



Doctoral Thesis

The role of dissolved organic matter in aquatic photochemical oxidation processes

Author(s):

Wenk, Jannis Henrik

Publication Date:

2012

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-007606674> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 20503

The role of dissolved organic matter in aquatic photochemical oxidation processes

A dissertation submitted to

ETH ZÜRICH

for the degree

Doctor of Sciences

presented by

JANNIS HENRIK WENK

Dipl.-Ing. Technischer Umweltschutz

Technische Universität Berlin

born on April 27, 1978

citizen of Germany

accepted on the recommendation

Prof. Dr. Urs von Gunten, examiner

Dr. Silvio Canonica, co-examiner

Prof. Dr. Kristopher McNeill, co-examiner

Summary

Dissolved organic matter (DOM) is a heterogenous, hard to define mixture of organic compounds that is present in natural waters and consists of degradation- and transformation products of biomass. DOM, which comprises humic and fulvic acids as the main components, has an important influence on a large variety of chemical reactions in the environment.

Chromophoric moieties of DOM, also termed colored dissolved organic matter (CDOM) are the most important light-absorbers in natural waters and are for example responsible for the yellow-brownish color of many humic-influenced lakes and rivers. Absorption by DOM leads to attenuation of the light-intensity in deeper layers of the water column. However, in the upper parts of the column, near the surface, DOM participates in the production of numerous reactive species such as excited triplet states of DOM ($^3\text{DOM}^*$), singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) and hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$), that all have an important impact on the photochemical transformation of aqueous contaminants. Thus, in many cases DOM acts as photosensitizer, meaning that it accelerates photochemical processes.

Nevertheless, based on earlier studies there was some indication that DOM not only stimulates photochemical contaminant transformation but also inhibits the depletion of certain contaminants. DOM was hypothesized to exhibit both an increasing and a decreasing effect on photochemical reactions, the latter of which is beyond light-absorption and its scavenging/quenching attributes.

The aim of the present study was to characterize and quantify the inhibiting effect of DOM on photochemical reactions. Since previous studies suggested that in particular triplet-induced oxidations were subject of inhibition, the investigation commenced with this type of oxidation system. The chosen experimental methods mainly consisted of steady-state irradiations that were conducted under well-defined laboratory conditions using a merry-go-round photoreactor

equipped with a medium pressure mercury lamp. Buffered aqueous solutions were irradiated in quartz-glass tubes and contained various types of DOM isolates or DOM present in natural waters (in most cases at concentration of 1 – 5 mg C L⁻¹), model sensitizers (10 - 200µM) and model inhibitors (1 - 750µM), respectively. The latter have not been employed in studies related to environmental photochemistry before and were therefore evaluated during the course of this work.

Target compounds (TCs) for photochemical transformation experiments were added at low micromolar concentrations. TCs were chosen either because they occur as contaminants in natural waters, and are therefore environmentally relevant, or due to their model character, which allows drawing conclusions about the behavior of entire classes of contaminants. Relative depletion of TCs during irradiation was determined by high performance liquid chromatography (HPLC) and evaluated using conventional kinetic methods.

The tasks of the first part of this work (Chapter 2) were to compare the inhibiting effect of different types of DOM on the triplet-induced oxidation of several contaminants, to reassess the already existing simple kinetic model, and to investigate an alternative oxidation system. The aromatic ketones 2-acetonaphthone (2AN) and benzophenone-4-carboxylate (CBBP) were chosen as model photosensitizers because their excited triplet states exhibit different reduction potentials, reflecting the range of reduction potentials that were estimated to occur in natural excited triplet states of DOM (³DOM^{*}). Three different standard DOMs obtained from the International Humic Substances Society (IHSS), namely Suwannee River fulvic acid (SRFA), Nordic Aquatic fulvic acid (NAFA) and Pony Lake fulvic acid (PLFA) and DOM contained in natural lake water served as inhibitors. Sulfamethoxazole (SMX), trimethoprim (TMP), *N,N*-dimethylaniline (DMA) and 4-methylphenol (4MP) were chosen as TCs. Hydroxyl radical induced oxidation was selected as alternative system because [•]OH is a highly reactive radical that

is important for both environmental photochemistry and in oxidative water treatment. Experiments with $\cdot\text{OH}$ were performed in a screening study with fifteen different TCs and SRFA as potential inhibitor. Competition kinetics experiments using *para*-chlorobenzoic (*p*CBA) acid as a reference compound were conducted for determination of depletion rates. No inhibiting effect of SRFA on $\cdot\text{OH}$ -induced oxidations was found.

