szybkość reakcji ze wzrostem temperatury nieznacznie wzrastała, obliczona z zależności Arrheniusa energia aktywacji reakcji BP z rodnikami hydroksylowymi wynosiła 28,7±1,1 kJ/mol.

Ze względu na pewne wątpliwości dotyczące degradacji BP w układzie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV w obecności zmiataczy rodników hydroksylowych, postanowiono sprawdzić, czy wyznaczona stała szybkości reakcji *k<sub>OH</sub>*, rzeczywiście dotyczy wyłącznie reakcji z rodnikami hydroksylowymi. W tym celu degradowano BP za pomocą rodników <sup>•</sup>OH wytwarzanych poprzez radiolizę wody.

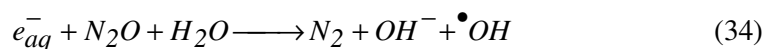
Stałą szybkości BP z rodnikami hydroksylowymi wyznaczono, wykorzystując współzawodnictwo pomiędzy BP i anionami tiocyjanianowymi, zgodnie z poniższymi reakcjami:





Rys. 23 a. Wyznaczanie pseudo-pierwszorzędowej stałej szybkości reakcji zaniku BP i OP. Dla BP  $\text{pH} = 5$ ;  $C_{\text{H}}^0 = 1 \text{ mol/dm}^3$ ;  $C_{\text{BP}}^0 = 8 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ ; a dla OP  $\text{pH} = 7$ ;  $C_{\text{H}}^0 = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ ;  $C_{\text{OP}}^0 = 3 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ . b. Wykres zależności (36) pozwalający wyznaczyć stałą szybkości reakcji BP z rodnikami  $\bullet\text{OH}$  w procesie radiolizy wody.  $[\text{HOSCN}^{\bullet-}] \equiv [\text{SCN}^{\bullet-}]_2$

Wartość stałej szybkości  $k_{33}$  wynosi  $1,4 \times 10^{10} \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$  [174]. Próbki w kuwecie kwarcowej o drodze optycznej 1 cm, zawierające BP i tiocyjanian sodu albo sam tiocyjanian napromieniowano impulsowo strumieniem elektronów. Roztwór był nasycony tlenkiem diazotu w celu usunięcia z roztworu generowanego w wyniku radiolizy uwodnionego elektronu i jednocześnie podwojenia wydajności powstających rodników hydroksylowych:



Stężenie anionów  $\text{SCN}^-$  było stałe ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ), a stężenie BP zmieniano w zakresie od  $5,0 \times 10^{-5}$  do  $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ . Warunki te zapewniały całkowitą konsumpcję rodników  $\bullet\text{OH}$ , a więc cała ilość wygenerowanych rodników przekształcała się w produkty:

$$[\bullet\text{OH}]_0 = [\text{BP}^\bullet] + [\text{HOSCN}^{\bullet-}] \quad (35)$$

Jednocześnie stężenia początkowe BP i tiocyjanianu można było uznać za stałe w czasie eksperymentu. Dzieliąc stronami równania kinetyczne (32) i (33), a następnie całkując przy założeniu stałości stężeń początkowych trwałych substratów, otrzymano:

$$\frac{k_{\text{OH}}}{k_{33}} = \frac{[\text{SCN}^-]_0 [\text{BP}^\bullet]}{[\text{HOSCN}^{\bullet-}] C_{\text{BP}}^0} \quad (36)$$

Wstawiając do (36) zależność na stężenie  $[BP^*]$  z (35) i po przekształceniu otrzymano równanie (37), z którego wyznaczono  $k_{OH}$ :

$$\frac{1}{[HO\dot{S}CN^{\bullet-}]} = \frac{1}{[OH]_0} + \frac{k_{OH}}{k_{33}[OH]_0} \frac{C_{BP}^0}{[SCN^-]_0} \quad (37)$$

Stężenie produktu reakcji rodniko-anionu hydroksytiocyjanianowego śledzono poprzez tworzący się natychmiast rodniko-anion ditiocyjanianowy  $(SCN)_2^{\bullet-}$ , którego stężenie oznaczano spektrofotometrycznie przy długości fali 480 nm [122]. Wykres zależności zgodnie z równaniem (37) przedstawiono na rysunku 23b. Obliczoną z nachylenia prostej wartość stałej  $k_{OH}$  przedstawiono w Tabeli 2. Początkowe stężenie generowanych rodników hydroksylowych, obliczone z przecięcia prostej z osią Y, równe  $3,6 \times 10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup> było zgodne z wartością wynikającą z zastosowanej dawki promieniowania i wydajności radiacyjnej rodników  $\bullet OH$  w radiolizie wody.

Tabela 2. Porównanie wartości stałych szybkości reakcji BP I OP z rodnikami hydroksylowymi

Rodzaj badań, Źródło	BP	OP
	$k_{OH}$ , dm <sup>3</sup> /mol·s	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV, [131]		
Metoda bezpośrednia	$(4,8 \pm 0,7) \times 10^9$	$(4,2 \pm 1,2) \times 10^9$
Metoda kompetencyjna	$(5,0 \pm 0,2) \times 10^9$	
[103]	-	$6,4 \times 10^9$
Ozonowanie, [51]	-	$1,4 \times 10^{10}$
Reakcja Fentona, [82]	$9,2 \times 10^9$	-
Radioliza, [131]	$(2,0 \pm 0,2) \times 10^{10}$	-
Nieznany, [175]	$\sim 9,3 \times 10^9$	-

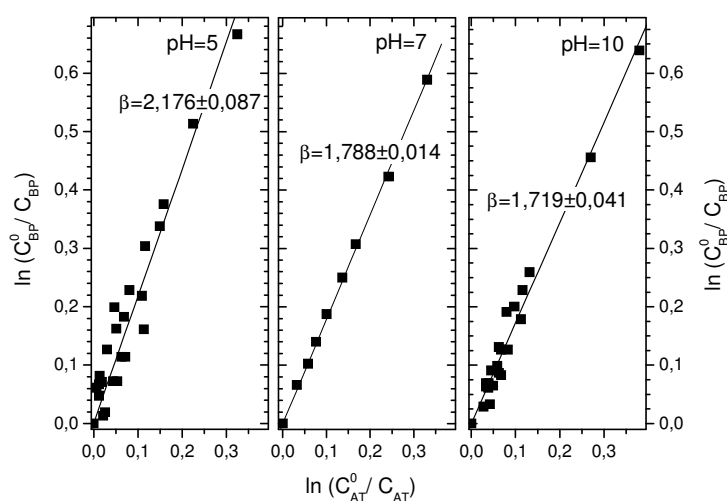
Wyznaczona stała szybkości dla reakcji OP z rodnikami hydroksylowymi jest bliska wartościom cytowanym w literaturze, wyznaczonym w różnych układach reakcyjnych (tab. 2). Dla BP uzyskane wartości są również bliskie stałym wyznaczonym przez innych autorów. Różnica pomiędzy wartością  $k_{OH}$  wyznaczoną w doświadczeniach radiolizy wody i fotolizy nadtlenu wodoru, ani nie potwierdza, ani nie wyklucza przebiegu degradacji BP zgodnie z tzw. „trzecią drogą” w układzie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. Jednakże nieznacznie niższa wartość stałej szybkości dla fotolizy BP w obecności nadtlenu wodoru może wskazywać na dodatkową reakcję zużywającą rodniki  $\bullet OH$ , nieuwzględnioną w modelu kinetycznym.

Stałą szybkości BP z rodnikami hydroksylowymi wyznaczono w układzie  $H_2O_2/UV$  wykorzystując również metodę współzawodnictwa. Jako wzorzec zastosowano atrazynę (1-chloro-3-etyloamino-5-izopropylamino-2,4,6-triazyna) (AT), związek często stosowany do tego celu, o stałej szybkości reakcji z rodnikami  $\bullet OH$  równej  $2,3 \times 10^9 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$  [103]. Badania przeprowadzono dla trzech wartości pH roztworu reakcyjnego: 5, 7 i 10. Atrazyna o wartości  $pK_a = 1,6$ , więc w całym badanym zakresie pH występuje w jednej formie, a stała szybkości jest niezmienna [176]. Zastosowanie nadmiaru nadtlenku wodoru ( $0,5 \div 1 \text{ mol/dm}^3$ ) zredukowało praktycznie do zera możliwość przebiegu fotolizy AT i BP.

Szybkość reakcji z obydwoma substratami, przy braku bezpośredniej fotolizy, wyrażają równania:

$$-\frac{dC_{BP}}{dt} = k_{OH} [ \bullet OH ] C_{BP} \quad (38)$$

$$-\frac{dC_{AT}}{dt} = k_{39} [ \bullet OH ] C_{AT} \quad (39)$$



Rys. 24. Wyznaczanie stałej szybkości reakcji zaniku BP metodą współzawodnictwa z atrazyną dla różnych wartości pH

Po podzieleniu równań przez siebie i scałkowaniu otrzymano zależność dogodną do wyznaczenia stałych szybkości (rys. 24).

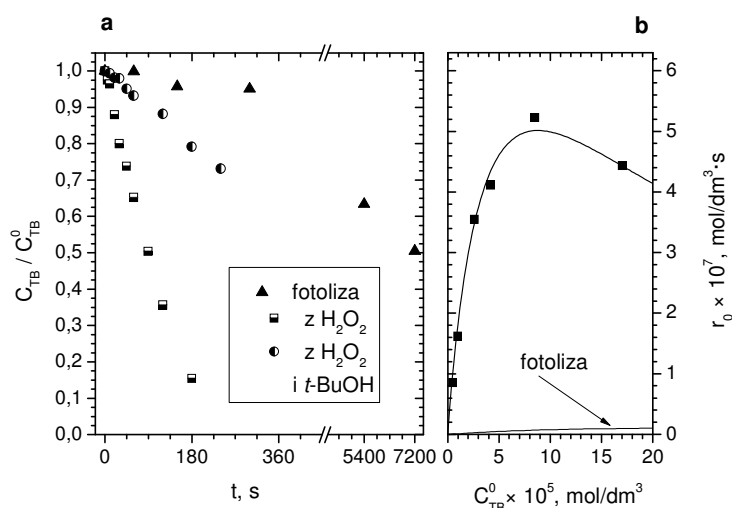
$$\ln \frac{C_{BP}^0}{C_{BP}} = \beta \ln \frac{C_{AT}^0}{C_{AT}} \quad \text{gdzie} \quad \beta = \frac{k_{OH}}{k_{39}} \quad (40)$$

Uzyskana wartość stałej szybkości reakcji BP z rodnikami hydroksylowymi (tab. 2) jest zgodna z wartością stałej wyznaczonej metodą bezpośrednią. Wzrost pH powodował spadek wartości stałej do  $4,11 \times 10^9 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$  przy  $pH = 7$

i  $3,95 \times 10^9 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$  przy  $\text{pH} = 10$ . Przyczyną zaobserwowanej zależności była dysocjacja BP ( $\text{pK}_a = 8,24$ ). Nasuwa się zatem wniosek, że anion BP reaguje z rodnikami  $\cdot\text{OH}$  nieznacznie wolniej.

### 5.3. Rozkład trenbolonu

Badania degradacji pod działaniem rodników hydroksylowych generowanych poprzez fotolizę nadtlenu wodoru, poddano też przedstawiciela sterydów anabolicznych, a mianowicie trenbolon (TB) [102]. Jego degradacja pod działaniem promieniowania o długości fali 254 nm charakteryzowała się niewielką wydajnością kwantową zaniku, około 0,003. Dodatek do układu nadtlenu wodoru, najlepiej w ilości około  $1 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ , powodował znaczące przyspieszenie procesu. Ilustrują to wykresy na rysunku 25a. Największą szybkość zaniku TB obserwowano dla roztworów kwaśnych, a wzrost zasadowości powodował zmniejszenie szybkości reakcji, podobnie jak w poprzednich przypadkach. Wprowadzenie do mieszaniny reakcyjnej zmiatacza rodników (alkohol tert-butyłowy) spowodowało wyraźne spowolnienie reakcji (rys. 25a), można więc przypuszczać, że reakcja rodnikowa jest reakcją dominującą w rozkładzie TB.



Rys. 25 a. Porównanie przebiegu zmian stężeń TB w czasie fotolizy bez i z udziałem  $\text{H}_2\text{O}_2$  oraz w obecności *tert*-butanolu.  $\text{pH} = 7$ ;  $C_{\text{TB}}^0 = 5,2 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ ;  $C_{\text{H}}^0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ ;  $C_{t\text{-BuOH}}^0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ ;  $E_0 = 4,3 \times 10^{-6} \text{ einstein/dm}^3\cdot\text{s}$ . b. Zależność początkowej szybkości reakcji od początkowego stężenia TB.  $\text{pH} = 7$ ,  $C_{\text{H}}^0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ ;  $E_0 = 4,3 \times 10^{-6} \text{ einstein/dm}^3\cdot\text{s}$

Szybkość zaniku TB zależna była, podobnie jak w przypadku BP, od stężenia wyjściowego sterydu (rys. 25b). Dla stężenia początkowego rzędu  $3 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  obserwowano maksymalną szybkość zaniku TB. Spadek szybkości

przy wyższych stężeniach początkowych wynikał z intensywnej absorpcji promieniowania przez TB ( $\epsilon \approx 6000 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$ ), co powodowało ograniczenie fotolizy  $\text{H}_2\text{O}_2$  i zmniejszenie ilości powstających rodników hydroksylowych. Natomiast fotoliza TB jest reakcją bardzo wolną.

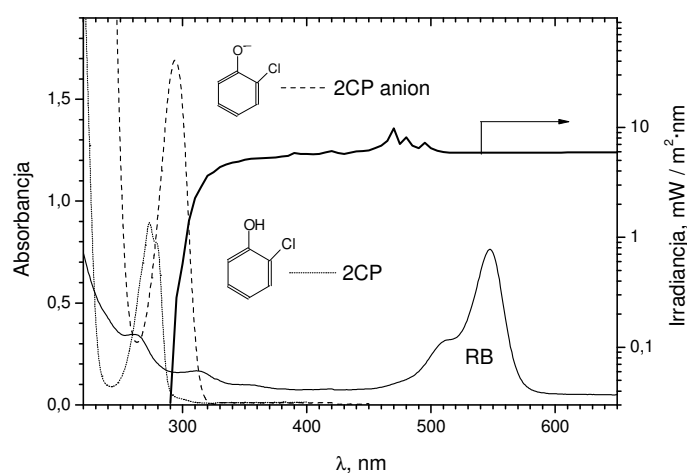
Wykorzystując wyniki doświadczeń wykonanych przy nadmiarze  $\text{H}_2\text{O}_2$  wyznaczono stałą pseudopierwszorzędową reakcji zaniku TB. Z kolei, podobnie jak w poprzednich pracach, korzystając z przybliżenia do stanu stacjonarnego dla stężenia rodników hydroksylowych obliczono drugorzędową stałą szybkości TB z rodnikami  $\cdot\text{OH}$ . Wynosiła ona  $4,3 \pm 0,8 \times 10^9 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$ . ( $k_z = 0,00598 \pm 0.00012 \text{ 1/s}$ ).

Przeprowadzone badania nad degradacją zanieczyszczeń w układzie nad-tlenek wodoru – promieniowanie UV potwierdziły wysoką skuteczność tej metody do eliminacji związków organicznych. Wyznaczone wartości stałych szybkości reakcji rodników  $\cdot\text{OH}$  są bardzo wysokie, bliskie granicznym wartościom stałych dla reakcji kontrolowanych dyfuzyjnie, co jest typowe dla reakcji rodników hydroksylowych. Zaobserwowany intrygujący przebieg reakcji degradacji BP w obecności zmiataczy rodników hydroksylowych niestety nie udało się wyjaśnić. Pozostawia to pewne wątpliwości odnośnie mechanizmu reakcji BP z rodnikami  $\cdot\text{OH}$ , których wyjaśnienie wymaga dalszych badań.

