

Barbara Kozielska, Leonard Ogierman, Piotr Górka

Utlenianie WWA w ekstraktach pyłowych tlenem z powietrza w fazie ciekłej

Wyodrębnienie z próbek sadzy oraz identyfikacja benzo(a)pirenu w latach 50. zwróciły uwagę na nową grupę zanieczyszczeń powietrza – związki organiczne. W dalszej kolejności stwierdzono, że ekstrakty organiczne z pyłu zawieszonego w powietrzu wykazują silniejszą mutagenną i kancerogenną aktywność od wyizolowanego benzo(a)pirenu. Obecnie na określenie zanieczyszczeń organicznych używa się terminu policykliczny materiał organiczny (POM). Obejmuje on następujące klasy związków:

- wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA),
- policykliczne heterozwiązki, zawierające w pierścieniu aromatycznym heteroatomy azotu, tlenu i siarki,
- policykliczne nitroareny,
- organiczne związki chloru, jak polichlorowane bifenyle (PCB), polichlorowane dibenzofurany (PCBF) i polichlorowane dibenzodioxany (PCBD).

Najpełniej poznaną grupą zanieczyszczeń organicznych powietrza są wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. WWA oznaczane i identyfikowane w powietrzu zawierają od trzech do siedmiu pierścieni aromatycznych. Są one produktami pirolizy i piroksyntezy spalanego materiału organicznego. Powstałe w tym procesie wolne rodniki ulegają rekombinacji do struktur poliaromatycznych o wysokim stopniu kondensacji [1].

Identyfikacja tlenowych pochodnych WWA w powietrzu to nie tylko efekt niepełnego spalania, ale również reakcji węglowodorów z tlenem cząsteczkowym [2], ozonem [3] oraz fotochemicznych przemian nitro- i dinitroarenów [4–6].

Produktami spalania materiału organicznego są ketony, aldehydy i kwasy karboksylowe, w wyniku ozonowania powstają związki epoksydowe, chinony i pochodne dihydroksylowe [3], natomiast podczas fotolizy nitroarenów tworzą się przede wszystkim chinony [4]. Procesy spalania paliw stałych są również źródłem obecności w powietrzu tioarenów, wśród których dominują benzo- i dibenzotiofeny i ich pochodne alkilowe [7].

Celem niniejszej pracy była ocena przemian chemicznych, zachodzących w modelowej reakcji samoutlenienia tlenem z powietrza ekstraktów pyłowych, zawierających policykliczny materiał organiczny. Reakcja organicznych zanieczyszczeń zawartych w lotnych pyłach, pochodzących z energetycznego spalania węgla oraz w pyłe zawieszonym z tlenem cząsteczkowym, to podstawowy kierunek przemian tej grupy substancji w powietrzu.

Przedmiot i metodyka badań

Przedmiotem badań były zanieczyszczenia organiczne, wyizolowane z próbek lotnych pyłów, pochodzących z energetycznego spalania węgla. Próbki pyłowe pobrane zostały w kanałach spalinowych za urządzeniami odpylającymi na sączi bibułowe z włókna szklanego przy użyciu pyłomierza typu P-10 (ZAM Kęty). Badania wykonano dla dwóch kotłów typu WLM-5 i WR-10 z rusztem mechanicznym, opalanych węglem kamiennym. Spaliny odpylane były w odpylaczach cyklonowych.

Ekstrakty pyłowe z chlorku metylenu otrzymano w procesie ekstrakcji w aparacie Soxhleta [8]. Ekstrakty te poddano procedurze oczyszczania w oparciu o własne opracowania. Zrezygnowano z metody ekstrakcyjnej w układzie cykloheksan–dimetyloformamid–woda, jako uciążliwej i niepewnej, stosując technikę chromatografii kolumnowej z żelem krzemionkowym silanizowanym 60+230 mesh (E. Merck), jako upakowaniem kolumny. Kolumnę przemywano kolejno heksanem, mieszaniną heksanu i chlorku metylenu (1:1), chlorkiem metylenu i acetonem. Zastosowana metoda oczyszczania surowego ekstraktu nie jest selektywna w odniesieniu do WWA, pozwala jednak na izolację całego materiału policyklicznego, w tym WWA, od uciążliwych analitycznie zanieczyszczeń alifatycznych. Zebrany bezbarwny lub słomkowy eluat zagęszczano w strumieniu zimnego azotu do 10 cm³, dzieląc tę objętość na dwie części. Jedna z nich przeznaczona została do badań identyfikacyjnych policyklicznego materiału organicznego, natomiast druga do utleniania w fazie chlorku metylenu tlenem z powietrza.