For triplet-induced oxidation, significant differences were observed for various types of DOM with DOM of terrestrial origin being a much more effective inhibitor than DOM of aquatic origin. While minor differences in inhibition were found for the two selected model sensitizers, variation between various contaminants was substantial.

The main question of the second part of this work (Chapter 3) was, whether model compounds are able to simulate the inhibition observed for DOM. This approach would improve the mechanistic understanding and render information about the functional moieties of DOM that could be responsible for the effect. The use of such model compounds was unprecedented in the context of environmental photochemistry. Based on the results of the first part of the work, phenolic compounds seemed to be promising and realistic model compounds. Terrestrial DOM which proved to be the better inhibitor contains more phenolic moieties and many phenols are known for their antioxidant character. Thirteen different phenolic antioxidants were evaluated for their inhibiting properties using 2AN as the sensitizer and four anilines, four sulfonamides and two human sulfonamide metabolites as TCs. All tested phenols were good inhibitors of the triplet-induced oxidation of aniline. Anisoles (anisole and 4-methylanisole) employed as controls exerted no inhibiting effect. Within the anilines it was found that the inhibition efficiency increased with the reduction potential of the respective radical cation. This observation strengthens the hypothesis that oxidation intermediates of contaminants reacting with available antioxidants reform to their parental compound. Phenol (unsubstituted) was even a useful

inhibitor in the case of DOM-sensitized oxidations with a stronger impact on DOM with low natural phenolic content than those with high phenolic content.

The latter finding in particular but also the results obtained in this part of the study in general give substantial experimental evidence that natural phenolic antioxidants present in DOM are important inhibitors in photochemical contaminant transformation.

In the third part (Chapter 4) of this study DOM was manipulated by oxidation with chlorine dioxide (ClO_2) and ozone (O_3) (in presence and absence of the $\cdot\text{OH}$ scavenger *tert*-butanol, *t*BuOH) to investigate the effect of oxidative treatment of DOM on inhibition of triplet-induced oxidation. Since both O_3 - and ClO_2 - treatment is well known to decrease the light-absorption of DOM by destroying chromophores, the investigation was extended on changes in spectroscopic and photosensitizing properties of DOM. As previously, standard IHSS isolates were employed as DOMs. TCs were SMX, which was already used in the first two parts of the study and 2,4,6-trimethylphenol (TMP), that is frequently used as a reference compound in environmental photochemistry and that is not affected by the inhibiting properties of DOM. CBBP was chosen as a model sensitizer in these experiments.

It could be shown that inhibition decreases with increasing ozone dose with a faster decrease in the presence of *t*BuOH. Photosensitizing properties of DOM decrease along with a decrease in light-absorption. Differences between changes in spectroscopic properties after O_3 and ClO_2 treatment allow conclusions about the reactivity of DOM with these oxidants. However, photochemical experiments with ClO_2 -treated DOM revealed that a byproduct, most likely chlorite, is a potent photosensitizer masking the actual effect of DOM.

Results of this part show that inhibiting groups of DOM are easily oxidizable moieties. Furthermore, results are also important with regard to the environmental effects of oxidative

wastewater treatment, a technique that will be increasingly used in the future to minimize the micropollutant load of effluent wastewater.

To conclude, the present dissertation contributes to a better understanding of the photochemistry of natural waters by better characterizing and quantifying the dual role of DOM, namely as sensitizer and inhibitor of photochemical reactions.