## 6. ROZKŁAD ZANIECZYSZCZEŃ NA DRODZE FOTOSENSYBILIZOWANEGO UTLENIANIA

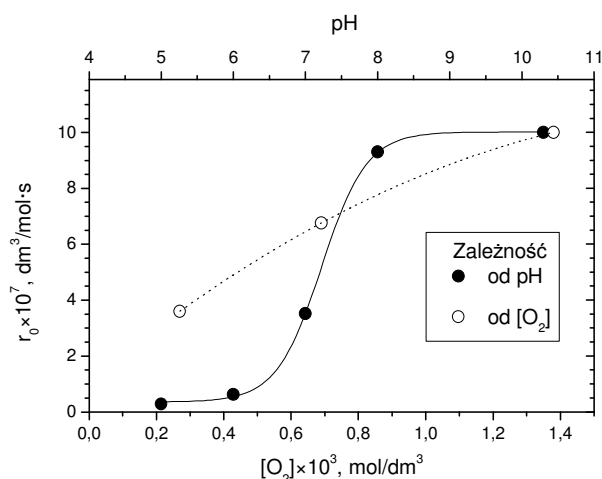
### 6.1. Degradacja 2-chlorofenolu

Badania degradacji 2-chlorofenolu (2CP) w układzie homogenicznym z zastosowaniem rózu bengalskiego (RB) jako sensybilizatora prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 1,2 dm<sup>3</sup>, stosując zanurzeniowe lampy ksenonowe. Rysunek 26 przedstawia widma absorpcyjne reagentów oraz widmo emisji stosowanego źródła światła. Porównanie widm substratów i lampy wskazuje na możliwość przebiegu fotolizy 2CP, a zwłaszcza anionu chlorofenolanowego. Wykonane doświadczenia potwierdziły dość efektywny przebieg fotolizy. 90 minutowa ekspozycja roztworu powodowała ubytek 2CP sięgający 12% przy pH = 10,3 i poniżej 1% dla pH = 6. Oszacowane wydajności kwantowe zaniku 2CP wynosiły 0,15 i 0,04 odpowiednio dla anionu i niezdysonowanego 2CP [161].



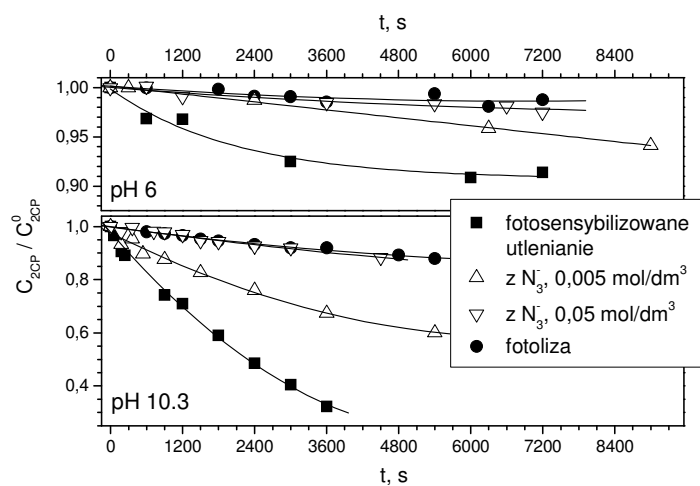
Rys. 26. Widma absorpcyjne rózu bengalskiego ( $[RB] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ ), 2CP i jego anionu ( $C_{2CP}^0 = 4,5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ) na tle widma emisyjnego lampy ksenonowej (pogrubiona linia ciągła)

Wstępne badania pozwoliły ustalić optymalne warunki generowania cząsteczkowego tlenu singletowego przez RB, tj. jego stężenie i pH roztworu reakcyjnego przy stosowanych mocach promieniowania. Następnie zbadano wpływ parametrów reakcyjnych na przebieg rozkładu 2CP (rys. 27). Okazało się, że najszybciej substrat zanika w środowisku alkalicznym, a więc anion chlorofenolanowy jest bardziej podatny na rozkład ( $pK_a = 8,53$  [177]). Stwierdzono też, że wzrost stężenia tlenu w roztworze przyspiesza reakcję, a jego brak hamuje jej przebieg.



Rys. 27. Porównanie szybkości początkowych zaniku 2CP w zależności od pH roztworu reakcyjnego ( $[O_2] = 0,27 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ) i stężenia tlenu (pH = 10,3).  
 $C_{2CP}^0 = 3 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$   $C_{RB} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$

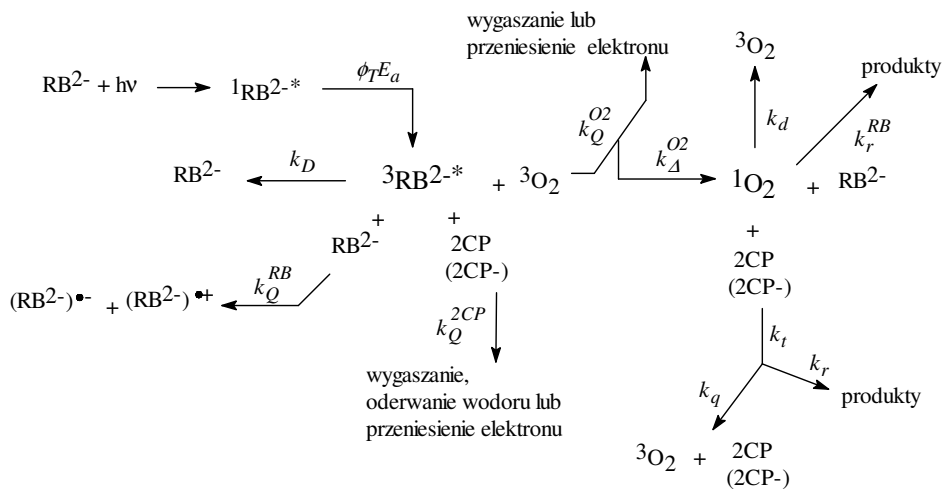
Badania degradacji w obecności azodyku sodowego – substancji selektywnie wygaszającej cząsteczkowy tlen singletowy, pozwoliły wykazać, że reakcja 2CP i jego anionu właśnie z tlenem singletowym jest dominującą drogą degradacji zanieczyszczenia.



Rys. 28. Zmiany względnego stężenia 2CP w czasie fotolizy i fotosensybilizowanego utleniania bez i z dodatkiem azodyku sodowego dla roztworów reakcyjnych o pH = 6 i 10,3

Przedstawione na rysunku 28 zależności pokazują, że w obecności jonów azydkowych o odpowiednim stężeniu, redukcja stężenia 2CP a także jego anionu w czasie pokrywa się ze zmianami zarejestrowanymi podczas samej fotolizy.

Wyniki doświadczalne oraz dane literaturowe umożliwiły zbudowanie modelu kinetycznego procesu, uwzględniającego nie tylko reakcje 2CP z tlenem singletowym ale też reakcje ze wzbudzonym sensybilizatorem (rys. 29) [161].



Rys. 29. Schemat reakcji fotosensybilizowanego utleniania 2CP z użyciem różu bengalskiego jako sensybilizatora

Absorpcja promieniowania przez dianion RB ( $\text{RB}^{2-}$ ) powoduje jego przejście do wzbudzonego stanu singletowego ( $^1\text{RB}^{2-*}$ ), który z kolei prawie całkowicie ( $\phi_T = 0,98$ , [178]) przechodzi do wzbudzonego stanu trypletowego ( $^3\text{RB}^{2-*}$ ). Czas życia cząsteczek RB w tym stanie sięga  $150 \mu\text{s}$  [179] i mogą one powrócić do stanu podstawowego (fosforescencja, relaksacja) lub mogą wejść w reakcję z niewzbudzonymi cząsteczkami RB, dając zredukowane i utlenione formy RB ( $(\text{RB}^{2-})^{\bullet-}$ ,  $(\text{RB}^{2-})^{\bullet+}$ ) [180]. Jeżeli w roztworze wodnym obecny jest tlen, może on wygasić wzbudzony stan trypletowy RB przez fizyczne rozproszenie energii lub chemicznie, dając tlen singletowy ( $^1\text{O}_2$ ) lub rodniko-anion ponadtlenkowy ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ). Podobnie cząsteczki zanieczyszczenia 2CP mogą spowodować fizyczne lub chemiczne, wygaszenie wzbudzonego sensybilizatora, jednak prawdopodobieństwo reakcji chemicznych jest bardzo małe [177, 181]. Cząsteczkowy tlen singletowy ( $^1\text{O}_2$ ) może zanikać przez relaksację do stanu podstawowego lub w reakcji z dianionem RB ( $\text{RB}^{2-}$ ) [182]. W reakcji z 2CP tlen singletowy może ulec wygaszeniu ze stałą szybkości  $k_q$  lub może ulec chemicznej przemianie w produkty utlenienia ze stałą szybkości  $k_r$ . Anion chlorofenolanowy ( $2\text{CP}^-$ ) wstępuje w analogiczne reakcje ze stałymi szybkości odpowiednio  $k'_q$  i  $k'_r$ .

Zgodnie z powyższym schematem (rys. 29), zaniehbując fotolizę 2CP i zakładając, że reakcja ze wzbudzonym sensybilizatorem ma charakter fizyczny, co jest zgodne z danymi eksperymentalnymi z jonem azydkowym, szybkość zaniku 2CP można wyrazić równaniem:

$$-\frac{dC_{2CP}}{dt} = k_r [^1O_2] C_{2CP} + k_r' [^1O_2] C_{2CP} \quad (41)$$

Gdy weźmiemy pod uwagę reakcję biegnącą w roztworze o pH = 6, przy którym praktycznie istnieje jedynie niezdysojowany 2CP (stopień dysojacji  $\alpha = 0.0028$ ), to drugi człon w równaniu (41) może zostać pominięty. Korzystając dwukrotnie z przybliżenia stanu stacjonarnego dla stężenia  $^1O_2$  i  $^3(RB^{2-})^*$ , otrzymujemy:

$$[^1O_2] = \frac{k_{\Delta}^{O_2} [^3(RB^{2-})^*] [O_2]}{k_d + (k_r + k_q) C_{2CP} + k_r^{RB} C_{RB}} \quad (42)$$

$$[^3(RB^{2-})^*] = \frac{\phi_T E_a}{k_D + k_Q^{RB} C_{RB} + k_Q^{O_2} [O_2] + k_Q^{2CP} C_{2CP}} \quad (43)$$

Przy stężeniu RB wynoszącym  $1 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup> wielkości w mianownikach równań (42) i (43) oraz dodatkowo wielkość stałej zaniku  $k_D$  w (43) można zaniedbać ze względu na ich małe wartości w porównaniu z pozostałymi wielkościami (Tab. 3). Zatem pseudostacjonarne stężenie cząsteczkowego tlenu singletowego wyraża zależność:

$$[^1O_2] = \frac{\phi_T E_a k_{\Delta}^{O_2} [O_2]}{(k_d + k_t C_{2CP}) (k_Q^{O_2} [O_2] + k_Q^{2CP} C_{2CP})} \quad (44)$$

gdzie:  $k_t = k_r + k_q$ .

Podstawienie równania (44) do (41) (dla pH = 6) i po przekształceniu daje:

$$r = -\frac{dC_{2CP}}{dt} = \frac{\phi_{\Delta} E_a k_r C_{2CP}}{(k_d + k_t C_{2CP}) \left( 1 + \frac{k_Q^{2CP} C_{2CP}}{k_Q^{O_2} [O_2]} \right)} \quad (45)$$

gdzie wydajność kwantowa tworzenia tlenu singletowego  $\phi_{\Delta} = \phi_T k_{\Delta}^{O_2} / k_Q^{O_2}$ , a iloraz stałych szybkości przedstawia ułamek wzbudzonego tripletu RB, który po wygaszeniu tlenem daje  $^1O_2$ .

Należy zauważyć, że równanie (45), w ogólnej postaci, można uprościć gdy wzbudzony sensybilizator jest słabo wygaszany przez badany związek w porównaniu z wygaszaniem przez tlen, tzn., kiedy iloraz w mianowniku (45) jest dużo mniejszy od jedności. Stosując to założenie, uproszczone równanie (45)

było wykorzystywane do opisu sensybilizowanego fotoutleniania przez wielu autorów [183, 184, 185].

Wykorzystanie równania (45) do opisu reakcji w początkowym stadium pozwala oznaczyć nieznanne parametry kinetyczne dla 2CP i anionu 2CP w serii eksperymentów wykonanych, odpowiednio przy pH 6 i 10,3:  $k_t$ ,  $k_r$ ,  $k'_t$  oraz  $k'_Q^{2CP}$ . Stałą wygaszania tripletu RB przez 2CP  $k_Q^{2CP}$  wyznaczono w dodatkowym doświadczeniu za pomocą fotolizy błyskowej, a pozostałe wartości stałych zaczerpnięto z literatury (tab. 3).

Tabela 3. Wartości literaturowe stałych kinetycznych dla fotosensybilizowanego utleniania z użyciem RB

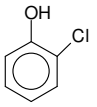
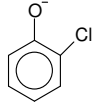
Stała	$\phi_T$	$k_D$ , 1/s	$k_Q^{RB}$ , dm <sup>3</sup> /mol·s	$k_Q^{O_2}$ , dm <sup>3</sup> /mol·s	$k_A^{O_2}$ , dm <sup>3</sup> /mol·s	$k_d$ , 1/s	$k_r^{RB}$ , dm <sup>3</sup> /mol·s
Wartość	0,98	$6.7 \times 10^3$	$7.6 \times 10^8$	$1.6 \times 10^9$	$1.24 \times 10^9$	$2.4 \times 10^5$	$2 \times 10^7$
Źródło	[178]	[179]	[180]	[180]	<sup>a</sup>	[186]	[182] <sup>b</sup>

<sup>a</sup> obliczone z  $\phi_A/\phi_T = k_A^{O_2}/k_Q^{O_2}$ ;

<sup>b</sup> w metanolu.

Szybkość początkową reakcji wyznaczano przez różniczkowanie krzywej opisującej doświadczalne punkty ( $C_{2CP}$ ,  $t$ ) ze współczynnikiem korelacji wyższym niż 0,96. Uzyskane wartości szybkości początkowej poddawano korekcji uwzględniającej przebieg fotolizy bezpośredniej. Procedurę estymacyjną stałych szybkości reakcji przeprowadzono za pomocą nieliniowej regresji wykorzystując metodę optymalizacji Marquardta dla wskaźnika jakości definiowanego jako suma kwadratów odchyleń punktów doświadczalnych od wartości uzyskanych z równania (45). Wyniki obliczeń zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Stałe szybkości reakcji 2CP z tlenem singletowym i wzbudzonym RB

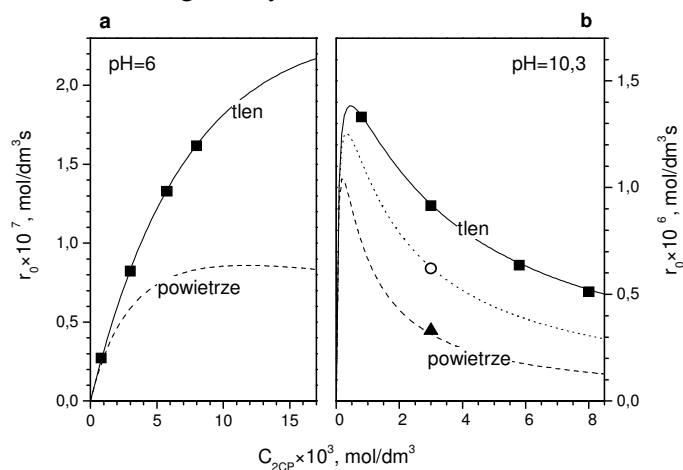
Źródło	[181]	za [187]	[188]	[161]	[163]	
Stała szybkości dm <sup>3</sup> /mol·s				Reaktor zbiornikowy, 1 dm <sup>3</sup>	Reaktor płytowy, 0,01 dm <sup>3</sup>	
	$k_r$	$\sim 9 \times 10^6$	-	-	$(3,82 \pm 0,07) \times 10^5$	$(1,5 \pm 0,1) \times 10^5$
	$k_t$	-	-	-	$(1,33 \pm 0,09) \times 10^6$	$(7,0 \pm 1,8) \times 10^7$
	$k_Q^{2CP}$	-	-	-	<sup>a</sup> $(4,8 \pm 0,5) \times 10^7$	$(1,3 \pm 3,6) \times 10^6$
	$k_r'$	$1,9 \times 10^8$	$1,7 \times 10^7$	$2,2 \times 10^8$	<sup>b</sup> $2,05 \times 10^8$	$(8,1 \pm 0,7) \times 10^7$
	$k_t'$	-	$2,3 \times 10^8$	$6,8 \times 10^8$	$(2,36 \pm 0,03) \times 10^9$	$(9,5 \pm 3,7) \times 10^8$
	$k'_Q^{2CP}$	-	-	-	$(7,26 \pm 0,19) \times 10^8$	$(1,2 \pm 0,5) \times 10^9$

<sup>a</sup> z pomiarów za pomocą fotolizy błyskowej;

<sup>b</sup> średnia wartość z pracy [181] i [188].

