



Zusammenfassung der Dissertation Aleksandr O. Kondrakov

Heterogeneous Photocatalysis and Sensitized Photolysis for Enhanced Degradation of Bisphenol A and its Analogues

Zunehmender Nahrungsbedarf und weltweite Industrialisierung führen zu vermehrter Wassernutzung und verursachen eine steigende Schadstoffbelastung der aquatischen Umwelt. Aktuell hat die Diskussion über die Umweltbelastung mit Bisphenol A (BPA) zu einer intensiven Suche nach BPA-Alternativen geführt. Folglich ist der Gebrauch an gesetzlich nicht limitierten Bisphenolen, wie Bisphenol F (BPF), Bisphenol S (BPS) und Bisphenol AF (BPAF) drastisch angestiegen und die weltweite, jährliche Produktionsmenge der Bisphenole hat 5.4 Millionen Tonnen erreicht. Bisherige Regelungen begrenzten lediglich den Bisphenolgehalt in Endprodukten, jedoch nicht deren Emissionen in die Umwelt.

Ein nachhaltiger Wassergebrauch erfordert technische Reinigungsprozesse, um unter anderem, eine umweltkonforme Qualität bezüglich des Bisphenolgehalts zu erreichen. Bei BPA, dem verbreitetsten Bisphenol, wird diese mit der "predicted no-effect concentration" (PNEC)-Grenze bemessen, die aufgrund der endokrinen Wirkung mittlerweile unter $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$ liegt. Wasseraufbereitungsmethoden sind jedoch nicht immer im Stande BPA bis unter diese PNEC-Grenze abzubauen. In diesem Zusammenhang finden photochemische Prozesse wie z.B. Photokatalyse mit Titandioxid (TiO_2) und natürliche Sonnenlichtphotolyse steigende Beachtung.

Aus dieser Perspektive behandelt die vorliegende Arbeit die Eignung der TiO_2 -Photokatalyse, der UV-Photolyse und der mit natürlicher organischer Materie (NOM)-sensibilisierten Photolyse zum Abbau von BPA, BPF, BPS und BPAF. Im Abschnitt 3.1 wird ein besonderes Augenmerk auf die Rolle spezifischer Reaktanden, wie Hydroxylradikale ($\cdot\text{OH}$) und Valenzband-Löcher des TiO_2 (h^+) im Abbau von BPA gelegt. Darüber hinaus werden im Abschnitt 3.2 Quellen, Mengen und Mobilität der photokatalytisch generierten $\cdot\text{OH}$ mit Isotopenmarkierungsexperimenten untersucht. Schließlich wird die Photolyse von BPA, BPF, BPS und BPAF in Anwesenheit von NOM als natürlicher Sensibilisator behandelt, um deren Persistenz in der Umwelt abzuschätzen (Abschnitt 3.3).

Effizienz und Zwischenprodukte des photokatalytischen Abbaus von BPA

Berichten zufolge kann der Abbau von BPA mittels TiO_2 -Photokatalyse zur Bildung von Zwischenprodukten führen, die in Summe einen Anstieg der endokrinen Aktivität der Lösung verursachen. Es wurde ebenfalls erforscht, dass die „in vitro“ und „in vivo“ endokrine Aktivität von Bisphenolen direkt mit der Molekularstruktur, besonders mit der Position und Anzahl der Hydroxylgruppen an den aromatischen Ringen, zusammenhängt. Bisher wurden nur wenige Zwischenprodukte des photokatalytischen Abbaus von BPA, basierend auf HPLC-MS Daten von Molekularionen oder GC-MS Spektren, vorgeschlagen, aber es wurden keine zuverlässigen Strukturinformationen gewonnen.

Diese Arbeit befasst sich mit der Identifikation aromatischer, insbesondere phenolischer Abbauprodukte von BPA und mit der Klärung ihrer Bildungsreaktionen. Der Ansatz eines leistungsfähigen HPLC-MS-MS/ToF Messverfahrens ermöglichte die Entdeckung fünf neuer BPA Zwischenprodukte, unter anderem des schädlichen, DNA- bindenden BPA 3,4-Chinons (BPAC). Um den BPAC Bildungsmechanismus zu identifizieren, wurde ein Vergleich des Abbaus von BPA durch TiO_2 -Photokatalyse und durch UV-Photolyse bei der Wellenlänge $\lambda = 254 \text{ nm}$ durchgeführt. Die UV-Photolyse von BPA führte zu zwei Catecholderivaten mit geringerer endokriner Aktivität als BPA. Im Gegensatz hierzu führte der photokatalytische Abbau von BPA mit TiO_2 zur Bildung von Catecholen sowie als auch von Chinonen. Experimente mit tert-Butanol (tBuOH) als Radikalfänger bewiesen, dass die BPA-Chinone sich als Produkte der direkten photokatalytischen h^+ -Oxidation von BPA-Catecholen an der TiO_2 -Oberfläche bilden. Die UV Photolyse zeigte sich als zuverlässige Methode zum BPA-Abbau, jedoch nicht zur sämtlichen Mineralisierung. Die TiO_2 -Photokatalyse ermöglichte hingegen die vollständige Mineralisierung von BPA, die jedoch über die Bildung potentiell genotoxischer Zwischenprodukte erfolgte.