Zusammenfassung

Gelöstes organisches Material (dissolved organic matter, DOM) ist ein heterogenes, schwer zu definierendes Stoffgemisch, das sich aus den Abbau- und Umwandlungsprodukten von Biomasse zusammensetzt. DOM ist allgegenwärtig in natürlichen Gewässern und kommt dort in unterschiedlicher Konzentration vor. Es besteht hauptsächlich aus Humin- und Fulvinsäuren und hat einen grossen Einfluss auf verschiedenste chemische Reaktionen in der Umwelt.

Die Chromophore des DOM, auch gefärbtes organisches Material (colored dissolved organic matter, CDOM) genannt, sind die wichtigsten lichtabsorbierenden Bestandteile natürlicher Gewässer und sind zum Beispiel für die gelb-bräunliche Farbe von vielen von Huminstoffen beeinflussten Seen und Flüssen verantwortlich. Die Absorption des DOM sorgt für eine Abschwächung der Lichtintensität in tieferen Wasserschichten. In den oberen Bereichen der Gewässer bilden sich jedoch unter der Beteiligung von DOM zahlreiche kurzlebige reaktive Spezies, wie zum Beispiel angeregte Triplettzustände des DOM ($^3\text{DOM}^*$), Singulett-Sauerstoff ($^1\text{O}_2$) und das Hydroxyl-Radikal ($\cdot\text{OH}$), die alle für den indirekten photochemischen Abbau von Schadstoffen eine grosse Bedeutung haben. In vielen Fällen wirkt DOM daher als Photosensibilisator, also als Beschleuniger des photochemischen Abbaus von Schadstoffen. Trotzdem hatten Resultate einiger früherer Studien gezeigt, dass sich DOM nicht nur stimulierend auf photochemische Reaktionen auswirkt, sondern den Abbau bestimmter Schadstoffe auch hemmen kann. DOM hat also sowohl einen beschleunigenden als auch einen abbremsenden Effekt, der über die eigentliche Lichtabsorption und seine Funktion als Radikalfänger und Quencher angeregter Zustände hinausgeht.

Ziel dieser Arbeit war es, den hemmenden Effekt von DOM auf die photochemische Schadstoffoxidation genauer zu charakterisieren und zu quantifizieren. Da die bisherigen

Untersuchungen andeuteten, dass vor allem triplett-induzierte Schadstoffoxidation vom Phänomen der Hemmung betroffen zu sein scheinen, wurde die Arbeit mit dieser Art von Oxidationssystemen begonnen. Die dazu ausgewählte experimentelle Methodik bestand grösstenteils aus stationären Bestrahlungsversuchen, die unter definierten Laborbedingungen mit einem Karussellphotoreaktor, der mit einer Mitteldruckquecksilberlampe bestückt war, durchgeführt wurden. Die in Quarzglasröhrchen bestrahlten gepufferten wässrigen Lösungen enthielten jeweils verschiedene Typen von DOM-Extrakten oder DOM natürlicher Gewässer (beides zumeist in Konzentrationen zwischen $1 - 5 \text{ mg C L}^{-1}$), sowie Modellphotosensibilisatoren ($10 - 200 \mu\text{M}$) oder Modellhemmstoffe ($1 - 750 \mu\text{M}$). Letztere waren im Bereich der Umweltphotochemie noch unbekannt und wurden deshalb im Rahmen dieser Arbeit genauer untersucht. Als Zielsubstanzen des photochemischen Abbaus dienten verschiedene organische Schadstoffe in niedriger mikromolarer Konzentration, die entweder in der Vergangenheit bereits in Oberflächengewässern nachgewiesen werden konnten und daher Umweltrelevanz besitzen oder Modellschadstoffe, deren Verhalten Rückschlüsse auf eine ganze Schadstoffklasse zulässt. Der relative Abbau der Konzentration der Zielsubstanzen während der Bestrahlungsversuche wurde mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (high performance liquid chromatography, HPLC) gemessen und anschliessend kinetisch ausgewertet.