Wyznaczone stałe kinetyczne wskazują, że reakcja tlenu singletowego z anionem chlorofenolanowym jest około tysiąca razy szybsza niż z cząsteczką 2CP (odpowiednie stałe szybkości:  $2,0 \times 10^8$  i  $3,8 \times 10^5$  dm<sup>3</sup>/mol·s). Wartość stałej  $k_t'$  jest większa o jeden rząd wielkości od danych literaturowych. Stałe szybkości wygaszania tripletu RB przez 2CP oraz anion chlorofenolanowy, zgodnie z naszą wiedzą, zostały wyznaczone po raz pierwszy.

Wykorzystując obliczone stałe szybkości, zależność szybkości reakcji od stężenia początkowego 2CP opisana równaniem (45) została przedstawiona na rysunku 30, łącznie z danymi doświadczalnymi dla pH = 6 i pH = 10,3 [161]. Przebiegi zmian szybkości reakcji przedstawiono dla roztworów reakcyjnych nasyconych tlenem, mieszaniną azotu i tlenu 50/50 obj. oraz powietrzem. Porównanie danych eksperymentalnych z wykreślonymi krzywymi świadczy o poprawności obliczeń oraz potwierdza nietypową zależność spadku szybkości reakcji wraz ze wzrostem stężenia substratu, obserwowaną przy pH = 10,3 i w badanym zakresie stężeń. Podobne zjawisko powinno być obserwowane także przy niskich wartościach pH (niezdysocjowany 2CP), ale przy wyższych stężeniach 2CP lub mniejszej zawartości tlenu. Zmniejszanie szybkości procesu wskazuje na znaczącą rolę fizycznego wygaszania przez substrat tlenu singletowego, a także wzbudzonego sensybilizatora.



Rys. 30. Zależność szybkości sensybilizowanego fotoutleniania 2CP od jego stężenia przy różnej zawartości tlenu w roztworach o pH 6 (a) i 10,3 (b). Krzywe wyznaczone z równania (45)

Badania procesu fotosensybilizowanego utleniania 2CP w układzie homogenicznym przeprowadzono także w płaskich reaktorach szklanych ( $6 \times 10$  cm) o pojemności około 0,01 dm<sup>3</sup>, stosując zewnętrzne źródło promieniowania i RB jako sensybilizator [163]. Wykonane obliczenia kinetyczne w oparciu o rezultaty doświadczeń uzyskanych w tym układzie reakcyjnym dla innych zakresów stężeń doprowadziły do zbliżonych wartości stałych kinetycznych (tab. 4, ostat-

nia kolumna). Potwierdza to poprawność uzyskanych wyników oraz w pewnej mierze przyjętych założeń i uproszczeń w przeprowadzonych obliczeniach.

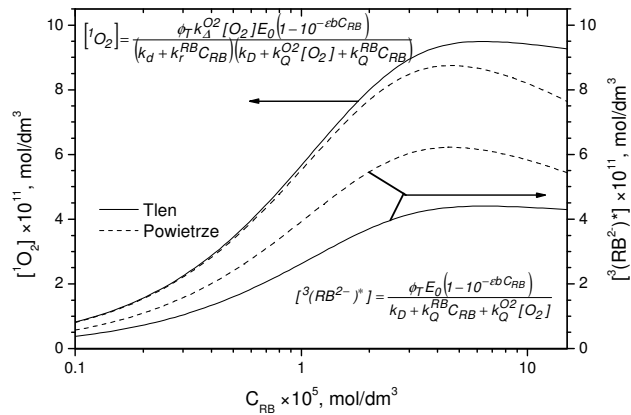
Efektywność procesu fotosensybilizowanego utleniania jest zależna w znacznej mierze od stężeń sensybilizatora i tlenu w roztworze reakcyjnym. Korzystając ze schematu, przedstawionego na rysunku 29 możliwe jest rozważenie wpływu tych czynników na wydajność kwantową tworzenia tlenu singletowego w nieobecności zanieczyszczenia. Zgodnie z definicją wydajność tworzenia tlenu singletowego wyraża zależność:

$$\phi_{\Delta} = \frac{k_{\Delta}^{O_2} [{}^3(RB^{2-})^*] [O_2]}{E_a} \quad (46)$$

Podstawiając wyrażenie (43) na stacjonarne stężenie wzbudzonego RB do (46) dla  $C_{2CP} = 0$ , otrzymujemy:

$$\phi_{\Delta} = \frac{\phi_T k_{\Delta}^{O_2} [O_2]}{k_D + k_Q^{O_2} [O_2] + k_Q^{RB} C_{RB}} \quad (47)$$

Kiedy wartość iloczynu stałej wygaszania RB tlenem i stężenia tlenu  $k_Q^{O_2} [O_2]$  jest większa niż pozostałe dwa składniki w mianowniku (47), wydajność kwantowa tlenu singletowego nie zależy od stężenia tlenu. W naszym przypadku wartość  $\phi_{\Delta}$  dla roztworu nasyconego tlenem wynosi 0.76 i spada do wartości 0.74 dla roztworu znajdującego się w równowadze z powietrzem. Z kolei wzrost stężenia RB o jeden rząd wielkości z  $1 \times 10^{-5}$  na  $1 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> powoduje spadek wartości  $\phi_{\Delta}$  do 0.73 dla roztworu znajdującego się w równowadze z tlenem.



Rys. 31. Stężenia generowanego tlenu singletowego i wzbudzonego tripletowego RB w funkcji stężenia sensybilizatora. Zależności uzyskane na podstawie równań (42) i (43) dla  $C_{2CP} = 0$  i przy założeniu stosowalność prawa Lamberta-Beera w zakresie długości fal 450 to 600 nm ze średnim współczynnikiem absorpcji RB równym 12280 dm<sup>3</sup>/mol·cm.  $E_0 = 1,14 \times 10^{-4}$  einstein/dm<sup>3</sup>·s

Zmniejszenie stężenia sensybilizatora nie wpływa znacząco na zmianę wartości  $\phi_{\Delta}$  natomiast istotnie ogranicza populację wzbudzonego RB i w konsekwencji zmniejsza stacjonarne stężenie tlenu singletowego, co ilustruje rysunek 31. Wprowadzenie do układu 2CP powoduje dalsze zmniejszenie ilości wzbudzonego sensybilizatora, co wpływa na szybkość tworzenia tlenu singletowego. Tak więc, reakcja fizycznego wygaszania wzbudzonego RB przez 2CP, która współzawodniczy z wygaszaniem tlenem jest odpowiedzialna za obserwowaną zależność szybkości degradacji 2CP od stężenia tlenu (rys. 30).

Analiza roztworu reakcyjnego pozwoliła na wstępną identyfikację następujących produktów przejściowych powstających podczas fotoutleniania 2CP: pirokatechol, 2-chloro-1,4-benzochinon, 2-chlorohydrochinon i kwas maleinowy. Nie stwierdzono natomiast obecności 3-chloropirokatecholu, postulowanego przez Sehili i in. [188]. Produkty te powstawały zarówno przy degradacji 2CP (pH = 6) jak i anionu chlorofenolanowego (pH = 10,3). Tlen singletowy atakuje prawdopodobnie pozycję 4 pierścienia aromatycznego (lub 1,4 – endonadtlenek), dając 2-chlorohydrochinon, który przekształca się do 2-chlorobenzochinonu i dalej rozkłada się do kwasu maleinowego lub fumarowego. Pirokatechol może powstawać w rezultacie ataku  $^1\text{O}_2$  na pozycję 2 pierścienia, połączoną z oderwaniem atomu chloru. Pewne ilości pirokatecholu mogą też powstawać podczas fotolizy 2CP

Praktyczna realizacja sensybilizowanego utleniania do usuwania 2CP wymagałaby stężenia różu bengalskiego  $1 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>, pH roztworu reakcyjnego powyżej 8 i stężenia substratu nie wyższego niż  $1,5 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>. Jednakże, zastosowanie praktyczne fotosensybilizowanego utleniania w układzie homogenicznym wymagałoby opracowania metody wydzielenia sensybilizatora z roztworu poreakcyjnego. Prowadziłoby to do znacznego skomplikowania procesu oraz obniżenia jego efektywności. Dlatego też zastosowanie w procesie sensybilizatorów unieruchomionych na inertym i trwałym podłożu znacznie podniosłoby atrakcyjność metody i umożliwiłoby wielokrotne wykorzystanie sensybilizatora.

### ***6.1.1. Degradacja 2CP w układzie heterogenicznym***

Badania procesu fotosensybilizowanego utleniania 2CP przeprowadzono również w układzie heterogenicznym, gdzie stosowane sensybilizatory były osadzone na nośniku [162]. Jako nośnik zastosowano żele silanowe otrzymywane techniką zol-żel, z dodatkiem substancji poprawiającej hydrofilowość żelu. W badaniach wykorzystywano jako sensybilizatory róż bengalski, błękit metylenowy i chlorynę e6, które immobilizowano w cienkich błonach żelu silanowego pokrywającego ścianki płytowych fotoreaktorów.

Najsukuteczniejszym sensybilizatorem okazała się chloryna e6, która ponadto charakteryzowała się dobrą odpornością na fotowysybianie, najmniej efek-

tywnym sensybilizatorem był błękit metylenowy. Wyniki doświadczeń nad degradacją 2-CP przy zastosowaniu żelu z osadzonymi różem bengalskim i chloryną e6 jako sensybilizatorami wskazują, że szybkość reakcji zależy liniowo od stężenia tlenu oraz w pewnym zakresie również od stężenia 2CP. Przy wyższych zawartościach 2CP szybkość procesu stabilizuje się, co może świadczyć o wysyceniu powierzchni żelu przez substrat organiczny. W toku badań określono też rozmiary fotolizy bezpośredniej 2CP oraz wielkość jego adsorpcji na żelu. Przeprowadzone doświadczenia z użyciem światła słonecznego potwierdziły możliwość stosowania tego promieniowania do skutecznej degradacji 2-chlorofenolu [162].

Procesy katalityczne w układzie heterogenicznym są zazwyczaj opisywane kinetyką typu Langmuira-Hinshelwooda (L-H). Ten sposób podejścia jest również prezentowany przez wielu autorów w procesach fotokatalitycznej degradacji zanieczyszczeń z użyciem ditlenku tytanu [189, 190, 191, 192]. Zastosowanie kinetyki L-H do opisu procesu fotokatalizy prowadzi do wyznaczenia parametrów kinetycznych niezwiązanych bezpośrednio ze stałymi izotermi adsorpcji Langmuira. Oznacza to, że fizyczne znaczenie parametrów kinetyki L-H w reakcjach fotokatalitycznych jest odmienne. Te parametry są po prostu stałymi doświadczalnymi opisującymi degradację w danych warunkach doświadczalnych, obejmujących określony zakres stężeń substratów [90]. Ponadto stwierdzono, że stałe adsorpcji w równaniu L-H są zależne od wielkości strumienia padających fotonów [193].

Fotosensybilizowane utlenianie w układzie heterogenicznym jak dotychczas, według naszej wiedzy, nie było analizowane pod kątem opisu kinetycznego. W typowej kinetyce L-H przyjmuje się, że reagenty mogą się adsorbować w tych samych miejscach aktywnych powierzchni i jeden z reagentów może poruszać się po powierzchni. Jeżeli reakcja powierzchniowa jest reakcją decydującą o szybkości procesu, to dla dwóch reagentów A i B, równanie szybkości przybiera postać:

$$r = \frac{kK_A K_B [A][B]}{(1 + K_A [A] + K_B [B])^2} \quad (48)$$

gdzie:  $k$  – stała szybkości reakcji powierzchniowej,  $K$  – stała równowagi adsorpcyjnej.

Jeżeli założymy, że obydwa substraty adsorbują się w miejscach niezależnych, tzn. brak jest konkurencji o aktywne miejsca na powierzchni, równanie szybkości ma postać:

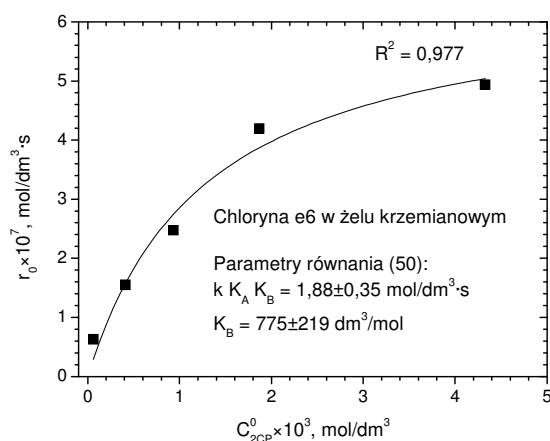
$$r = \frac{kK_A K_B [A][B]}{(1 + K_A [A])(1 + K_B [B])} \quad (49)$$

Kiedy iloczyn  $K_A [A]$  jest mniejszy od jedności – mała wartość stałej i niskie stężenie substratu, równanie szybkości upraszcza się do postaci wynikającej z tzw. mechanizmu Langmuira-Rideal'a [193]:

$$r = \frac{kK_A K_B [A][B]}{1 + K_B [B]} \quad (50)$$

W procesie sensybilizowanego utleniania, zanik degradowanego substratu może zachodzić według dwóch mechanizmów fotoutleniania. W przypadku 2CP, pierwszy polega na reakcji 2CP ze wzbudzonym sensybilizatorem i utworzeniu jonorodnika, który dalej reaguje z tlenem. Drugi mechanizm zakłada bezpośrednią reakcję wzbudzonego sensybilizatora z tlenem z utworzeniem tlenu singletowego i jego dalszą reakcją z 2CP. Wyniki naszych badań w układzie homogenicznym wskazywały, że dominującą drogą zaniku 2CP jest jego reakcja z tlenem singletowym. W przypadku immobilizowanego sensybilizatora reakcja może przebiegać inaczej. Jednak uzyskane w obydwu procesach podobne produkty degradacji wskazują, że utlenianie poprzez  $^1\text{O}_2$  również w układzie z immobilizowanym sensybilizatorem jest reakcją główną.

Zaadsorbowany tlen po reakcji z sensybilizatorem daje  $^1\text{O}_2$ , który może wędrować po powierzchni do spotkania z 2CP, lub też może ulec desorpcji i reagować z 2CP w roztworze. Czas życia tlenu singletowego w roztworze wodnym jest dostatecznie długi (4  $\mu\text{s}$ ) [186], by można taką alternatywę rozpatrywać.