Reakcję samoutleniania oczyszczonego ekstraktu pyłowego, rozcieńczonego chlorkiem metylenu do 25 cm³, prowadzono w szklanym reaktorze, zaopatrzonym w wejście do gazu z końcówką ceramiczną G-3. Powietrze po przejściu przez płuczki z KOH i H₂SO₄ oraz płuczkę bezpieczeństwa i przepływomierz dostarczano do reaktora w ilości 5 dm³/h przez 48 h. Reaktor termostatowano w temperaturze 30 °C. Wylot reaktora zamykały nasadka azeotropowa, sprawna chłodnica oraz łapacz kropeł.

Do analizy jakościowej wzbogaconej frakcji ekstraktu przed i po utlenieniu zastosowano chromatograficzny system GC-MS, natomiast do oznaczeń ilościowych wykorzystano system CGC-FID. W obydwu przypadkach analizy wykonywano na chromatografii gazowej firmy Hewlett-Packard model 5890. Wspólne elementy obydwu systemów to sposób dozowania próbki typu *splittless* oraz program temperaturowy pieca i odparownika. Temperatura początkowa wynosiła 60 °C (2 min), dalej do 300 °C dla przyrostu 12 °C/min oraz izotermicznie 300 °C przez 38 min. Temperatura odparownika

Tabela 1. Zawartość WWA w pyłe ciepłowni Politechniki Śląskiej, pobranym za urządzeniami odpylającymi

WWA	Symbol	Typ kotła			
		µg/g pyłu		µg/m ³ spalin	
		WLM-5	WR-10	WLM-5	WR-10
Naftalen	Na	0,306	0,703	0,069	0,049
Acenaftylen	Acnl	0,060	0,131	0,013	0,009
Acenaften	Acn	0,046	0,078	0,011	0,005
Fluoren	Flu	0,420	0,854	0,098	0,059
Fenantren	Fen	1,379	4,830	0,324	0,338
Antracen	An	0,557	1,932	0,128	0,135
Fluoranten	Flt	8,532	12,016	1,965	0,841
Piren	Pir	13,803	18,104	3,204	1,267
Benzo(a)antracen	BaA	19,715	20,033	4,578	1,402
Chryzen	Ch	5,646	9,382	1,304	0,656
Benzo(b)fluoranten	BbF	7,314	12,183	1,685	0,852
Benzo(k)fluoranten	BkF	4,258	5,231	0,985	0,366
Benzo(e)piren	BeP	3,580	2,491	0,817	0,174
Benzo(a)piren	BaP	3,044	2,907	0,713	0,203
Perylen	Per	1,557	2,174	0,372	0,152
Indeno-(1,2,3-cd)-piren	IP	4,115	5,620	0,970	0,393
Dibenzo(ah)antracen	DahA	1,357	2,185	0,309	0,153
Benzo(b)chryzen	BbCh	0,830	1,181	0,190	0,082
Benzo(ghi)perylene	BghiP	0,056	1,380	0,124	0,097
Suma WWA		77,075	103,415	17,866	7,233

wynosiła 280 °C. W obydwu przypadkach stosowano ten sam rodzaj wypełnienia kolumny, określany symbolem Ultra-2. Kolumny miały długość 25 m, a grubość filmu wynosiła 0,52 µm. Dla systemu GC-MS średnica wewnętrzna kolumny wynosiła 0,2 mm natomiast dla CGC-FID – 0,32 mm.

Krzywe kalibracyjne wykonano dla mieszanin wzorcowych poszczególnych grup związków z dodatkiem β,β'-binaftyłu, w przypadku analizy WWA, oraz 2,3-dimetylnaftalenu, w przypadku nielicznych, jakimi dysponowano, wzorców pochodnych tlenowych i azotowych WWA. Analityczny system ChemStation (Hewlett-Packard) pozwalał na wprowadzenie obliczonych danych procentowych do programu, co znakomicie upraszczało całą procedurę obliczeniową. Dysponując informacją o procentowych udziałach poszczególnych składników w próbce, przeniesienie ich na jednostkę masy w objętości powietrza było już prostą operacją matematyczną.

