

# Photodegradation of Fluorescent Whitening Agents in Sunlit Natural Waters

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH  
for the degree of  
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by  
JOHANNES BERNARDUS KRAMER  
M.S. Chemistry  
University of Amsterdam (NL)  
born December 30, 1966  
in Wormerveer (NL)

Accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Jürg Hoigné  
Prof. Dr. Walter Giger  
Dr. Barbara Sulzberger  
Dr. Silvio Canonica  
Dr. Jürgen Kaschig



# Abstract

Fluorescent whitening agents (FWAs) are commonly used in detergents, textiles, and paper to make products appear whiter and brighter. Their blue fluorescence emission compensates for the yellowish shade of materials. Since exhaustion onto fabrics and elimination in municipal wastewater treatment plants are incomplete, FWAs can reach surface waters. They are not readily biodegradable, but due to their ability to absorb part of the sunlight reaching the earth surface, they can be photochemically degraded. In this study three FWAs have been studied, abbreviated as DSBP, DAS 1 and DAS 2, according to their molecular structure.

Because these FWAs are all stilbene derivatives, they undergo reversible photoisomerization under sunlight, a fast and important process that governs their isomer distribution and photodegradation rates in the aquatic environment. In summer noon sunlight the photostationary state is achieved in less than a minute yielding E-isomer fractions of 80%, 15%, and 13% for DSBP, DAS 1 and DAS 2, respectively. The E-isomer fractions decrease with increasing temperature and increasing wavelength of the incident light.

Photoisomerization of the FWAs is much faster than photodegradation, yielding a constant photostationary isomer ratio on the timescale of photodegradation. The photochemical degradation of these compounds is therefore an excellent illustration of the influence of a preceding isomer equilibrium on degradation kinetics. The FWAs are degraded by direct photochemical processes, with quantum yields of about  $10^{-4}$ . DSBP undergoes faster photodegradation ( $t_{1/2} \approx 1.5$  hours near the surface of natural waters under mid-latitude summer noon sunlight) than DAS 1 and DAS 2 ( $t_{1/2} \approx 4-5$  hours). This is a result of the higher specific rate of sunlight absorption of the DSBP isomer mixture due to a higher fraction of E-isomer as compared to the isomer mixtures of DAS 1 and DAS 2.

Sunlight induces at least two different FWAs degradation reactions: one involves molecular oxygen and leads to splitting of the stilbene double bond yielding aldehydes, the other consists of the addition of a water molecule at the double bond to form alcohols. In water containing dissolved natural organic material (DNOM) photodegradation of DSBP is slower than in clean water because DNOM partly inhibits the reaction with oxygen. Photo-

degradation of DAS 1 and DAS 2 is not significantly slower in the presence of DNOM because reactions involving molecular oxygen are only a minor photodegradation process for these FWAs. Their main photodegradation products are alcohols.

Adsorption of the FWAs and their isomers onto sediment particles from Lake Greifensee, a eutrophic Swiss lake, is probably due to hydrophobic interactions. E-isomers generally have higher adsorption constants than Z-isomers. All FWAs can be photodegraded when adsorbed, although this process seems unimportant in lakes due to the low adsorption constants of FWAs onto natural suspended solids. Photodegradation may, however, be significant for FWAs associated to sewage sludge spread on farmlands. In heterogeneous systems, the photostationary isomer ratio may consist of higher E-isomer fractions than those in homogeneous systems, because preferential adsorption leads to a shift in the overall photostationary state. The increased E-isomer fraction may lead to a higher photoreactivity in suspensions because it increases the specific rate of light absorption.

Adsorption of the FWAs on the iron oxide lepidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH) is due to a combination of electrostatic interactions and specific interactions with exchangeable surface sites. The photoreactivity of DSBP adsorbed onto lepidocrocite is higher than in solution. During photodegradation no photostationary state of the isomers is reached, because the photoisomerization from the E- to Z-isomer is inhibited.

# Zusammenfassung

Optische Aufheller werden in Waschmitteln, Textilien und Papier eingesetzt, um Produkte weisser erscheinen zu lassen. Ihre blaue Fluoreszenz-Emission kompensiert den Gelbstich der Materialien. Weil das Aufziehen von optischen Aufhellern auf Fasern und ihre Eliminierung in den Kläranlagen nicht vollständig ist, können sie in Oberflächengewässer gelangen. Sie sind biologisch nicht leicht abbaubar; weil sie jedoch einen Teil des Sonnenlichtes aufnehmen können, werden sie photochemisch abgebaut. In dieser Dissertation wurden drei optische Aufheller untersucht. Sie werden mit DSBP, DAS 1 und DAS 2 abgekürzt, entsprechend ihren Molekülstrukturen.