Zur Bildung von freien OH-Radikalen auf der Titandioxid-Oberfläche

Obwohl die grundlegenden Festkörperprozesse der Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie bereits bekannt sind, ist ihr genauer mechanistischer Zusammenhang mit dem Verlauf von photokatalytischen Reaktionen in wässriger Phase noch weitestgehend ungeklärt. Die direkte Reaktion von h^+ mit adsorbierten Substanzen (z.B. organischen Schadstoffen) führt zur Oxidation dieser durch direkten Elektronenübergang. Die photokatalytische Oxidation durch mobile $\cdot\text{OH}$ - Radikale ist hingegen eine nicht selektive, omniprésente Reaktion, die an der $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ Grenzfläche und ebenfalls in der Lösung stattfindet. Auch mit der inzwischen beeindruckenden Zahl von physikalisch-chemischen Methoden ist eine eindeutige Bestimmung dieser Spezies immer noch nicht möglich. Einer der Hauptgründe, weshalb es schwierig ist die Photokatalyse in wässriger Phase detailliert zu erfassen, liegt in der hohen Geschwindigkeit beider Prozesse, wodurch gleichzeitig ablaufende Oxidationen nicht voneinander zu unterscheiden sind.

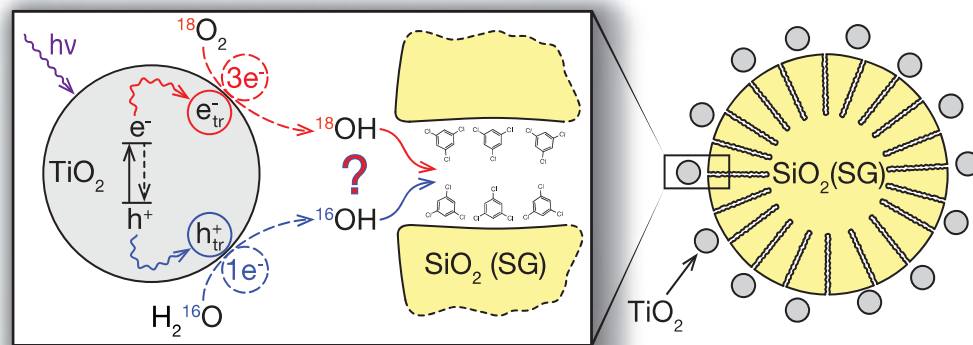


Abbildung 1. Schematische Wiedergabe vom Einsatz der indirekten TiO_2 Photokatalyse mit $^{18}\text{O}_2$ - und H_2^{16}O -Isotopenmarkierung, der zur Aufklärung vom $\cdot\text{OH}$ -Bildungsmechanismus entwickelt wurde.

Um dieser Herausforderung zu begegnen wurde in der vorliegenden Doktorarbeit das Konzept der kontrollierbaren indirekten Photokatalyse mit Isotopenmarkierung gewählt. Hierbei wurde Trichlorobenzol (TCB) als Modellstoff in Poren eines Kieselgels immobilisiert und dadurch von der h^+ -getriebenen Oxidation an der TiO_2 -Oberfläche abgetrennt. Um die Vollständigkeit dieser Abtrennung sicherzustellen, wurde ein nanoporöses Kieselgel benutzt, dessen Porenweite geringer als die Größe von Photokatalysatorpartikeln war. Dadurch konnte die Bildung der freien $\cdot\text{OH}$ selektiv untersucht werden. Kinetische Untersuchungen des photokatalytischen Abbaus von immobilisiertem TCB mittels photokatalytisch generierter freier $\cdot\text{OH}$ ergaben eine hohe Quantenausbeute ($\Phi = 0.045$) der freien $\cdot\text{OH}$ -Erzeugung. Ergebnisse der Isotopenmarkierung mit $^{18}\text{O}_2$ gaben Hinweise darauf, dass die freien $\cdot\text{OH}$ primär durch die direkte Oxidation von H_2O an den h^+ gebildet wurden, die an der TiO_2 -Oberfläche lokalisiert sind. Die geringe (<5%) Einbindung von gelöstem $^{18}\text{O}_2$ in die gebildeten $\cdot\text{OH}$ wurde wesentlich deutlicher (bis zu 20%), wenn die direkte H_2O -Oxidation durch Zugabe von Ameisensäure als h^+ -Fänger unterdrückt wurde.