Rys. 32. Zależność szybkości początkowych reakcji degradacji 2-chlorofenolu od jego początkowego stężenia w roztworze. Punkty – wyniki doświadczeń, linia – krzywa teoretyczna (równanie 50)

Na powierzchni żelu oprócz substratów reakcji może się też sorbować woda oraz nieorganiczne cząsteczki stanowiące składniki buforu. Procesy te mogą ograniczać dostępną powierzchnię, powodując zmniejszenie szybkości degradacji. Istotna z punktu widzenia generowania  $^1\text{O}_2$  jest adsorpcja tlenu w miejscach osadzenia sensybilizatora. Czas życia wzbudzonego sensybilizatora np. różu bengalskiego wynosi około 150  $\mu\text{s}$ , a w żelu ulega on prawdopodobnie wydłużeniu, co nie powinno stanowić przeszkody w dyfuzji tlenu po powierzchni z dość odległych miejsc. Można zatem przypuszczać, że 2CP i tlen mogą się

adsorbować w tych samych miejscach aktywnych. Jedynie natura chemiczna dodatkowych składników żelu może powodować istnienie na powierzchni miejsc, gdzie adsorpcja jednego z substratów będzie uprzywilejowana.

Uzyskane wyniki doświadczalne zostały wykorzystane do wyznaczenia stałych doświadczalnych. Równanie (48), zakładające współzawodnictwo tlenu i 2CP o miejsca aktywne na żelu nie zapewniało poprawnego opisu zależności. Dobre wyniki uzyskano dla równania (50), co może wskazywać na istnienie na powierzchni żelu miejsc o różnych preferencjach adsorpcyjnych. Dla równania (50) dopasowanie krzywej (rys. 32) jest dużo lepsze niż w pozostałych przypadkach, a ilość oznaczanych parametrów w stosunku do ilości wyników eksperymentalnych, czyni je bardziej wiarygodnym. Jednak są to tylko parametry równania doświadczalnego.

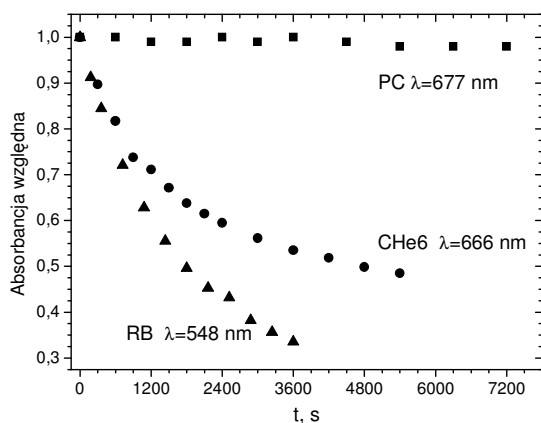
Istotnym wnioskiem praktycznym, wykonanych badań jest skuteczność degradacji przy użyciu immobilizowanego sensybilizatora i wybór polimeru silanowego jako podłoża. Wiele do życzenia pozostawia natomiast trwałość badanego sensybilizatora. Ostatnie doniesienia literaturowe [153] o skuteczności działania kompleksów organicznych rutenu osadzonych na folii polimeru krzemooorganicznego, potwierdzają walory nośnika silanowego, a jednocześnie obrany kierunek badań nad fotosensybilizowanym utlenianiem.

## 6.2. Degradacja n-butyloparabenu

Powodzenie badań nad fotosensybilizowanym utlenianiem jest ściśle związane z trwałością sensybilizatora. Większość sensybilizatorów ulega fotodegradacji, określanej mianem fotowysyblania. Proces ten jest spowodowany reakcją sensybilizatora w stanie podstawowym ze wzbudzonym sensybilizatorem oraz z generowanymi w układzie reaktywnymi cząsteczkami tlenowymi np. molekularnym tlenem singletowym. W procesie degradacji BP [164] obok wykorzystywanego wcześniej klasycznego sensybilizatora RB, zastosowano chlorek tetrasulfonowanej ftalocyjaniny glinowej (PC).

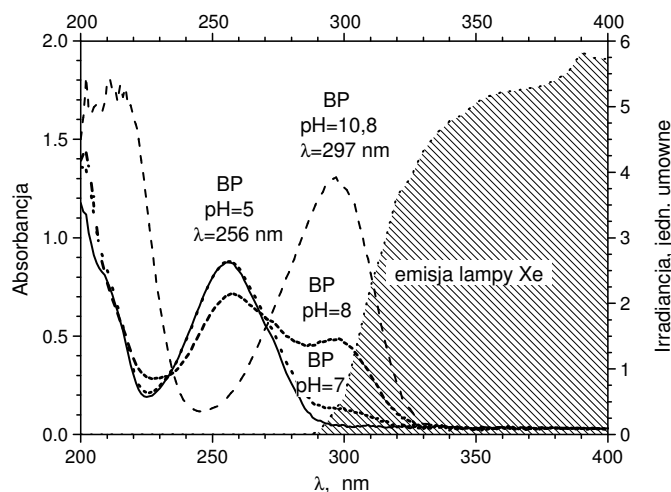
Charakteryzuje się on silną absorpcją promieniowania w zakresie widma słonecznego ( $\lambda = 351$  nm,  $\epsilon = 52166$  dm<sup>3</sup>/mol-cm i  $\lambda = 677$  nm,  $\epsilon = 125500$  dm<sup>3</sup>/mol-cm) oraz znaczną odpornością na fotowysyblanie. Rysunek 33 ilustruje trwałość PC w porównaniu ze stosowanymi wcześniej sensybilizatorami: RB i chloryną e6 (CHe6).

Jednak wydajności kwantowe osiągania stanu tripletowego i tworzenia tlenu singletowego są stosunkowo małe. Ponadto wielkości te charakteryzują się pewnym rozrzutem, wynikającym z różnego położenia grup sulfonowych we ftalocyjaninie ( $\phi_T = 0.28 \div 0.44$  [194]; ( $\phi_A = 0.22 \div 0.42$ ) [195]. Wyniki przedstawione na rysunku 33 wskazują na znaczną degradację RB i CHe6 w czasie ekspozycji na promieniowanie. Po jednej godzinie naświetlania absorbancja RB spada o około 77%, a CHe6 o około 45%. Podczas gdy absorbancja PC praktycznie nie ulega zmianie.



Rys. 33. Zmiany absorbancji RB, PC i CHe6 w czasie naświetlania roztworu lampą ksenonową.  $[CHe6] = 0,5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ ;  $C_{RB} = C_{PC} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$

Optymalne stężenia sensybilizatorów ustalono na podstawie obserwowanej szybkości zaniku BP i wynosiły one  $2 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  zarówno dla RB i PC. Wyższe stężenia sensybilizatorów powodowały spadek szybkości degradacji badanych związków, związany zapewne z agregacją RB i PC powodującą spadek efektywności generowania stanu wzbudzonego.



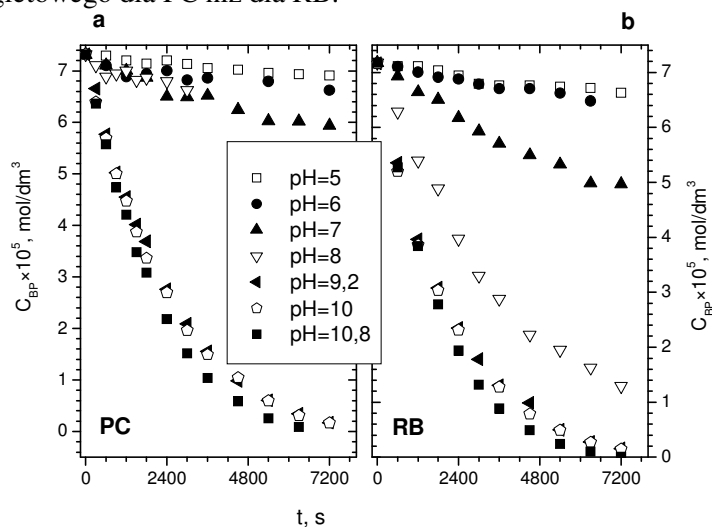
Rys. 34. Widmo absorpcyjne BP w roztworach o różnym pH oraz widmo promieniowania lampy ksenonowej docierające do przestrzeni reakcyjnej

Badania procesu sensybilizowanego fotoutleniania BP prowadzono w termostatowanym reaktorze o pojemności około  $1,2 \text{ dm}^3$ , stosując zanurzeniową lampę ksenonową. Widmo emisyjne lampy i widmo absorpcyjne BP, a szczególnie

jego anionu ( $pK_a = 8,24$ ) częściowo pokrywają się, zatem można podejrzewać udział fotolizy BP w procesie jego fotoutleniania (rys. 34).

Wykonane doświadczenia nie potwierdziły jednak przebiegu fotolizy BP w spodziewanym stopniu, zapewne ze względu na niedostateczną energię absorbowanego promieniowania. Jedynie w roztworze obojętnym po jednogodzinnym naświetlaniu odnotowano około 5% spadek stężenia BP, natomiast anion BP nie ulegał reakcji fotolizy [164].

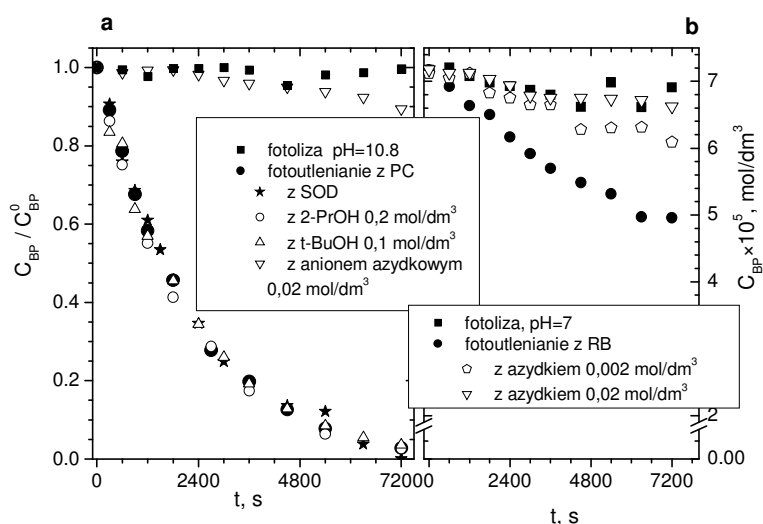
Zmiany pH roztworu reakcyjnego powodowały też zmiany szybkości zaniku BP w procesie sensybilizowanego fotoutleniania. Degradacja BP w środowisku alkalicznym zachodzi znacznie szybciej niż w roztworach obojętnym i kwaśnym (rys.35). Po naświetlaniu roztworu reakcyjnego z RB przez dwie godziny spadek stężenia BP wynosił około 10% dla pH = 5; 30% dla pH = 7 i prawie 100% dla pH = 10,8. Przy zastosowaniu jako sensybilizatora PC spadki te wynosiły odpowiednio: 6; 20 i 100%. Obserwacje te wskazują na dużo większą szybkość procesu degradacji anionu BP, bowiem stopień dysocjacji BP przy pH = 7 wynosi 5,4%, a przy pH = 10,8 dysocjacja jest prawie całkowita. Porównanie szybkości degradacji BP w doświadczeniach z RB i PC wskazuje na mniejszą efektywność procesu przy zastosowaniu PC, gdyż sensybilizator ten absorbuje prawie dwukrotnie więcej energii (RB –  $2,23 \times 10^{-5}$ , a PC –  $5,10 \times 10^{-5}$  einstein/dm<sup>3</sup>·s). Wynika z tego, że część energii absorbowanej przez PC nie prowadzi do rozkładu BP. Jest to zgodne z mniejszą wartością wydajności kwantowej tworzenia tlenu singletowego dla PC niż dla RB.



Rys. 35. Degradacja BP w roztworach o różnym pH na drodze fotoutleniania z użyciem jako sensybilizatora PC (a) i RB (b).  $C_{RB} = C_{PC} = 2 \times 10^{-5}$  M

W reakcjach fotosensybilizowanego utleniania obecność tlenu pozwala wnioskować o mechanizmie reakcji degradacji. Szybkość procesu rozkładu BP była większa w roztworach nasyconych tlenem niż powietrzem. Obserwowano

nawet, że w roztworze przedmuchiwany azotem, w początkowych stadiach reakcji miał miejsce spadek stężenia BP. Wprawdzie należy to przypisać niedostatecznemu usunięciu tlenu z roztworu, lecz nie świadczy to jeszcze o braku możliwości zaniku BP w reakcjach bez udziału tlenu. Dodatkowe informacje o mechanizmach, według których przebiega degradacja BP zebrano w serii doświadczeń przeprowadzonych w obecności zmiataczy rodników hydroksylo- wych – alkoholu *tert*-butylowego i 2-propanolu oraz dysmutazy ponadtlenkowej (SOD) reagującej selektywnie z aniono-rodnikiem ponadtlenkowym [64], czy w końcu z anionem azydkowym fizycznym wygaszaczem tlenu singletowego [187]. Wyniki tych eksperymentów dla reakcji przeprowadzonej z PC jako sensybilizatorem przedstawia rysunek 36a. Fotosensybilizowane utlenianie BP nie jest zakłócanie przez obecność zmiataczy rodników  $\cdot\text{OH}$  ani przez dodatek SOD, natomiast obecność azydku sodowego prawie całkowicie inhibituje rozkład BP. Co więcej, przebieg zaniku BP w początkowym okresie reakcji praktycznie pokrywa z zanikiem BP w drodze fotolizy bez udziału sensybilizatora. W przypadku reakcji z RB stwierdzono analogiczny wpływ azydku na proces (rys. 36b). Wskazuje to, że dominującą drogą degradacji BP jest reakcja z tlenem singletowym, czyli II typ procesu fotosensybilizowanego utleniania.



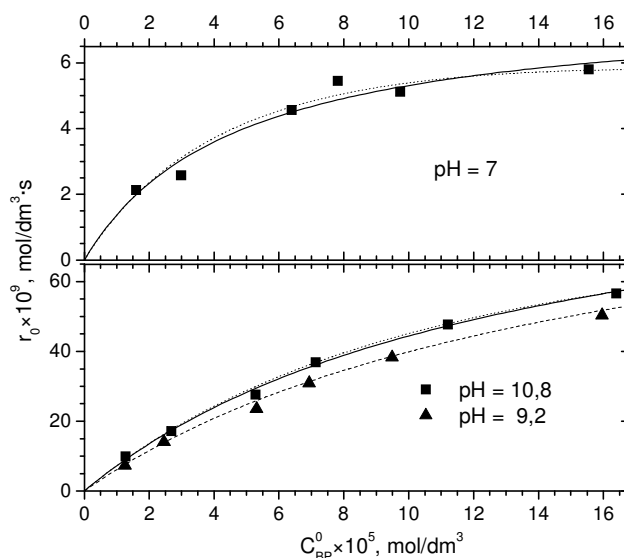
Rys. 36 a. Spadek stężenia BP w czasie fotosensybilizowanego utleniania z użyciem PC w obecności różnych zmiataczy reaktywnych cząsteczek tlenowych. b. Zmiany stężenia BP podczas fotoutleniania z RB z dodatkiem jonów azydkowych

Wpływ stężenia początkowego BP zbadano dla sześciu stężeń początkowych BP w zakresie od  $1.25 \times 10^{-5}$  do  $1.64 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>. Dla reakcji prowadzonych z użyciem PC przy pH roztworu reakcyjnego równym 9,2 szybkość zaniku BP wprost proporcjonalnie zależała od stężenia BP. Zależność tę opisuje równanie:

$$r_0 = (1.8 \pm 0.7) \times 10^{-9} + (3.0 \pm 0.1) \times 10^{-4} [BP]_0, \text{ mol/dm}^3 \cdot \text{s} \quad (51)$$

Szybkość degradacji BP przy zastosowaniu RB jako sensybilizatora również wzrastała ze zwiększeniem stężenia BP, jednak wzrost nie był wprost proporcjonalny (rys. 37). Hiperboliczną zależność szybkości od stężenia obserwowano zarówno przy pH = 7 jak i 10,8 roztworu reakcyjnego, kiedy BP istnieje odpowiednio w postaci niezdysojowanej i anionowej. Obserwowana zależność może wskazywać na wzrost roli fizycznego wygaszania tlenu singletowego lub wzbudzonego sensybilizatora przez BP ze wzrostem jego stężenia.