Zawarte w tabeli 1 wyniki badań obejmują ilościowe oznaczenia WWA w badanym ekstrakcie pyłowym dla rozszerzonego zakresu 19 węglowodorów. Analiza zawartości WWA po

utlenieniu ekstraktu ujawniła istotne zmiany jego składu ilościowego. Praktycznie wszystkie WWA, zawierające dwa i trzy skondensowane pierścienie aromatyczne, uległy degradacji lub innym przemianom chemicznym za wyjątkiem fenantrenu, fluorantenu i pirenu (tab.2). W tym ostatnim przypadku zawartość tych węglowodorów uległa wyraźnemu obniżeniu w stosunku do próbki wyjściowej.

Jakościową ocenę produktów utleniania ograniczono do tych substancji, których widmo masowe substancji wzorcowej zarejestrowane w bibliotece NBS było porównywalne z widmem masowym oznaczonej substancji minimum w 80%. Zawarte w tabeli 3 dane identyfikacyjne należy więc uznać za uzasadnione.

Omówienie wyników badań

Zawarte w tabeli 1 dane mają charakter informacyjny i dotyczą poziomu stężeń podstawowych WWA w lotnym pyłe, emitowanym z palenisk z rusztem mechanicznym. W procesie samoutleniania ich zawartość w ekstrakcie wyraźnie obniżała się w całym przedziale 19 oznaczonych WWA. W produktach reakcji dominowały przede wszystkim estry kwasu ftalowego

Tabela 2. Zmiany zawartości WWA w ekstrakcie pyłowym

WWA	Symbol	Przed utlenieniem	Po utlenieniu
Naftalen	Na	•	•
Acenaftylen	Acnl	•	•
Acenaften	Acn	•	•
Fluoren	Flu	•	•
Fenantren	Fen	••	••
Antracen	An	•	•
Fluoranten	Flt	••	•
Piren	Pir	••	•
Benzo(a)antracen	BaA	•••	••
Chryzen	Ch	•••	••
Benzo(b)fluoranten	BbF	••	•
Benzo(k)fluoranten	BkF	••	•
Benzo(e)piren	BeP	••	•
Benzo(a)piren	BaP	••	•
Perylen	Per	•	•
Indeno-(1,2,3-cd)-piren	IP	•	•
Dibenzo(ah)antracen	DahA	•	•
Benzo(b)chryzen	BbCh	•	•
Benzo(ghi)perylene	BghiP	•	•

Tabela 3. Jakościowa ocena ekstraktów pyłowych

Substancja	Przed utlenieniem	Po utlenieniu
Ftalan dietylu	•	••
4-Metylodibenzofuran	•	•
Ftalan dibutyli	•	•••
9,10-Antracendion	•	••
Karbazol	••	•
9-Nitrozakarbazol	•	•
Benzo(f)chinolina	•	•
Benzo(b)naftolo(2,3-d)furan	•	•
Benzo(de)antracen-7-on	•	••
Benzo(a)akrydyna	•	•
Indeno(1,2,3-ij)izochinolina	•	•
Benzo(a)karbazol	•	••
Ftalan dioktylu	•	••
1,1'-Okso-bis(4-fenoksy)benzen	•	••
Benzo(b)naftolo(2,1-d)tiofen	•	•

o zróżnicowanej długości łańcucha węglowego w części estrowej. Ponieważ w procesie oczyszczania surowego ekstraktu łańcuchowe substancje alifatyczne zostały wyizolowane, ich wolnorodnikowe formy estryfikujące kwas oraz bezwodnik ftalowy to autooksydacyjny efekt otwarcia układów wielopierścieniowych. Produktem takiej przemiany był również sam kwas ftalowy. W mieszaninie poreakcyjnej stwierdzono obecność zarówno form ketonowych jak i chynonowych. Ponadto do produktów reakcji zaliczyć należy wszystkie pochodne furanu.

Zaskakującą informacją była obecność w mieszaninie poreakcyjnej – na poziomie wykrywalności i oznaczalności – heterocyklicznych związków azotu, tj. karbazoli o układzie pięciocząłowym oraz azaarenów o układzie sześciocząłowym. Źródła emisji WWA były równocześnie emitarami tych substancji. W odróżnieniu od WWA mechanizm ich powstawania nie został wystarczająco poznany. Wyraźnego wzrostu poziomu ich zawartości nie można uzasadnić w oparciu o mechanizm wolnorodnikowej reakcji samoutleniania tlenem cząsteczkowym w fazie ciekłej. Wytlumaczenia tego faktu należy szukać w tej części składu chemicznego ekstraktu pyłowego, który nie został chromatograficznie zidentyfikowany. Obejmował on ekstrahowalne do fazy organicznej połączenia o charakterze kompleksów metali przejściowych z ligandowo związanymi atomami azotu. Oznacza to jednak, że połączenia tego typu to nie tylko znane półprzewodnikowe katalizatory procesu samoutleniania węglowodorów ale i reaktywne reagenty tej reakcji. Na tym etapie badań uzasadnienie tej tezy było niemożliwe. Stwierdzono jedynie, że sumaryczna zawartość metali przejściowych w pyłe przed ekstrakcją była zdecydowanie wyższa od tej, jaką uzyskano dla tego samego pyłu po ekstrakcji.