Das Potential des Abbaus von Bisphenolen durch NOM-sensibilisierte Photolyse

Die BPA-Limitierung führte zur Verbreitung anderer, nicht gesetzlich regulierter Bisphenole, wie BPF, BPS und BPAF. Toxikologische Untersuchungen zeigten, dass BPF und BPAF ähnliche Toxizität, Genotoxizität und östrogene Wirkung, wie BPA besitzen könnten, wo hingegen BPS als weniger schädlich eingestuft wird. Die Photolyse in Gegenwart von NOM wurde kürzlich als einer der wesentlichen, natürlichen Degradationswege

von BPA identifiziert. Die Abbaurate ist ähnlich der des biologischen Abbaus. Das Wissen über Kinetik, Mechanismen und primäre Zwischenprodukte der Photolyse von BPA, BPF, BPS und BPAF ist momentan noch gering. In dieser Arbeit, diente eine Probe aus dem Hochmoorsee Hohloh im Schwarzwald als NOM Quelle für die NOM-sensibilisierte Photolyse der ausgewählten Bisphenole durch simuliertes Sonnenlicht.

Vergleichsuntersuchungen der direkten Photolyse ergaben, dass BPA, BPF und BPS sich photolabil unter simuliertem Sonnenlicht verhalten, während BPAF nur unter Anwesenheit von NOM abgebaut werden kann. HPLC-MS-MS/ToF-Ergebnisse zur Bildung von Catechol-Zwischenprodukten zusammen mit den Resultaten der Experimente mit •OH-Radikalfängern ließen auf die Dominanz des •OH-getriebenen Abbaus schließen. Der $^1\text{O}_2$ -getriebene Mechanismus konnte durch einen moderaten kinetischen Effekt des D_2O als Lösemittel ausgeschlossen werden. Der kinetische Effekt des gelösten $^{18}\text{O}_2$ und die Ergebnisse der Versuche mit $\text{D}_2\text{O}/^{18}\text{O}_2$ -Isotopenmarkierung zeigten, dass •OH direkt aus den angeregten NOM-Molekülen entstehen können.

Fazit

Es ist festzustellen, dass die photochemischen Methoden wie UV-Photolyse, TiO_2 -Photokatalyse und NOM-sensibilisierte Photolyse ein hohes Potential zur Umwandlung der Bisphenole in die weniger endokrin wirkende Catecholderivate haben. Allerdings ist zu beachten, dass der photokatalytische Abbau des BPA über die Bildung potentiell genotoxischer BPA-Chinone erfolgt, die durch die h^+ -getriebene Oxidation der BPA-Cathechole gebildet werden. Die •OH-getriebene photokatalytische Oxidation erscheint hingegen vielversprechender, weil hierbei die Cathecholderivate über die •OH-Addition- und folgende Ring-Öffnung mineralisiert werden können. Da die photokatalytische Bildung der freien •OH primär durch die direkte h^+ -Oxidation von H_2O erfolgt, ist es wichtig, dass die TiO_2 -Oberfläche eine hohe Affinität für H_2O besitzt. Der ausgeprägte sensibilisierende Effekt von NOM, der sich bei der Photolyse von biologisch nicht abbaubarem BPAF beobachten lässt, zeigt exemplarisch, dass NOM eine bedeutende Rolle in der Eliminierung persistenter Schadstoffe spielt.

Die Doktorarbeit wurde am Lehrstuhl für Wasserchemie und Wassertechnologie in Kooperation mit dem Institut für Organische Chemie (IOC) des Karlsruher Institutes für Technologie (KIT) durchgeführt.

Tag der Prüfung : 13 Februar 2015

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Stefan Bräse
2. Berichterstatter:: Prof. Dr. Fritz H. Frimmel

Erschienenene Publikationen

1. Kondrakov A.O.*, Ignatev A.N., Lunin V.V., Frimmel F.H., Bräse S., Horn H. (2016)
Roles of water and dissolved oxygen in photocatalytic generation of free OH radicals in aqueous TiO_2 suspensions: An isotope labeling study.
Applied Catalysis B: Environmental, 182, 424-430.
2. Kondrakov A.O., Ignatev A.N., Frimmel F.H., Bräse S., Horn H. (2015)
Isotope labeling study of sources, amounts and mobility of OH radicals photocatalytically generated on TiO_2 using a nanoporous silica gel carrier.
Wasser 2015, Schwerin, 11.-13. Mai.
3. Kondrakov A.O.*, Ignatev A.N., Frimmel F.H., Bräse S., Horn H., Revelsky A.I. (2014). Formation of genotoxic quinones during bisphenol A degradation by TiO_2 photocatalysis and UV photolysis: A comparative study.
Applied Catalysis B: Environmental, 160-161, 106-114.
4. Kondrakov A.O., Ignatev A.N., Frimmel F.H., Bräse S., Horn H. (2013).
Diverse reaction pathways of photocatalytic elimination of bisphenol a in aqueous suspensions of titanium dioxide: kinetics modelling study and identification of intermediates.
IOA-EA3G Konferenz, Fachkongress Wasser Berlin, Berlin, 23.-24. April.

*Corresponding Author: aleksandr.kondrakov@kit.edu