Obliczenia kinetyczne dla procesu fotoutleniania ograniczono do procesu wykorzystującego RB. Analizę przebiegu procesu oparto na przedstawionym wcześniej schemacie reakcyjnym wykorzystanym w procesie fotoutleniania 2CP (rys. 29).



Rys. 37. Zależność szybkości fotosensybilizowanego utleniania BP z użyciem RB od stężenia początkowego BP w środowisku obojętnym i zasadowym. Punkty reprezentują dane doświadczalne, krzywe wykreślone według modeli. Linie ciągłe z równania uproszczonego (53), kropkowana z równania (52), a linia przerywana dla pH 9.2 z połączenia równań (53) dla zdysocjowanego i niezdysojowanego BP (90% dysocjacja).  $[O_2] = 0.27 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

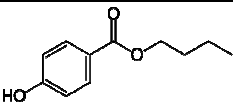
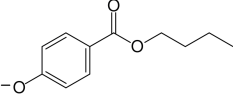
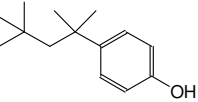
Do wyznaczenia stałych szybkości wykorzystano dwa równania wynikające z mechanizmu reakcji, pierwsze uwzględniające reakcję wygaszania wzbudzonego stanu trypletowego sensybilizatora przez substrat (52) i uproszczone (53), zakładające dominującą rolę reakcji wygaszania wzbudzonego RB z tlenem ( $k_Q^{BP} C_{BP} << k_Q^{O_2} [O_2]$ ).

$$r = -\frac{dC_{BP}}{dt} = \frac{\phi_{\Delta} E_a k_r C_{BP}}{(k_d + k_t C_{BP}) \left( 1 + \frac{k_Q^{BP} C_{BP}}{k_Q^{O_2} [O_2]} \right)} \quad (52)$$

$$r = \frac{\phi_{\Delta} E_a k_r C_{BP}}{k_d + k_t C_{BP}} \quad (53)$$

Obliczone wartości stałych szybkości reakcji BP z tlenem singletowym  $k_r$ ,  $k_t = k_r + k_q$  oraz ze wzbudzonym RB przedstawiono w tabeli 5. Na rysunku 37 przedstawiono porównanie danych doświadczalnych i obliczonych z równań (52) i (53) zależności szybkości początkowej zaniku BP od jego stężenia. Dodatkowo na rysunku 37 przedstawiono porównanie zmian szybkości reakcji wyznaczonych doświadczalnie i obliczonych na podstawie zależności (52) dla procesu biegnącego w roztworze o pH = 9,2, gdzie 10% BP występuje w formie niezdysoncjowanej.

Tabela 5. Stałe szybkości reakcji BP z tlenem singletowym i wzbudzonym sensybilizatorem z użyciem RB jako sensybilizatora oraz stałe szybkości reakcji OP z tlenem singletowy z użyciem PC jako sensybilizatora

Stałe szybkości, dm <sup>3</sup> /mol·s				Równanie
Niezdysoncjowany BP (pH = 7)				
	$k_r$	$k_t = k_r + k_q$	$k_Q^{BP}$	52
	$(2.2 \pm 0.3) \times 10^6$	$(4.9 \pm 1.6) \times 10^8$	$(6.2 \pm 2.4) \times 10^9$	
	$(2.4 \pm 0.1) \times 10^6$	$(5.1 \pm 0.6) \times 10^9$	-	53
Forma anionowa BP (pH = 10.8)				
	$k_r$	$k_t = k_r + k_q$	$k_Q^{BP}$	52
	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^7$	$(1.8 \pm 0.7) \times 10^8$	$(2.6 \pm 1.8) \times 10^9$	
	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^7$	$(1.8 \pm 0.2) \times 10^9$	-	53
OP, 6% w postaci anionu (pH = 9,2)				
	$k_r$	$k_t = k_r + k_q$	$k_Q^{BP}$	53 [165]
	$(3,4 \pm 0,2) \times 10^4$	$(1,5 \pm 0,8) \times 10^9$	-	

Obydwa modele dają zgodne wartości stałych szybkości BP z  $^1O_2$ . Obliczone stałe szybkości fizycznego wygaszania tlenu singletowego wskazują na znaczną rolę tej reakcji, szczególnie w środowisku obojętnym. Rozbieżności pomiędzy uzyskanymi wartościami stałej  $k_t$  dla obydwu modeli można przypisać pewnym niedoskonałościom modelu wyrażonego równaniem (52) lub też zbyt zgrubnym uproszczeniom prowadzącym do modelu opisanego równaniem (53). Wartości stałych wygaszania wzbudzonego sensybilizatora

wskazują, że reakcje te wpływają na szybkość zaniku BP w obojętnym i alkalicznym środowisku, szczególnie przy wysokich stężeniach BP.

Ostatnio wykonaliśmy badania degradacji 4-*tert*-oktylofenolu w obecności PC [165]. Uzyskane wyniki pozwoliły, przy wykorzystaniu równania (53), wyznaczyć stałe szybkości  $k_r$  i  $k_t$  dla OP. Otrzymane wartości uwidaczniają znaczący udział procesu fizycznego wygaszania tlenu singletowego przez OP (tab. 5).

Opisane wyniki badań wskazują na skuteczność degradacji BP jak i OP metodami fotosensybilizowanego utleniania, co pozwala także uważać, że metoda ta może prowadzić do eliminacji tych endokrynych związków z naturalnego środowiska wodnego. Stałe kinetyczne procesu dla BP i OP wyznaczone zostały po raz pierwszy. Dalsze badania wymagają identyfikacji produktów degradacji i oznaczenia ich toksyczności. Jednak zasadniczym wyzwaniem w badaniach nad fotosensybilizowanym utlenianiem jest znalezienie trwałego i efektywnego sensybilizatora.

## 7. PODSUMOWANIE

Zanieczyszczenie wód powierzchniowych jest problemem o coraz większym znaczeniu i myślę, że będzie nam towarzyszyć jeszcze przez wiele lat. Wynika to z rozwoju cywilizacyjnego: wzrostu chemizacji rolnictwa, wzrostu asortymentu wyrobów przemysłu spożywczego o wydłużonych „chemicznie” czasach trwałości, nowych generacji leków czy też nowych środków kosmetycznych. Problemy zanieczyszczonych wód praktycznie dotyczą całego globu. Nowe wyroby, zawierając niejednokrotnie substancje obce dla środowiska naturalnego, mogą stwarzać nowe zagrożenia. Jednocześnie dzięki rozwojowi metod analitycznych możliwe jest wykrywanie substancji obecnych w wodach na poziomie ng/g. Niskie stężenia zanieczyszczeń w wodach utrudniają ich usuwanie i stwarzają trudne do przewidzenia konsekwencje dla organizmów żywych. Koszty związane z oczyszczaniem ścieków, czy uzdatnianiem wody ciągle rosną, bowiem wyższe wymagania dotyczące czystości wód wymagają kosztowniejszych technologii.

Poszukiwanie skutecznych metod eliminacji zanieczyszczeń jest przedmiotem zainteresowania wielu ośrodków naukowo-badawczych. Metody chemiczne w tym i fotochemiczne degradacji zanieczyszczeń w środowisku wodnym, określane jako zaawansowane lub pogłębione procesy utleniania (AOP) posiadają szereg zalet. Najistotniejszą wydaje się możliwość usuwania zanieczyszczeń, a nawet pełnej ich mineralizacji, bez przenoszenia ich do innej fazy oraz praktycznie brak produktów odpadowych. AOP przebiegają w warunkach temperatury i ciśnienia panujących w otoczeniu oraz mogą być stosowane w przypadku niewielkich stężeń toksycznych substancji. Reaktywne cząsteczki tlenowe generowane tymi metodami, decydujące o niekwestionowanej skuteczności eliminacji zanieczyszczeń, mają też udział w samooczyszczaniu naturalnego środowiska wodnego drogami niebiologicznymi.

W przedstawionej pracy, prowadzone przeze mnie badania mają charakter poznawczy, przyczyniając się do rozszerzenia wiedzy o procesach fotoutleniania. Zarówno tych realizowanych przez człowieka jak i tych przebiegających w przyrodzie w zbiornikach wodnych. Charakteru użytecznego badań to głównie możliwość oceny stosowanych metod do degradacji określonych zanieczyszczeń. Badania fotodegradacji kilku ksenobiotyków, według mojego rozeznania, były przeprowadzone po raz pierwszy (*n*-butyloparaben, boldenon, trenbolon, chryzen), a badania nad pozostałymi można też zaliczyć do jednych z pierwszych. Sugerowany przeze mnie udział tlenu singletowego w degradacji niektórych WWA przy bezpośrednim działaniu promieniowania UV, został potwierdzony w późniejszych pracach przez innych autorów. W wyniku moich badań wyznaczone zostały stałe kinetyczne, które mogą być wykorzystane w pracach projektowych nad instalacjami oczyszczania ścieków, bądź uzdatniania wody. Mogą

one też być użyteczne, w szeroko dziś prowadzonych, pracach modelowych, na przykład w analizie zmian środowiska wodnego.

Badania nad bezpośrednią fototransformacją ksenobiotyków, pozwoliły mi na ocenę skuteczności degradacji zanieczyszczeń promieniowaniem UV, stosowanym do dezynfekcji wody pitnej. W reakcjach z użyciem niskociśnieniowych lamp rtęciowych efektywność degradacji jest bardzo niska. Tylko jeden z badanych związków – boldenon, ulegał rozkładowi przy dawkach energii używanych przy dezynfekcji wody.

W publikowanych obecnie pracach sporo uwagi poświęca się przebiegowi fototransformacji w wodach naturalnych lub też w wodzie destylowanej z dodatkiem składników występujących w wodach powierzchniowych. Badania te umożliwiają ocenę toksyczności powstających produktów i dostarczają informacji o wpływie składników wód naturalnych na przebieg degradacji. Te aspekty fotodegradacji znalazły również odzwierciedlenie w pracach prowadzonych w naszym laboratorium, w ostatnim czasie. Część badań została wykonana dla roztworów ksenobiotyków sporządzonych w wodzie laboratoryjnej z różnymi dodatkami oraz w wodach z Zalewu Sulejowskiego.

Badania fotodegradacji stanowiły też wstępny etap prowadzonych przeze mnie dalszych badań. Szybkość degradacji pod wpływem promieniowania o długości fali 254 nm związków niepolarnych, jak WWA, czy też polarnych, ale niedysocjujących jak badane sterydy, w małym stopniu zależała od pH środowiska. Natomiast rozkład substancji dysocjujących zależał od zakresu absorpcji promieniowania przez powstające aniony i w przypadku *n*-butyloparabenu fotoliza anionu była wolniejsza niż formy niezdisocjowanej. Z kolei wpływ tlenu na szybkość fotodegradacji wyraźnie był uzależniony od rodzaju związku. Brak w roztworze reakcyjnym tlenu powodował inhibicję fotolizy takich związków, jak benzo[a]piren, chryzen czy też *n*-butyloparaben, a dla badanych sterydów brak tlenu nie wpływał na szybkość ich zaniku. Natomiast w przypadku fluorenu brak tlenu powodował wyraźne przyspieszenie degradacji.

Podnoszone niejednokrotnie w różnych opracowaniach kwestie kosztów promieniowania UV, decydujących o opłacalności metod, które wykorzystują ten rodzaj energii do degradacji zanieczyszczeń, nie są już obecnie tak istotne. Wysoka cena generowania promieniowania UV, wynikająca z niskiej konwersji energii elektrycznej na energię promienistą, stała się mniej znacząca przy ogólnie rosnących kosztach oczyszczania. Perspektywa zastosowania promieniowania z zakresu próżniowego ultrafioletu (VUV) do oczyszczania wody, włączającego tę technologię do AOP, pozwoliłoby znacznie rozszerzyć skuteczność i atrakcyjność procesów fotolizy. W tym kontekście istotna jest ocena efektywności energetycznej procesu działania promieniowania na degradowany obiekt, pozwalająca również na ewaluację metody i możliwość jej porównania z innymi sposobami degradacji. Proponowane wprowadzenie pseudopierwszorzędowych stałych szybkości opartych na dostarczanej energii (fluencji) wydaje się dobrym narzędziem do oceny metody degradacji przez bezpośrednie działanie promieniowania.

Spośród badanych przeze mnie procesów, połączone działanie promieniowania UV i nadtlenu wodoru doprowadziło do wysoce efektywnych rezultatów. Degradacja była szybka i skuteczna. Wyznaczone przeze mnie stałe szybkości reakcji były bardzo wysokie, zbliżone do stałych szybkości dyfuzji. Destrukcja badanych związków szybciej przebiegała w środowisku kwaśnym lub obojętnym, niż w środowisku alkalicznym. Wynikało to z efektywniejszej generacji rodników hydroksylowych przy niskich pH. Chociaż nie można wykluczyć, że aniony substancji dysocjujących też mogą wolniej reagować z rodnikami hydroksylowymi, jak to stwierdzono w przypadku anionu *n*-butyloparabenu.

Jednym z frapujących problemów ujawnionych w trakcie moich badań, jest możliwość degradacji niektórych zanieczyszczeń w układzie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, według tzw. „trzeciej drogi”, poza fotolizą i reakcją z rodnikami hydroksylowymi, co zaobserwowano dla fluorenu i *n*-butyloparabenu. Wyjaśnienie tego problemu wymagać będzie dalszych badań.

Badany przeze mnie proces fotosensybilizowanego utleniania nie jest procesem bardzo szybkim. Stałe szybkości reakcji cząsteczkowego tlenu singletowego są 3÷4 rzędy wielkości mniejsze, niż dla reakcji z rodnikami hydroksylowymi i porównywalne ze stałymi szybkości reakcji ozonu z substancjami organicznymi. Reakcja tlenu singletowego z anionami badanych substancji 2-chlorofenolu i *n*-butyloparabenu była znacząco efektywniejsza. W modelu matematycznym opartym o mechanizm fotosensybilizowanego utleniania wprowadziłem stałą wygaszania wzbudzonego sensybilizatora przez degradowany obiekt. Stała ta pozwala ocenić rozmiary tego odmiennego szlaku reakcyjnego w procesie, innego niż reakcja wzbudzonego sensybilizatora z tlenem. Należy tu wspomnieć, że w procesie fotosensybilizowanego utleniania tlen singletowy nie jest jedynym utleniaczem, może mu towarzyszyć rodnik hydroksylowy, rodniko-anion nadadtlenkowy czy też nadtlenek wodoru i organiczne rodniki nadadtlenkowe. Ponadto tlen singletowy, podobnie jak ozon, jest dość selektywnym utleniaczem.

W literaturze jest niewiele artykułów traktujących o degradacji ksenobiotyków na drodze fotosensybilizowanego utleniania. Pozycje, które ukazały się ostatnio, prezentują wyniki badań nad degradacją związków o działaniu endokrynnym z użyciem naturalnych sensybilizatorów. Celem tych badań było głównie poznanie losów zanieczyszczeń w wodach powierzchniowych. Publikowane wyniki prac prowadzonych w naszym laboratorium należą do nielicznych, które mają na celu zastosowanie tego procesu utleniania z użyciem syntetycznych sensybilizatorów do eliminacji zanieczyszczeń ze środowiska wodnego.