Weil diese optischen Aufheller Stilben-Derivate sind, unterliegen sie einer reversiblen Photoisomerisierung. Dies ist ein schneller und wichtiger Prozess, welche die Isomeren-Verteilung und die photochemischen Abbauraten dieser optischen Aufheller in der aquatischen Umwelt bestimmt. Im Sonnenlicht an einem schönen Sommertag stellt sich ein Isomergleichgewicht in weniger als einer Minute ein. Der Anteil des E-Isomers beträgt 80%, 15% und 13% für DSBP, DAS 1, beziehungsweise DAS 2. Der Anteil des E-Isomers nimmt mit zunehmender Temperatur und zunehmender Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes ab.

Die Photoisomerisierung der optischen Aufheller erfolgt viel schneller als der Photoabbau, so dass während des Photoabbaus ein konstantes photostationäres Gleichgewicht vorliegt. Der photochemische Abbau dieser Verbindungen ist daher ein ausgezeichnetes Beispiel für den Einfluss eines vorgelagerten Isomergleichgewichtes auf die Abbaukinetik. Die optischen Aufheller werden durch direkte photochemische Prozesse mit einer Quantenausbeute von etwa  $10^{-4}$  abgebaut. DSBP wird schneller abgebaut ( $t_{1/2} \approx 1.5$  Stunden an der Oberfläche von natürlichen Gewässern unter Sommermittag-Sonnenlicht) als DAS 1 und DAS 2 ( $t_{1/2} \approx 4-5$  Stunden). Dies kann durch die höhere spezifische Lichtabsorptionsrate des Isomergemisches von DSBP erklärt werden, das einen grösseren Anteil des E-Isomers aufweist, verglichen mit DAS 1 und DAS 2.

Sonnenlicht bewirkt mindestens zwei verschiedene Abbaureaktionen der optischen Aufheller. Bei einer Reaktion ist molekularer Sauerstoff beteiligt,

und die Spaltung der Doppelbindung führt zur Bildung von Aldehyden. Der andere lichtinduzierte Abbaupfad besteht aus einer Addition eines Wassermoleküls an die Doppelbindung unter Bildung von Alkoholen. In Anwesenheit von gelöstem natürlichem organischem Material (DNOM), ist der Photoabbau von DSBP langsamer als in Abwesenheit von DNOM, weil DNOM die Reaktion von DSBP mit Sauerstoff teilweise hemmt. Der Photoabbau von DAS 1 und DAS 2 ist nicht wesentlich langsamer in Anwesenheit von DNOM, weil für diese Aufheller die Reaktion mit Sauerstoff nur eine untergeordnete Rolle spielt. Ihre bedeutendsten Photoabbauprodukte sind die Alkohole.

Die Adsorption der optischen Aufheller und ihrer Isomere an Sedimentpartikel des eutrophischen Greifensees erfolgt wahrscheinlich durch hydrophobe Wechselwirkungen. Die E-Isomere haben im allgemeinen höhere Adsorptionskoeffizienten als die Z-Isomere. Die untersuchten optischen Aufheller werden photochemisch auch abgebaut wenn sie adsorbiert sind. Wegen der kleinen Adsorptionskoeffizienten an die Schwebstoffe, ist dieser Prozess wahrscheinlich von untergeordneter Bedeutung in Seen. Der Photoabbau von optischen Aufhellern könnte aber dann eine wichtige Rolle spielen, wenn mit dem Klärschlamm ein Eintrag auf Ackerböden stattfindet. Im photostationären Isomerengleichgewicht kann der Anteil des E-Isomers in heterogenen Systemen höher sein als in homogenen Lösungen, weil die höheren Adsorptionskoeffizienten der E-Isomere zu einer Verschiebung des photostationären Gleichgewichts im Gesamtsystem führen. Der erhöhte Anteil des E-Isomers steigert wegen der höheren spezifischen Lichtabsorptionsrate die Photoreaktivität in der Suspension.

Die Adsorption der optischen Aufheller an die Eisenoxid-Phase Lepidokrokit ( $\gamma$ -FeOOH) kann als eine Kombination von elektrostatischen und spezifischen Wechselwirkungen (im Sinne von Oberflächenkomplexbildung) beschrieben werden. Die Photoreaktivität von DSBP, das an die Oberfläche des Lepidokrokit adsorbiert ist, ist höher als diejenige des gelösten. Während des Photoabbaus von DSBP stellt sich kein Isomeren-Gleichgewicht ein, weil die Photoisomerisierung vom E- zum Z-Isomer gehemmt ist.