Im ersten Teil dieser Arbeit (Chapter 1) ging es zunächst darum, die hemmenden Eigenschaften verschiedener DOM auf die Triplet-induzierte Oxidation verschiedener Schadstoffe zu vergleichen, das bereits vorliegende einfache kinetische Modell zu überprüfen und gegebenenfalls anzupassen, sowie ein alternatives Oxidationssystem zu untersuchen. Als Modellphotosensibilisatoren wurden die aromatischen Ketone 2-Acetonaphthon (2AN) sowie Benzophenon-4-carboxylat (CBBP) ausgewählt, da ihre angeregten Triplets ein unterschiedlich hohes Reduktionspotential besitzen, das den Bereich von $^3\text{DOM}^*$ abdeckt. Drei verschiedene

Standard-DOM der IHSS (International Humic Substances Society), Suwannee River Fulvinsäure (SRFA), nordische aquatische Fulvinsäure (NAFA), Pony Lake Fulvinsäure (PLFA), sowie DOM eines Seewassers dienten als Hemmstoffe. Als Zielsubstanzen wurden Stoffe ausgewählt, die in einer vorangegangenen Untersuchung eine starke Hemmung ihrer Oxidation gezeigt hatten, nämlich Sulfamethoxazol (SMX), Trimethoprim (TRI) und *N,N*-Dimethylanilin (DMA), sowie mit 4-Methylphenol (4MP) eine Zielsubstanz, die vormals keinen Hemmeffekt aufwies. Als alternatives Oxidationssystem wurden $\cdot\text{OH}$ -induzierte Oxidationsprozesse untersucht, da dieses oxidationsstarke Radikal nicht nur in der Natur, sondern auch in technischen Systemen zur Wasserbehandlung eine wichtige Rolle spielt. Mit $\cdot\text{OH}$ wurde ein Screening mittels Kompetitionskinetik mit *para*-Chlorbenzoesäure (*p*CBA) als Referenz, fünfzehn verschiedenen Zielsubstanzen und SRFA als Hemmstoff durchgeführt. Allerdings konnte kein hemmender Effekt von SRFA auf die $\cdot\text{OH}$ -induzierte Schadstoffoxidation gefunden werden.

Für die Triplett-induzierte Oxidation zeigten sich grosse Unterschiede zwischen den verschiedenen DOM-Typen, wobei DOM terrestrischer Herkunft ein effektiverer Hemmstoff war, als DOM aquatischer Herkunft. Während die Hemmung bei den beiden verwendeten Sensibilisatoren nur geringfügige Unterschiede erkennen liess, zeigte sich, dass das Ausmass der Hemmung eher vom jeweiligen Schadstoff bestimmt wird.

Die Fragestellung des zweiten Teils der Arbeit (Chapter 3) war, ob sich der hemmende Effekt von DOM auch mit Modellsubstanzen nachbilden lässt. Dies würde zum einen zu einem besseren mechanistischen Verständnis der Hemmungseffekte führen, zum anderen liesse es Rückschlüsse darauf zu, welche funktionellen Gruppen innerhalb des DOM für die Effekte verantwortlich sein könnten. Allerdings waren bisher keine geeigneten Modellsubstanzen für den zu untersuchenden Zusammenhang bekannt. Aufgrund der Ergebnisse des ersten Teils der Arbeit erschienen jedoch phenolische Antioxidantien als geeignete und realitätsnahe Kandidaten. Der in seiner Hemmung