Wnioski

♦ Badania nad utlenianiem policyklicznych zanieczyszczeń organicznych, zawartych w ekstraktach pyłowych, w układach modelowych tlenem cząsteczkowym dostarczyły informacji na temat przemian tych substancji w pyłe zawieszonym w warunkach naturalnej jego emisji w powietrzu.

♦ Oznaczony skład tlenowych produktów reakcji był zidentyfikowany również w ekstraktach z pyłu zawieszzonego.

♦ Stwierdzono wyraźny wzrost stężenia heterocyklicznych związków azotu z grupy karbazoli i azaarenów, przy czym procentowe udziały karbazoli i azaarenów w ekstrakcie po utlenianiu były zdecydowanie wyższe od danych literaturowych dotyczących stężeń tych substancji w ekstraktach z pyłu zawieszzonego.

Niniejszy artykuł zawiera fragment wyników badań z pracy nr PB 0652/P2/94/06, finansowanej przez Komitet Badań Naukowych.

LITERATURA

1. National Research Council: Polycyclic aromatic hydrocarbons: Evaluation of sources and effects. National Academy Press, Washington D.C. 1983.
2. M. L. YU, R. M. HITES: Identification of organic compounds on diesel engine soot. *Anal. Chem.*, 1981, Vol. 53, pp. 951–954.
3. P. S. BAILEY, J. E. BATTERBEE, A. G. LANE: Ozonation of benzo(a)anthracene. *Journal Am. Chem. Soc.*, 1968, Vol. 90, pp. 1027–1033.
4. J. N. PITTS Jr.: Photochemical and biological implications of the atmospheric reactions of amines and benzo(a)pyrene. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 1976, Vol. A–290, pp. 551–576.
5. M. P. HOLLOWAY, M. C. BIAGLOW, E. C. McCOY, M. ANDERS, H. S. ROSENKRANZ, P. C. HOWARD: Photochemical instability of 1-nitropyrene, 3-nitrofluoranthene, 1,8-dinitropyrene and their parent polycyclic aromatic hydrocarbons. *Mutat. Res.*, 1987, Vol. 187, pp. 199–207.
6. P. P. FU, M. W. CHOU, F. A. BELAND: Polycyclic aromatic hydrocarbons: Carcinogenesis structure – activity relationships. T. II, S. K. Yang, B. D. Silverman [Eds.], CRS Press, Boca Ration, Fl., 1988.
7. G. GRIMMER, J. JACOB, G. DETTGARN, K. W. NAUJACK: Determination of aromatic hydrocarbons, azaarens and fiaarenes emitted from coal-fired residential furnaces by gas chromatography/mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 1985, Vol. 322, pp. 595–602.
8. D. BODZEK, K. LUKS-BETLEJ, L. WARZECHA, K. TYRPIEN: Investigation on the selection of extraction solvent for recovery of organic matter from air pollution samples. *Chem. Anal.*, 1985, Vol. 35, pp. 697–702.

Liquid-Phase Oxidation of PAHs in Dust Extracts by Air Oxygen

Samples of total dust particles (emitted by a coke oven battery during coke ejection from the chamber) were analyzed for the presence of heavy metals and PAHs. Heavy metal concentrations were measured before and after cyclohexane extraction which was applied in order to separate the organic species adsorbed on the dust particles. In this way it was possible not only to quantify non-extractable (fixed in the form of oxides) and extractable metals (occurring in the form of organometallic compounds), but also to separate (and quantify) the fraction where PAHs were dominant. The fraction was analyzed (both qualitatively and quantitatively) by high-performance capillary gas

chromatography followed by liquid-phase oxidation with air oxygen in a throughflow system for 48 hours. Oxidated via the above route, the fraction was, again, analyzed by the same chromatographic method to determine qualitative differences in composition. Making use of the results obtained, a general scheme of a free-radical chain reaction of self-oxidation was proposed for the hydrocarbons determined in the dust. The nature of the reaction was assumed to be a homogeneous catalysis with organic complexes of transition metals acting as catalysts.