Badany proces fotosensybilizowanego utleniania jest swego rodzaju procesem fotokatalizy wykorzystującym promieniowanie z zakresu widzialnego. Może on w pewnym stopniu konkurować z metodą degradacji zanieczyszczeń przy użyciu ditlenku tytanu. W badaniach procesu sensybilizowanego utleniania poszukuje się stabilnego, trwale osadzonego na nośniku sensybilizatora o dużej

efektywności. Natomiast prace nad procesem fotokatalizy z  $\text{TiO}_2$  koncentrują się głównie nad modyfikacją katalizatora, która umożliwia efektywną absorpcję promieniowania z zakresu widzialnego. Z tego porównania wynikają wady procesu fotosensybilizowanego utleniania, które uniemożliwiają szerszą aplikację metody. Stąd dalsze badania powinny dotyczyć syntezy nowych, trwałych sensybilizatorów oraz opracowania efektywnych metod ich immobilizacji na odpowiednich podłożach. Opublikowane ostatnio prace nad unieruchomieniem organicznych związków rutenu, jako sensybilizatorów w polimerach silanowych, brzmią bardzo obiecująco. Chciałbym tu dodać, że pomysł wykorzystania żelu silanowego do immobilizacji sensybilizatorów był zrealizowany w naszych wcześniejszych badaniach.

Do zalet decydujących o prowadzeniu badań nad fotosensybilizowanym utlenianiem należy możliwość wykorzystania tlenu z powietrza i promieniowania słonecznego.

Wydaje się, że wszystkie reaktywne formy tlenu generowane wybranymi metodami degradacji: UV-VIS,  $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV, PS/VIS, można również wytworzyć tylko w procesie fotosensybilizowanego utleniania – złożonego, ale bardzo interesującego procesu.

## LITERATURA

- [1] C.G. Campbell, S.E. Borglin, F.B. Green, A. Grayson, E. Wozzi, W.T. Stringfellow: Biologically directed environmental monitoring, fate, and transport of estrogenic endocrine disrupting compounds in water: A review. *Chemosphere* **65**, 1265-1280 2006.
- [2] S. Markman, I. Guschina, S. Barnsley, K.L. Buchanan, D. Pescoe, C.T. Müller: Endocrine disrupting chemicals accumulate in earthworms exposed to sewage effluent. *Chemosphere*, **70**, 119-125, 2007.
- [3] F.A. Caliman, M. Gavrilescu: Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment – a review. *Clean – Soil, Air, Water*, **37** 277-303, 2009.
- [4] B. Kasprzyk-Hordern, R.M. Dinsdale, A.J. Guwy: The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Res.*, **43**, 363-380, 2009.
- [5] B. Ning, N. Graham, Y. Zhang, M. Nakonechny, M.G. El-Din: Degradation of endocrine disrupting chemicals by ozone / AOPs. *Ozone Sci Eng.*, **29** 153-176, 2007.
- [6] S.A. Snyder, E.C. Wert, D.J. Rexing, R.E. Zegers, D.D. Drury: Ozone oxidation of endocrine disruptors and pharmaceuticals in surface water and wastewater. *Ozone Sci. Eng.* **28**, 445-460, 2006.
- [7] S. Esplugas, D.M. Bila, L.G.T. Krause, M. Dezotti: Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *J. Hazard. Mater.*, **149** 631-642, 2007.
- [8] Z. Liu, Y. Kanjo, S. Mizutani: Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment – physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review. *Sci. Total Environ.*, **407**, 731-748, 2009.
- [9] M.F. Rahman, E.K. Yanful, S.Y. Jasim, L.M. Bragg, M.R. Servos, S.Ndiongue, D. Borikar: Advanced oxidation treatment of drinking water: Part I. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from Lake Huron water. *Ozone Sci. Eng.* **32**, 217-229, 2010.
- [10] A. Biłyk, G. Nowak-Piechota: Zanieczyszczenie środowiska substancjami powodującymi zakłócenie funkcji endokrynologicznych organizmu. *Ochrona Środowiska*, **26**, 29-35, 2004.
- [11] J. Lintelmann, A. Katayama, N. Kurihara, L. Shore, A. Wenzel: Endocrine disruptors in the environment (IUPAC Technical Report) *Pure Appl. Chem.*, **75**(5), 631-681, 2003.
- [12] Commission of the European Communities  
[http://ec.europa.eu/environment/endocrine/documents/sec\\_2007\\_1635\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/environment/endocrine/documents/sec_2007_1635_en.pdf)  
Community strategy for endocrine disruptors – a range of substances suspected of interfering with hormone systems of humans and wildlife. Brussels, 30.11.2007, SEC (2007) 1635 2007.

- [13] N. Xue, X. Xu, Z. Jin: Screening 31 endocrine-disrupting pesticides in water and surface sediment samples from Beijing Guanting reservoir *Chemosphere*, **61** 1594-1606, 2005.
- [14] A.M. Nienow, J.C. Bezares-Cruz, I.C. Poyer, I. Hua, C.T. Jafvert: Hydrogen peroxide – assisted UV photodegradation of Lindane. *Chemosphere*, **72**, 1700-1705, 2008.
- [15] A. Manassero, C. Passalia, A.C. Negro, A.E. Cassano, C.S. Zalazar: Glyphosate degradation in water employing the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process. *Water Res.*, **44**, 3875-3882, 2010.
- [16] H. Rüdél, J. Müller, J. Steinhanses: Retrospective monitoring of organotin compounds in freshwater fish from 1988 to 2003: results from German environmental specimen bank. *Chemosphere*, **66**, 1884-1894, 2007.
- [17] S. Nakai, S. Kishita, Y. Nomura, M. Hosomi: Polychlorinated dibenzotriphenes in Japanese environmental samples and their photodegradability and dioxin-like endocrine-disruption potential. *Chemosphere* **67** 1852-1857, 2007.
- [18] R.J. Law, C.R. Allchin, J. de Boer, A. Covaci, D. Herzke, P. Lepom, S. Morris, J. Tronczynski, C.A. de Wit: Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. *Chemosphere*, **64** 187-208, 2006.
- [19] R.C. Hale, M.J. La Guardia, E. Harvey, M.O. Gaylor, T.M. Mainor: Brominated flame retardant concentrations and trends in abiotic media. *Chemosphere*, **64**, 181-186, 2006.
- [20] T.J. Collins: Persuasive communication about matters of great urgency: endocrine disruption. *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 7555-7558, 2008.
- [21] N.R. Janjua, G.K. Mortensen, A.M. Andersson, B. Kongshoj, N.E. Skakkebaek, H.C. Wulf: Systematic uptake of diethylphthalate, and butyl paraben following whole body topical application and reproductive and thyroid hormone levels in humans. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 5564-5570, 2007.
- [22] S. Barnabé, I. Beauchesne, D.G. Cooper, J.A. Nicell: Plasticizers and their degradation products in the process streams of a large urban physicochemical sewage treatment plant. *Water Res.*, **42** 153-162, 2008.
- [23] M. Dudziak, K. Luks-Betlej: Ocena obecności estrogenów – steroidowych hormonów płciowych – w wybranych wodach rzecznych w Polsce. *Ochrona Środowiska* **26**, 21-23, 2004.
- [24] A.M., Soto, J.M. Calabro, N.V. Prechtl, A.Y. Yau, E.F. Orlando, A. Daxenberger, A.S. Kolok, L.J. Guillette Jr., B. le Bizec I.G. Lange, C. Sonnenschein: Androgenic and estrogen activity in water bodies receiving cattle feedlot effluent in eastern Nebraska, USA. *Environ. Health Perspect.*, **112**, 346-352, 2004.
- [25] Z. Liu, Y. Kanjo, S. Mizutani: A review of phytoestrogens: Their occurrence and fate in the environment. *Water Res.*, **44**, 567-577, 2010.
- [26] T. Kupper, C. Plagellat, R.C. Brändli, L.F. de Alencastro, D. Grandjean, J. Tarradellas: Fate and removal of polycyclic musks, UV filters and biocides during wastewater treatment. *Water Res.*, **40**, 2603-2612, 2006.
- [27] T.K. Lau, W. Chu, N. Graham: Reaction pathways and kinetics of butylated hydroxyanisole with UV, ozonation, and UV/O<sub>3</sub> processes. *Water Res.*, **41**, 765-774, 2007.

- [28] B. Kasprzyk-Hordern, R.M. Dinsdale, A.J. Guwy: The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK Water Res., **42**, 3498-3518, 2008.
- [29] M. Clara, S. Scharf, C. Scheffknecht, O. Gans: Occurrence of selected surfactants in untreated and treated sewage. Water Res., **41**, 4339-4348, 2007.
- [30] D. Dąbrowska, A. Kot-Wasik, J. Namieśnik: Pathways and analytical tools in degradation studies of organic pollutants. Crit. Rev. Anal. Chem., **35**, 155-176, 2005.
- [31] F. Ingerslev, E. Vaclavik, B. Halling Sørensen: Pharmaceuticals and personal care products: A source of endocrine disruption in the environment? Pure Appl. Chem., **75**, 1881-1893, 2003.
- [32] V. Matamoros, C. Arias, H. Brix, J.M. Bayona: Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from urban wastewater in a pilot vertical flow constructed wetland and sand filter. Environ. Sci. Technol., **41**, 8171-8177, 2007.
- [33] J.L., Acero, F.J. Benitez, F.J. Real, G. Roldan: Kinetics of aqueous chlorination of some pharmaceuticals and their elimination from water matrices. Water Res., **44**, 4158-4170, 2010.
- [34] S.P. Forsey, N.R. Thomson, J.F. Barker: Oxidation kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons by permanganate. Chemosphere, **79**, 628-636, 2010.
- [35] N. Nakada, H. Shinohara, A. Murata, K. Kiri, S. Managaki, N. Sato, H. Takada: Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. Water Res., **41**, 4373-4382, 2007.
- [36] J. Radjenović, M. Petrović, F. Ventura, D. Barceló: Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. Water Res., **42** 3601-3610, 2008.
- [37] I. Arslan-Alaton, E. Erdnc: Effect of photochemical treatment on the biocompatibility of a commercial nonionic surfactant used in textile industry. Water Res., **40**, 3409-3418, 2006.
- [38] D. Broman, C. Näf, C. Rolff, Y. Zebühr: Occurrence and dynamics of polychlorinated dibenzo-p -dioxins and dibenzofurans and polycyclic aromatic hydrocarbons in the mixed surface layer of remote coastal and offshore waters of the Baltic. Environ. Sci. Technol. **25**, 1850-1864, 1991.
- [39] W. Bąkowski, D. Bodzek: WWA w naturalnym środowisku człowieka, pochodzenie, występowanie, toksyczność, oszacowania emisji w Polsce. Archiwum Ochrony Środowiska, **197** (3-4), 157-215, 1998.
- [40] W.R., Mabey, J.H. Smith, R.T. Podoll, H.L. Johnson, T. Mill, T.W. Chou, J. Gates, I.W. Partridge, D. Vandenberg: EPA-440/4-81-014. US Environmental Protection Agency, Washington, DC. 1979.
- [41] K. Srogi: Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. Environ. Chem. Lett., **5**, 169-195, 2007.
- [42] C.A. Menzie, B.B. Potocki, J. Santodonato: Exposure to the carcinogenic PAHs in the environment. Environ. Sci. Technol., **26**, 1278-1284, 1992.
- [43] L. Patrolecco, N. Ademollo, S. Capri, R. Pagnotta, S. Polesello: Occurrence of priority hazardous PAHs in water, suspended particulate matter, sediments and common eels (*Anguilla anguilla*) in the urban stretch of the river Tiber (Italy). Chemosphere, **81**, 1386-1392, 2010.

- [44] A. Filipkowska, L. Lubecki, G. Kowalewska: Polycyclic aromatic hydrocarbon analysis in different matrices of the marine environment. *Anal. Chim. Acta*, **547**, 243-254, 2005.
- [45] A.L. Cashman, E.M. Warshaw: Parabens: A review of epidemiology, structure, allergenicity and hormonal properties. *Dermatitis*, **16**(2), 57-66, 2005.
- [46] M.G. Soni, I.G. Carabin, G.A. Burdock: Safety assessment of esters of p-hydroxybenzoic acid (parabens). *Food Chem. Toxicol.*, **43**, 985-1015, 2005.
- [47] D. Miller, B.B. Wheals, N. Bersford, J. Sumpter: Estrogenic Activity of phenolic additives determination by an *in vitro* yeast bioassay. *Environ. Health Perspect.*, **109**(2), 133-138, 2001.
- [48] S. Oishi: Effects of butyl paraben on the male reproductive system in mice. *Arch Toxicol.*, **76**, 423-429, 2002.
- [49] K.L. Pedersen, S.N. Pedersen, L.B. Christiansen, B. Korsgaard, P. Bjerregaard: The preservatives ethyl-, propyl- and butylparaben are oestrogenic in an *in vivo* fish assay. *Pharmacol. Toxicol.*, **86**, 110-113, 2000.
- [50] OSPAR: Hazardous Substances Series: Octylphenol, Commission. Pub. No. 273/2006 ISBN 1-905859-00-7. ([www.ospar.org](http://www.ospar.org)) 2006.
- [51] B. Ning, N.J.D. Graham, Y. Zhang: Degradation of octylphenol and nonylphenol by ozone – Part II: Indirect reaction. *Chemosphere*, **68**, 1173-1179, 2007.
- [52] R. Gadzała-Kopciuch, A. Filipiak, B. Buszewski: Isolation, purification and determination of 4-n-nonylphenol and 4-tert-octylphenol in aqueous and biological samples. *Talanta*, **74**, 655-660, 2008.
- [53] T. Isobe, H. Nishiyama, H. Nakashima, H. Takada: Distribution and behavior of nonylphenol, octylphenol and nonylphenol monoethoxylate in Tokyo metropolitan area: their association with aquatic particles and sedimentary distributions. *Environ. Sci. Technol.*, **115**, 291-301, 2001.
- [54] J. Gibs, P.E. Stackelberg, E.T. Furlong, M. Meyer, S.D. Zaugg, R.L. Lippincott: Persistence of pharmaceuticals and other organic compounds in chlorinated drinking water as a function of time. *Sci. Total Environ.*, **373**(1), 240-249, 2007.
- [55] M. Pera-Titus, V. Garcia-Molina, M.A. Baños, J. Gimenez, S. Esplugas: Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *App. Catal., B*, **47**, 219-256, 2004.
- [56] H.D. Burrows, L.M. Canle, J.A. Santaballa, S. Steenken: Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *J. Photochem. Photobiol. B*, **67**, 71-108, 2002.
- [57] M. Czaplicka: Photo-degradation of chlorophenols in the aqueous solution. *J. Hazard. Mater.*, **B134**, 425-437, 2006.
- [58] Council Directive 03/74/EC: Commission of the European Communities: Off. J. Eur. Communities Legis L262, 2003.
- [59] H.F. De Brabander, S. Poelmans, R. Schilt, R.W. Stephany, B. Le Bizet, R. Draisci, S.S. Sterk, L.A. van Ginkel, D. Courtheyn, N. Van Hoof, A. Macri, K. De Wasch: Presence and metabolism of the anabolic steroid boldenone in various animal species: a review. *Food Addit. Contam.*, **21**, 515-525, 2004.
- [60] B. Schiffer, A. Daxenberger, K. Meyer, H.H.D. Meyer: The fate of trenbolone acetate and melengestrol acetate after application as growth promoters in cattle: Environmental studies. *Environ. Health Perspect.*, **109**, 1145-1151, 2001.