effektivere terrestrische DOM enthält nämlich einen höheren Anteil an phenolischen Gruppen als aquatischer DOM, zudem besitzen viele Phenole eine antioxidative Wirkung. Es wurden insgesamt dreizehn verschiedene phenolische Antioxidantien auf ihre Hemmeffektivität der 2AN-sensibilisierten Oxidation von vier Anilinen, vier Sulfonamiden, sowie zwei ihrer Metaboliten untersucht. Alle getesteten Phenole erwiesen sich als gute Antioxidantien. Zudem konnte das bisher verwendete kinetische Modell von DOM auf Phenole übertragen werden. Die als Kontrollsubstanzen verwendeten Anisole (Anisol und 4-Methylanisol) übten keinen Hemmungseffekt aus. Innerhalb der Aniline konnte gezeigt werden, dass die Effektivität der Hemmung mit dem Reduktionspotential des jeweiligen Anilin-Radikalkations zunimmt. Dies bestätigte die Hypothese, dass diese Oxidationszwischenprodukte sich durch die Anwesenheit antioxidativ wirkender Substanzen wieder in ihre Ausgangssubstanzen zurückbilden können. In DOM-sensibilisierten photochemischen Oxidationsreaktionen zeigte Phenol (unsubstituiert) ebenfalls antioxidative Wirkung. Die Hemmung war bei DOM, der bereits höhere natürliche Phenolkonzentrationen besitzt, weniger ausgeprägt, als bei solchem mit niedrigen Phenolgehalten. Die Ergebnisse dieses Teils der Arbeit liefern fundierte experimentelle Indizien dafür, dass natürliche phenolische Antioxidantien wichtige hemmende Substanzen bei photochemisch-induzierten Schadstofftransformationen durch DOM sind.

Die grundsätzliche Idee im dritten Teil der Arbeit (Chapter 4) bestand darin, DOM mittels der Oxidantien Ozon (O_3), in An- und Abwesenheit des $\cdot OH$ -Radikalfängers *tert*-Butanol (tBuOH) und Chlordioxid (ClO_2) vorzubehandeln, und so die Auswirkungen auf die Hemmung zu untersuchen. Da O_3 und ClO_2 auch die Lichtabsorption des DOM verringern, indem sie Chromophore zerstören, wurden neben der Hemmeffektivität des DOM sowohl die Veränderung der spektroskopischen Eigenschaften als auch dessen photosensibilisierenden Attribute untersucht. In diesem Teil wurden die Huminsäure- (SRHA) und Fulvinsäure- (SRFA) Extrakte

des Suwannee River sowie PLFA als DOM verwendet. Zielsubstanzen waren SMX, das bereits in den ersten beiden Teilen als Substanz verwendet wurde, deren Oxidation durch Hemmung beeinflusst wird, sowie 2,4,6-trimethylphenol (TMP). TMP ist eine Substanz, welche häufig für Studien zur photochemischen Reaktivität natürlicher Gewässer verwendet und deren Abbau nicht von Hemmung durch DOM beeinflusst wird. CBBP diente als Modellsensibilisator. Es konnte gezeigt werden, dass die Hemmung mit zunehmender Ozonbehandlung nachlässt, wobei der Rückgang in Anwesenheit von tBuOH etwas schneller ausfiel. Die photosensibilisierenden Eigenschaften des DOM verringern sich analog zur Lichtabsorption.

Die Veränderung der spektroskopischen Eigenschaften durch die Oxidation des DOM mit O₃ und ClO₂ ist unterschiedlich, was Rückschlüsse auf die unterschiedliche Reaktivität der beiden Oxidantien zulässt. Photochemische Versuche mit ClO₂ behandeltem DOM ergaben, dass ein Nebenprodukt der Oxidation, wahrscheinlich Chlorit einen photosensibilisierenden Effekt aufweist, der die Veränderungen der Eigenschaften des DOM überlagert.

Die Resultate dieses Teils der Arbeit zeigen, dass es sich bei den hemmenden Gruppen innerhalb des DOMs um leicht oxidierbare Verbindungen, wie z.B. aktivierte Aromaten handelt. Es konnten einige Kenntnisse über die molekulare Strukturen des DOM gewonnen werden, die seine photochemische Reaktivität bestimmen. Ausserdem sind diese Resultate wichtig im Hinblick auf die Auswirkungen der in Zukunft geplanten Behandlung von Abwasser mit Oxidantien zur Eliminierung von Mikroschadstoffen aus die Eigenschaften des DOM.

Insgesamt trägt die Studie wesentlich zum verbesserten Verständnis der Photochemie natürlicher Gewässer bei, indem sie die doppelte Rolle von DOM, sowohl als Photosensibilisator als auch als Hemmer photochemischer Schadstoffoxidation erfasst, charakterisiert und quantifiziert haben.