- [61] W.H. Glaze, J.W. Kang, D.H. Chapin: The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. Eng.*, **9**, 335-352, 1987.
- [62] T. Oppenländer: Photochemical purification of water and air. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [63] U.I. Gaya, A.H. Abdullah: Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *J. Photochem. Photobiol.*, C, **9**, 1-12, 2008.
- [64] N.V. Blough, R.G. Zepp: Reactive oxygen species in natural waters. W: Active oxygen in chemistry. Eds. C.S. Foot, J. Silverstone Valentine, A. Greenberg, J.F. Liebman Chapman & Hall, London, 1995.
- [65] S. Ledakowicz, J.S. Miller, D. Olejnik: Oxidation of PAHs in water solutions by ozone combined with ultraviolet radiation. *Int. J. Photoenergy* **3**, 55-60, 2001.
- [66] M.M. Huber, S. Canonica, G.Y. Park, U. von Gunten: Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 1016-1024, 2003.
- [67] S. Irmak, O. Erbatur, A. Akgerman: Degradation of 17 $\beta$ -estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques. *J. Hazard. Mater.*, **126**, 54-62, 2005.
- [68] B. Bayarri, J. Giménez, D. Curc6, S. Esplugas: Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol by TiO<sub>2</sub>/UV: Kinetics, actinometries and models. *Catal. Today*, **101**, 227-236, 2005.
- [69] S. Kaneco, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Ohta: Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of dibutyl phthalate in aqueous solution – kinetics, mineralization and reaction mechanism. *Chem. Eng. J.*, **125**, 59-66, 2006.
- [70] S. Yamazaki, T. Mori, T. Katou, M. Sugihara, A. Saeki, T. Tanimura: Photocatalytic degradation of 4-tert-octylphenol in water and the effect of peroxydisulfate as additives. *J. Photochem. Photobiol.*, A, **199**, 330-335, 2008.
- [71] R. Vargas, O. Nuñez: The photocatalytic oxidation of dibenzothiophene (DBT). *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **294**, 74-81, 2008.
- [72] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint: Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res.*, **44**, 2997-3027, 2010.
- [73] M.J. Benotti, B.D. Stanford, E.C. Wert, S.A. Synder: Evaluation of a photocatalytic reactor membrane pilot system for the removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water. *Water Res.*, **43**, 1513-1522, 2009.
- [74] A. Zaleska, E. Grabowska, J.W. Sobczak, M. Gazda, J. Hupka: Photocatalytic activity of boron-modified TiO<sub>2</sub> under visible light: the effect of boron content, calcination temperature and TiO<sub>2</sub> matrix. *Appl. Catal. B*, **89**, 469-475, 2009.
- [75] H.J.H. Fenton: On a new reaction of tartaric acid. *Chem. News*, **33**, 190, 1876.
- [76] M.A. Tarr: Fenton and modified Fenton methods for pollutant degradation. W: Chemical degradation methods for wastes and pollutants. Ed. M. Tarr M, Dekker, New York, 2003.
- [77] K.A. Hislop, J.R. Bolton: The photochemical generation of hydroxyl radicals in the UV-vis / ferrioxalate / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3119-3126, 1999.

- [78] N. Brand, G. Mailhot, M. Sarakha, M. Bolte: Primary mechanism in the degradation of 4-octylphenol photoinduced by Fe(III) in water acetonitrile solution *J. Photochem. Photobiol., A*, **135**, 221-228, 2000.
- [79] E.J. Rosenfeldt, K.G. Linden: Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 5476-5483, 2004.
- [80] H. Katsumata, S. Kawabe, S. Kaneco, T. Suzuki, O. Kiyohisa: Degradation of bisphenol A in water by the photo-Fenton reaction. *J. Photochem. Photobiol., A*, **162**, 297-305, 2004.
- [81] X. Feng, T.J. Ding, F. Wu, N. Deng: Degradation of estrone in aqueous solution by photo-Fenton system. *Sci. Total Environ.*, **345**, 229-237, 2005.
- [82] K.S. Tay, N.A. Rahman, M. Radzi Bin Abas: Ozonation of parabens in aqueous solution: Kinetics and mechanism of degradation. *Chemosphere*, **81**, 1446-1453, 2010.
- [83] R.A. Torres, G. Sarantakos, E. Combet, C. Pétrier, C. Pulgarin: Sequential helio-photo-Fenton and sonication processes for the treatment of bisphenol A. *J. Photochem. Photobiol., A*, **199**, 197-203, 2008.
- [84] R.G. Zepp, B.C. Faust, J. Hoigne: Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide. The photo-Fenton Reaction. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 313-319, 1992.
- [85] E. Lipczynska-Kochany, J. Kochany: Effect of humic substances on the Fenton treatment of wastewater at acidic and neutral pH. *Chemosphere*, **73**, 745-750, 2008.
- [86] S. Paszyc: *Podstawy fotochemii*. PWN, Warszawa, 1992.
- [87] P. Klan, J. Wirz: *Photochemistry of Organic Compounds* Wiley, 2009.
- [88] B. Wardle: *Principles and applications of photochemistry*. Wiley, Chichester, 2009.
- [89] X. Xia, G. Li, Z. Yang, Y. Chen, G.H. Huang: Effects of fulvic acid concentration and origin on photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solution: Importance of active oxygen. *Environ. Pollut.*, **157**, 1352-1359, 2009.
- [90] H. Shemer, K.G. Linden: Photolysis, oxidation and subsequent toxicity of a mixture of polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters. *J. Photochem. Photobiol., A*, **187**, 186-195, 2007.
- [91] H. Shemer, K.G. Linden: Aqueous photodegradation and toxicity of the polycyclic aromatic hydrocarbons fluorine, dibenzofuran, and dibenzothiophene. *Water Res.*, **41**, 853-861, 2007.
- [92] L.E. Jacobs, L.K. Weavers, Y.-P. Chin: Direct and indirect photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in nitrate-rich surface waters. *Environ. Toxicol. Chem.*, **27**, 1643-1648, 2008.
- [93] J.S. Miller, D. Olejnik: Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Water Res.*, **35**, 233-243, 2001.
- [94] M.P. Fasnacht, N.V. Blough: Aqueous photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 4364-4369, 2002.
- [95] M.P. Fasnacht, N.V. Blough: Mechanisms of the aqueous photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 5767-5772, 2003.

- [96] M.P. Fasnacht, N.V. Blough: Kinetic analysis of the photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solution. *Aquat.Sci.*, **65**, 352-358, 2003.
- [97] P. Boule, C. Richard, K. David-Oudjehani, G. Grabner: Photochemical behavior of halophenols in aqueous solution. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **109**(6), 509-519, 1997.
- [98] S. Rayne, K. Forest, K.J. Friesen: Mechanistic aspects regarding the direct aqueous environmental photochemistry of phenol and its simple halogenated derivatives. *Environ. Int.*, **35**, 425-437, 2009.
- [99] G. Matafanowa, N.Christofi, V. Batoev, E. Sosnin: Degradation of chlorophenols in aqueous media using UV XeBr excilamp in a flow-through reactor. *Chemosphere*, **70**, 1124-1127, 2008.
- [100] P. Mazellier, L. Méité, J. De Laat: Photodegradation of the steroid hormones 17 $\beta$ -estradiol (E2), and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol (EE2) in dilute aqueous solution. *Chemosphere*, **73**, 1216-1223, 2008.
- [101] S. Canonica L. Meunier, U. von Gunten: Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water. *Water Res.*, **42**, 121-128, 2008.
- [102] D. Gryglik, M. Olak, J.S. Miller: Photodegradation kinetics of androgenic steroids boldenone and trenbolone in aqueous solution. *J. Photochem. Photobiol., A*, **212**, 14-19, 2010.
- [103] P. Mazellier, J. Leverd: Transformation of 4-*tert*-octylphenol by UV radiation and by an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process in aqueous solution. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2**, 946-953, 2003.
- [104] D. Błędzka, D. Gryglik, J.S. Miller: Photodegradation of butylparaben in aqueous solutions by 254 nm irradiation. *J. Photochem. Photobiol., A*, **203**, 131-136, 2009.
- [105] D. Błędzka, D. Gryglik, J.S. Miller: Photolytic degradation of 4-*t*-octylphenol in water solution. *Environment Protection Engineering*, **35**, 235-247 2009.
- [106] L. Chen, H. Zhou, Q. Deng: Photolysis of nonylphenol ethoxylates: The determination of the degradation kinetics and the intermediate products. *Chemosphere*, **68**, 354-359, 2007.
- [107] S. Sanches, M.T. Barreto-Crespo, V.J. Pereira: Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes. *Water Res.*, **44**, 1809-1818, 2010.
- [108] J.R. Bolton, K.G. Linden: Standardization of methods for fluence (UV dose) determination in bench-scale UV experiments. *Journal of Environmental Engineering – ASCE*, **129** (3), 209-215. 2003.
- [109] C. Wu, K.G. Linden: Degradation and byproduct formation of parathion in aqueous solutions by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment. *Water Res.*, **42**, 4780-4790, 2008.
- [110] M. Neamțu, F.H. Frimmel: Degradation of endocrine disrupting bisphenol A by 254 nm irradiation in different water matrices and effect on yeast cells. *Water Res.*, **40**, 3745-3750, 2006.
- [111] P.-J. Chen, S.W. Kullman, D.E. Hinton, K.G. Linden: Comparison of polychromatic and monochromatic UV-based treatment of bisphenol-A in water via toxicity assessments. *Chemosphere*, **68**, 1041-1049, 2007.

- [112] M. Kuivikko, T. Kotiaho, K. Hartonen, A. Tanskanen, A.V. Vähätalo: Modeled direct photolytic decomposition of polybrominated diphenyl ethers in the Baltic Sea and the Atlantic Ocean. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 7016-7021, 2007.
- [113] P.M. Bastos, J. Eriksson, A. Bergman: Photochemical decomposition of dissolved hydroxylated polybrominated diphenyl ethers under various aqueous conditions. *Chemosphere*, **77**, 791-797, 2009.
- [114] P. Wong-Wah-Chung, S. Rafqah, G. Voyard, M. Sarakha: Photochemical behaviour of triclosan in aqueous solutions: Kinetic and analytical studies. *J. Photochem. Photobiol., A*, **191**, 201-208, 2007.
- [115] G. Zhai, J. Liu, B. He, J. Zhang, Q. Zhou, G. Jiang: Ultraviolet degradation of methyltins: Elucidating the mechanism by identification of a detected new intermediary product and investigating the kinetics at various environmental conditions. *Chemosphere*, **72**, 389-399, 2008.
- [116] J.H. Baxendale, J.A. Wilson: Photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 344-356, 1957.
- [117] M. Dore: *Chimie des oxidants et traitement des eaux*. Lavoisier, Paris, 1989.
- [118] R. Zellner, M. Exner, H. Herrmann: Absolute  $\cdot\text{OH}$  quantum yield in the laser photolysis of nitrate, nitrite and dissolved  $\text{H}_2\text{O}_2$  at 308 and 351 nm in the temperature range 278-353 K. *J. Atmos. Chem.*, **10**, 411-425, 1990.
- [119] P.B.L. Chang, T.M. Young: Kinetics of methyl *tert*-butyl ether degradation and by-product formation during UV/hydrogen peroxide water treatment. *Water Res.*, **34**, 2233-2240, 2000.
- [120] I. Nicole, J. De Laat, M. Dore, J.P. Duguet, C. Bonnel: Utilisation du rayonnement ultraviolet dans le traitement des eaux; mesure du flux photonique par actinometrie chimique au peroxyde d'hydrogene. *Water Res.*, **24**, 157-168, 1990.
- [121] E.M. Tace: Etude cinetique de la degradation de chloroethanes et de s-triazines en milieu aqueux par irradiation UV en absence et en presence de peroxyde d'hydrogene. *Praca doktorska*. Universite de Poitiers, France, 1992.
- [122] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross: Critical review of rate constants for reactions of hydrated electron, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$ ) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 513-886, 1988.
- [123] H.S. Christensen, H. Sehested, H. Corfitzan: Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures. *J. Phys. Chem.*, **86**, 15-68, 1982.
- [124] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun: Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, **93**, 671-698, 1993.
- [125] J. Mack, J.R. Bolton: Photochemistry of nitrate in aqueous solution: a review. *J. Photochem. Photobiol., A*, **128**, 1-13, 1999.
- [126] A. Hatipoglu, D. Vione, Y. Yalçın, C. Minero, Z. Çınar: Photo-oxidative degradation of toluene in aqueous media by hydroxyl radicals. *J. Photochem. Photobiol., A*, **215**, 59-68, 2010.
- [127] F.J. Beltran, G. Ovejero, J. Rivas: Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 3. UV radiation combined with hydrogen peroxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 883-890, 1996.
- [128] S. Ledakowicz, J.S. Miller, D. Olejnik: Oxidation of PAHs in water solutions by ultraviolet radiation combined with hydrogen peroxide. *Int. J. Photoenergy*, **1**, 55-60, 1999.

- [129] J. Kochany, J.R. Bolton: Mechanism of photodegradation of aqueous organic pollutants. 1. EPR spin-trapping technique for the determination of OH radical rate constants in the photooxidation of chlorophenols following the photolysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem.*, **95**, 5116-5120, 1991.
- [130] A. Hirvonen, M. Trapido, J. Hentunen, J. Tarnanen: Formation of hydroxylated and dimeric intermediates during oxidation of chlorinated phenols in aqueous solution. *Chemosphere*, **41**, 1211-1218, 2000.
- [131] D. Błędzka, D. Gryglik, M. Olak, J.L. Gębicki, J.S. Miller: Degradation of *n*-butylparaben and 4-*tert*-octylophenol in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system. *Radiat. Phys. Chem.*, **79**, 409-416, 2010.
- [132] C. Wu, K.G. Linden: Phototransformation of selected organophosphorus pesticides: Role of hydroxyl and carbonate radicals. *Water Res.*, **44**, 3585-3594, 2010.
- [133] K. Li, D.R. Hokanson, J.C. Crittenden, R.R. Trussell, D. Minakata: Evaluating UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes for methyl *tert*-butyl ether and tertiary butyl alcohol removal: Effect of pretreatment options and light sources. *Water Res.*, **42**, 5045-5053, 2008.
- [134] E.J. Rosenfeldt, K.G. Linden, S. Canonica, U. von Gunten: Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and advanced oxidation processes O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Water Res.*, **40**, 3695-3704, 2006.
- [135] E.J. Rosenfeldt, K.G. Linden: The R<sub>OH,UV</sub> concept to characterize and the model UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process in natural waters. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 2548-2553, 2007.
- [136] M. Elovitz, U. von Gunten: Hydroxyl radical/ozone ratios during the ozonation processes. I. The R<sub>ct</sub> concept. *Ozone Sci. Eng.*, **21**, 239-260, 1999.
- [137] J. Hoigné: Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes. W: *The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer Verlag, Berlin, 1998.
- [138] S.L. Murov, I. Carmichael, G.L. Hug: *Handbook of Photochemistry*, 2-nd ed. M. Dekker, 1993.
- [139] A.M. Braun M-T. Maurette, E. Oliveros: *Photochemical technology*, Wiley, Chichester, 1991.
- [140] W. Spiller, H. Kliesch, D. Wöhrle, S. Hackbarth, B. Röder, J. Schnurpfeil: Singlet oxygen quantum yields of different photosensitizers in polar solvents and micellar solutions. *J. Porphyrins Phtalocyanines*, **2**, 145-158, 1998.
- [141] D. Drozd, K. Szczubiałka, M. Nowakowska: Novel hybrid photosensitizers: Photoactive polymer – nanoclay. *J. Photochem. Photobiol. A.*, **215**, 223-228, 2010.
- [142] S.M. Ribeiro, A.C. Serra, A.M.d'A. Rocha Gonsalves: Covalently immobilized porphyrins on silica modified structures as photooxidation catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **326**, 121-127, 2010.
- [143] A.P. Schaap, A.L. Thayer, E.C. Blossey, D.C. Neckers: Polymer-based sensitizers for photooxidations. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3741-3746, 1975.
- [144] D. Faust, K.-H. Funken, G. Horneck, B. Milow, J. Ortner, M. Sattlegger, M. Schäfer, C. Schmitz: Immobilized photosensitizers for solar photochemical applications. *Solar Energy*, **65**(1), 71-74, 1999.
- [145] J. Černý, M. Karásková, J. Rakušan, S. Nešpůrek: Reactive oxygen species produced by irradiation of some phthalocyanine derivatives. *J. Photochem. Photobiol. A*, **210**, 82-88, 2010.

- [146] X. Zhang, Y. Wang, L. Niu: Titanyl phthalocyanine and its soluble derivatives: Highly efficient photosensitizers for singlet oxygen production. *J. Photochem. Photobiol., A*, **209**, 232-237, 2010.
- [147] J. Lee, J.D. Fortner, J.B. Huges, J.-H. Kim: Photochemical production of reactive oxygen species by  $C_{60}$  in the aqueous phase during UV irradiation. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 2529-2535, 2007.
- [148] M.C. DeRosa, R.J. Crutchley: Photosensitized singlet oxygen and its applications *Coord. Chem. Rev.*, **233-234**, 351-371, 2002.
- [149] C.A. Robertson, D. Hawkins Evans, H. Abrahamse: Photodynamic therapy (PDT): A short review on cellular mechanisms and cancer research applications for PDT. *J. Photochem. Photobiol. B*, **96**, 1-8, 2009.
- [150] K. Loponov, B. Goller, A. Moskalenko, D. Kovalov, A. Lapkin: Efficiency of porous silicon photosensitizer in the singlet oxygen-mediated oxidation of organic compounds. *J. Photochem. Photobiol. A*, **211**, 74-77, 2010.
- [151] O. Suchard, R. Kane, B.J. Roe, E. Zimmermann, C. Jung, P.A. Waske, J. Mattay, M. Oelgemöller: Photooxygenation of 1-naphthols: an environmentally friendly access to 1,4-naphthoquinones. *Tetrahedron*, **62**, 1467-1473, 2006.
- [152] A.T. Cooper, D.Y. Goswami: Evaluation of methylene blue and rose bengal for dye sensitized solar water treatment. *J. Sol. Energy Eng., ASME*, **124**, 305-310, 2002.
- [153] F. Manjón, L. Villén, D. Garcia-Fresnadillo, G. Orellana: On the factors influencing the performance of solar reactors for water disinfection with photosensitized singlet oxygen. *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 301-307, 2008.
- [154] C.D. Clark, W.J. De Bruyn, J.G. Jones: Photochemical production of hydrogen peroxide in size-fractionated Southern California coastal waters. *Chemosphere*, **76**, 141-146, 2009.
- [155] M. Zhan, X. Yang, Q. Xian, L. Kong: Photosensitized degradation of bisphenol A involving reactive oxygen species in the presence of humic substances. *Chemosphere*, **63**, 378-386, 2006.
- [156] A. Pajares, M. Bregliani, M.P. Montaña, S. Criado, W. Massad, J. Gianotti, I. Gutiérrez, N.A. García: Visible-light promoted photoprocesses on aqueous gallic acid in the presence of riboflavin. Kinetics and mechanism. *J. Photochem. Photobiol., A*, **209**, 89-94, 2010.
- [157] L. Shen, H.-F. Ji: The mechanisms of ROS-photogeneration by berberine, a natural isoquinoline alkaloid. *J. Photochem. Photobiol., B*, **99**, 154-156, 2010.
- [158] M. Diaz, M. Luiz, P. Alegretti, J. Furlong, F. Amat-Guerri, W. Massad, S. Criado, N.A. Garcia: Visible-light-mediated photodegradation of 17 $\beta$ -estradiol: Kinetics, mechanism and photoproducts. *J. Photochem. Photobiol. A*, **202**, 221-227, 2009.
- [159] Y. Barbieri, W.A. Massad, D.J. Diaz, J. Sanz, F. Amat-Guerri, N.A. Garcia: Photodegradation of bisphenol A and related compounds under natural-like conditions in the presence of riboflavin: Kinetics, mechanism and photoproducts. *Chemosphere*, **73**, 564-571, 2008.
- [160] S.K. Han, P. Bilski, B. Karriker, R.H. Sik, C.F. Chignell: Oxidation of flame retardant tetrabromobisphenol A by singlet oxygen. *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 166-172, 2008.
- [161] J.S. Miller: Rose Bengal – sensitized photooxidation of 2-chlorophenol in water using solar simulated light. *Water Res.*, **39**, 412-422, 2005.

- [162] D. Gryglik, J.S. Miller, S. Ledakowicz: Solar energy utilization in degradation of 2-chlorophenol by immobilized photosensitizers. *Solar Energy* **77**(5), 615-623, 2004.
- [163] D. Gryglik, J.S. Miller, S. Ledakowicz: Singlet molecular oxygen application for 2-chlorophenol removal. *J. Hazard. Mater.*, **146**, 502-507, 2007.
- [164] D. Gryglik, M. Lach, J.S. Miller: The aqueous photosensitized degradation of butylparaben. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **8**, 549-555, 2009.
- [165] D. Błędzka, M. Gmurek, M. Gryglik, M. Olak, J.S. Miller, S. Ledakowicz: Photodegradation and advanced oxidation of endocrine disruptors in aqueous solutions. *Catal. Today*, **151**, 125-130, 2010.
- [166] T. Jamroz, S. Ledakowicz, J.S. Miller, B. Sencio: Microbiological evaluation of toxicity of three polycyclic aromatic hydrocarbons and products of their decomposition. *Environ. Toxicol.*, **18**(3), 187-191, 2003.
- [167] S. Steenken, C.J. Warren, B.C. Gilbert: Generation of radical-cations from naphthalene and some derivatives, both by photoionization and reaction with  $\text{SO}_4^-$ : formation and reactions studied by laser flash photolysis. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, 335-342, 1990.
- [168] A. Hörmann, G. Manivannan, R. Pagni, M. Sigman, J. Wirz: Photooxidation of anthracene in aqueous solution. XV-th International Conference on Photochemistry, Paris, France, 1991.
- [169] T. Tuhkanen: Oxidation of organic compounds in water and waste water with the combination of hydrogen peroxide and UV radiation. Praca doktorska, University of Kuopio, Finlandia, 1994.
- [170] F.J. Beltran, G. Ovejero, J.F. Garcia-Araya, J. Rivas: Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 2. UV radiation and ozonation in the presence of UV radiation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1607-1615, 1995.
- [171] M. Hautaniemi, J. Kallas, R. Munter, M. Trapido, Y. Veressinina: Ozonation and advanced oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons – mathematical modelling. *Julkaisu(Lappeenranta University of Technology, Finland)* **82**, 1-37, 1997.
- [172] OECD: Guideline for testing chemicals. Phototransformation of Chemicals in Water – Direct and Indirect Photolysis. Draft document. August 2000.
- [173] F.J. Rivas, F.J. Beltran, J. Frades, P. Buxeda: Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent. *Water Res.*, **35**, 387-396, 2001.
- [174] B.H. Milosavljevic, J.A. LaVerne: Pulse radiolysis of aqueous thiocyanate solution. *J. Phys. Chem. A.*, **109**, 165-168, 2005.
- [175] TOXNET US National Library of Medicine, Hazardous Substances Data Bank (HSDB): Butylparaben. Database available on TOXNET; <http://toxnet.nlm.nih.gov/> Last revision date: 2007.10.11.
- [176] J. De Laat, H. Gallard, S. Ancelin, B. Legube: Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{Fe(III)}/\text{UV}$ ,  $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  and  $\text{Fe(II)}$  or  $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$ . *Chemosphere* **39**, 2693-2706, 1999.
- [177] H.D. Burrows, L.S. Ernestova, T.J. Kemp, Y.I. Skurlatov, A.P. Purmal, A.N. Yermakov: Kinetics and mechanism of photodegradation of chlorophenols. *Prog. React. Kinet.* **23**, 145-207, 1998.
- [178] J.M. Larkin, W.R. Donaldson, T.H. Foster, R.S. Knox: Reverse intersystem crossing from a triplet state of rose bengal populated by sequential 532-nm plus 1064-nm laser excitation. *Chem. Phys.* **244**(2-3), 319-330, 1999.

- [179] S.D.-M. Islam, O. Ito: Solvent effects on rates of photochemical reactions of rose bengal triplet state studied by nanosecond laser photolysis. *J. Photochem. Photobiol., A*, **123**, 53-59, 1999.
- [180] C.R. Lambert, I.E. Kochevar: Electron transfer quenching of the rose bengal triplet state. *Photochem. Photobiol.*, **66**(1), 15-25, 1997.
- [181] P.G. Tratnyek, J. Hoigne: Oxidation of substituted phenols in the environment: a QSAR analysis of rate constants for reaction with singlet oxygen. *Environ. Sci. Technol.*, **25**(9), 1596-1604, 1991.
- [182] E.A. Lissi, M.V. Encinas, E. Lemp, M.A. Rubio: Singlet oxygen  $O_2^1\Delta_g$  bimolecular processes. Solvent and compartmentalization effects. *Chem. Rev.*, **93**, 699-723, 1993.
- [183] M. Nowakowska, M. Kępczyński: Polymeric photosensitizers 2. Photosensitized oxidation of phenol in aqueous solution. *J. Photochem. Photobiol., A*, **116**, 251-256, 1998.
- [184] R. Gerdes, D. Wöhrle, W. Spiller, G. Schneider, G. Schnurpfeil, G. Schulz-Elkoff: Photo-oxidation of phenol and monochlorophenols in oxygen-saturated aqueous solutions by different photosensitizers. *J. Photochem. Photobiol., A*, **111**, 65-74, 1997.
- [185] K. Ozoemena, N. Kuznetsova, T Nyokong: Photosensitized transformation of 4-chlorophenol in the presence of aggregated and non-aggregated metallophthalocyanines. *J. Photochem. Photobiol., A*, **139**, 217-224, 2001.
- [186] R. Schmidt: Influence of heavy atoms on the deactivation of singlet oxygen ( $^1\Delta_g$ ) in solution. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**(18), 6983-6987, 1989.
- [187] F. Wilkinson, W.P. Helman, A.B. Ross: Quantum yields for the photosensitized formation of the lowest electrochemically excited singlet state of molecular oxygen in solution. *J Phys. Chem. Ref. Data*, **22**, 113-262, 1993.
- [188] T. Sehili, M.A. Malouki, K.E. Djebbar, P. Boule, J. Lemaire: Oxydation des chlorphenols photosensibilisee par le rose bengale. *J. Soc. Alger. Chim.* **6**(1), 113-122, 1996.
- [189] M. Mehrvar, W.A. Anderson, M. Moo-Young, P.M. Reilly: Non-linear parameter estimation for a dynamic model in photocatalytic reaction engineering. *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 4885-4891, 2000.
- [190] C.B. Almquist, P. Biswas: A mechanistic approach to modeling the effect of dissolved oxygen in photo-oxidation reactions on titanium dioxide in aqueous systems. *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 3421-3430, 2001.
- [191] G. Sagawe, R.J. Brandi, D. Bahnemanm, A.E. Cassano: Photocatalytic reactors for treating water pollution with solar illumination. I: A simplified analysis for batch reactors. *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 2587-2599, 2003.
- [192] E. Du, Y.X. Hang, L. Zheng: Photocatalytic degradation of dimethyl phthalate in aqueous  $TiO_2$  suspension: a modified Langmuir – Hinshelwood model. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **97**, 83-90, 2009.
- [193] R.G. Mortimer: *Physical Chemistry*, 2-nd ed. Academic Press, San Diego, 2000.
- [194] K. Lang, J. Mosinger, D.M. Wagnerova: Photophysical properties of porphyrinoid sensitizers non-covalently bound to host molecules; models for photodynamic therapy. *Coord. Chem Rev.*, **248**, 321-350, 2004.
- [195] T. Nyokong: Effects of substituents on the photochemical and photophysical properties of main group metal phthalocyanines. *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 1707-1722, 2007.

## SUMMARY

Pollution of the aquatic environment by trace amounts of anthropogenic chemical substances has a hazardous impact on development of plants and animals as well as on the human health. The search for efficient methods to eliminate such pollutants attracts interest of many scientific centers.

The work presented here includes results of studies on the degradation of xenobiotics in aqueous solutions using photochemically initiated processes. The chosen target compounds belong to the class of highly toxic substances, showing carcinogenic and mutagenic activity and disrupting regular functions of endocrine glands. The studied group of compounds comprised the polycyclic aromatic hydrocarbons: benzo[a]pyrene, chrysene and fluorine; phenol derivatives: 2-chlorophenol, *n*-butylparaben, 4-*tert*-octylphenol and two anabolic steroids: boldenone and trenbolone. Photolysis as well as reactions of hydroxyl radicals generated by hydrogen peroxide photolysis, were applied for degradation. The third method was oxidation by molecular singlet oxygen, formed in photosensitized oxidation using rose bengal, methylene blue, chlorine e6 and tetrasulfonated aluminum phthalocyanine chloride as sensitizers.

The presented studies of model systems were performed to determine the influence of experimental conditions on the reaction rate. The investigated parameters covered the pH of the reaction solution, pollutant concentration, the power and spectral distribution of the used radiation, the presence and content of oxygen, and the concentrations of hydrogen peroxide and sensitizers in relevant processes. The reaction course was also observed in the presence of specific additives acting as scavengers of reactive oxygen species, which enabled explanation of the mechanism of undergoing reactions. Data collected during the experiments made it possible to construct kinetic models based on elementary reactions and subsequently, to determine kinetic parameters – quantum yield of degradation and rate constants.

The studies contributed to better understanding of the photochemical degradation processes which occur in natural aquatic reservoirs and simultaneously enabled estimation of the applicability of studied methods for removal of hazardous pollutants from wastewaters. The kinetic parameters of some reactions were determined for the first time. They can be of practical use in modeling of photochemical processes occurring in nature and they can also be applied in designing of wastewater treatment installations based on photochemical methods.

## CHARAKTERYSTYKA ZAWODOWA AUTORA

Jacek Stanisław Miller w 1976 roku ukończył studia magisterskie w zakresie technologii polimerów na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. W tym samym roku rozpoczął pracę w Międzyresortowym Instytucie Techniki Radiacyjnej Politechniki Łódzkiej, początkowo jako stażysta, potem technolog, a w latach 1980-1990 pracował na stanowisku starszego asystenta naukowo-badawczego. W tym okresie zajmował się badaniem reakcji chemicznych inicjowanych fotochemicznie i radiacyjnie, na przykład chlorowaniem związków organicznych, modyfikacją powierzchniową polimerów, czy też oczyszczaniem ścieków przemysłu włókienniczego. W 1991 roku ukończył pracę doktorską pt. „Fotochemiczna reakcja chlorowania tetrachloroetenu w układzie gaz-ciecz” i uzyskał stopień doktora nauk chemicznych w zakresie chemii fizycznej.

W styczniu 1992 roku rozpoczął pracę na Wydziale Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska PŁ, gdzie od 1994 roku pełni obowiązki adiunkta. Obecnie pracuje w Katedrze Inżynierii Bioprocessowej, prowadząc między innymi zajęcia z technologii chemicznej oraz analizy chemicznej.

W 1993 i w 1994 roku przebywał na trzymiesięcznych stażach we Francji, finansowanych przez CNRS. Pracował wówczas w Institut Nationale Polytechnique de Lorraine w Nancy w grupie badawczej, zajmującej się badaniami fotochemicznymi i fotofizycznymi.

W ostatnim okresie czasu jego zainteresowania naukowe koncentrowały się głównie na wykorzystaniu reaktywnych form tlenu, generowanych fotochemicznie, do degradacji toksycznych zanieczyszczeń środowiska wodnego. Tematyka ta była realizowana w kierowanych przez niego czterech projektach badawczych. Ponadto, uczestniczył też, jako wykonawca w kilku innych projektach badawczych.

Kilkakrotnie otrzymał nagrody J. M. Rektora Politechniki Łódzkiej, nagrody Dyrektora Instytutu Techniki Radiacyjnej PŁ. oraz Dziekana Wydziału Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska PŁ. W roku 2008 został odznaczony „Medalem Złotym za Długoletnią Służbę”.

Jest autorem i współautorem około 120 prac, z czego ponad 50 to artykuły opublikowane w polskich i zagranicznych czasopismach, a resztę stanowią prace przedstawione na konferencjach naukowych.

