



Doctoral Thesis

## Organic matter as source of and sink for photoproducted reactive intermediates

**Author(s):**

Appiani, Elena

**Publication Date:**

2014

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010419297> →

**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. 22385

Organic matter as source of and sink for  
photoproducted reactive intermediates

A thesis submitted to attain the degree of  
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

Presented by

ELENA APPIANI

MS, Università degli studi di Milano

Born on 26.01.1986

Citizen of Italy

Accepted on recommendation of

Prof. Dr. Kristopher McNeill, examiner

Prof. Dr. Tamar Kohn, co-examiner

Dr. Silvio Canonica, co-examiner

2014

## Summary

Natural organic matter (NOM) is an unknown mixture of organic molecules with varying size and composition, which associate to form supramolecular assemblies through hydrophobic interactions and hydrogen bonding.<sup>1</sup> NOM is ubiquitous in the aquatic environment and is known to be involved in numerous environmental processes (e.g., carbon cycling<sup>2</sup> and pollutant fate<sup>3,4</sup>). One important aspect of NOM relates to its photochemistry in sunlit surface waters.<sup>5</sup> In natural waters, NOM can act as a substrate for direct photoreactions, but also as a sensitizer for the formation of photochemically produced reactive intermediates (PPRI) and quencher of the PPRI. The central aim of this thesis was to gain insights into the structure and reactivity of NOM by studying its role as both a source of and sink for PPRI (e.g., singlet oxygen ( $^1\text{O}_2$ ) and hydroxyl radical ( $\text{HO}\cdot$ )). This thesis covers three aspects of the interaction of NOM and PPRI including the (1) development and characterization of probe molecules for the study of  $^1\text{O}_2$  distribution in NOM-containing aqueous solutions, (2) study of the relative importance of the particulate (POM) and the dissolved (DOM) fraction of NOM in the photochemical production of  $^1\text{O}_2$ , and (3) in-depth analysis of the use of  $\text{HO}\cdot$  quenching by DOM kinetics to assess the number average molecular weight of DOM.

In the first objective, a set of  $^1\text{O}_2$  probe molecules was developed in order to study the formation of  $^1\text{O}_2$  in natural systems. The first goal was to assess the reactivity of furfuryl alcohol (FFA), a well-behaved probe for measuring  $^1\text{O}_2$ , under environmentally relevant conditions and the second goal was to modify the FFA structure with various moieties that could partition into NOM assemblies. The kinetic mechanism of FFA reaction with  $^1\text{O}_2$  was shown to be weakly affected by pH, temperature and solvent (i.e.,  $\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{D}_2\text{O}$ ), suggesting that FFA was an ideal

candidate for environmentally relevant studies. In addition, the results suggest that slight modifications to the chemical structure of FFA may be useful to obtain (micro)environment-specific probe molecules. For example, by synthesizing FFA-analogues with varying hydrophobic moieties, partitioning of probe molecules to DOM was explored. Furthermore, modifications to FFA did not affect its reactivity with  $^1\text{O}_2$  and the different hydrophobicity of the probes tested was directly correlated with the concentration of  $^1\text{O}_2$  measured, re-confirming the microheterogeneous distribution of  $^1\text{O}_2$  in NOM containing solutions.

In order to study the relative importance between POM and DOM in the photochemical sensitization of  $^1\text{O}_2$ , the reactivity of two probe molecules (i.e., water-soluble and hydrophobic probes) were compared. These studies were essential to the investigation of the average concentration of  $^1\text{O}_2$  generated in a photoirradiated solution containing DOM or POM compared to the  $^1\text{O}_2$  concentration inside the NOM assembly. Photolysis studies were conducted for both solutions containing DOM, as well as either synthetic aggregates of DOM (herein referred to as POM) or natural sediment from a lake as the  $^1\text{O}_2$  sensitizers. The results of these studies indicate that POM is a photosensitizer for  $^1\text{O}_2$ , but its overall contribution to the  $^1\text{O}_2$ -mediated transformation is limited to reactions in the near proximity of POM.

Finally, the work in this thesis focused on establishing a correlation between the kinetics of  $\text{HO}\cdot$  quenching by DOM and the molecular weight or size of DOM. This indirect approach was novel in that it was based on the low selectivity of  $\text{HO}\cdot$  and the consequent assumption of  $\text{HO}\cdot$  reacting at the same rate with nearly all organic molecules. The molecular weights obtained with this indirect method were lower than literature molecular weights values estimated by conventional analytical techniques. While this study of  $\text{HO}\cdot$  quenching by DOM does not allow for an

accurate determination of the molecular weight of DOM, the presented approach led instead to new insights into the reactivity and structural properties of DOM.

Overall, the research presented in this thesis contributes to a better understanding of NOM and PPRI interactions and has improved our understanding of the reactivity and structure of NOM.

1. Sutton, R.; Sposito, G., Molecular structure in soil humic substances: The new view. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, (23), 9009-9015.
2. Miller, W. L.; Zepp, R. G., Photochemical production of dissolved inorganic carbon from terrestrial organic matter: Significance to the oceanic organic carbon cycle. *Res. Lett.* **1995**, *22*, (4), 417-420.
3. Aeschbacher, M.; Brunner, S. H.; Schwarzenbach, R. P.; Sander, M., Assessing the effect of humic acid redox state on organic pollutant sorption by combined electrochemical reduction and sorption experiments. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, (7), 3882-3890.
4. Canonica, S.; Jans, U.; Stemmler, K.; Hoigne, J., Transformation kinetics of phenols in water: photosensitization by dissolved natural organic material and aromatic ketones. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, (7), 1822-1831.
5. Zafiriou, O. C.; Jousset-Dubien, J.; Zepp, R. G.; Zika, R. G., Photochemistry of natural waters. *Environ. Sci. Technol.* **1984**, *18*, (12), 358A-371A.

## Sommario

Il materiale organico naturale (NOM) è una combinazione di molecole organiche indefinite di diversa dimensione e composizione, associate fra loro attraverso legami ad idrogeno e interazioni idrofobiche a formare una struttura supramolecolare.<sup>1</sup> NOM è presente negli ambienti acquatici ed è noto per essere coinvolto in numerosi processi ambientali (per esempio nel ciclo del carbonio<sup>2</sup> e nella trasformazione di inquinanti<sup>3,4</sup>). Un aspetto importante del NOM è la sua partecipazione nella fotochimica delle acque superficiali irraggiate dal sole.<sup>5</sup> Nelle acque naturali, NOM si può comportare come substrato per fotoreazioni dirette, ma anche come sensibilizzatore per la formazione di intermedi reattivi prodotti fotochimicamente (PPRI) e come quencher di PPRI. Lo scopo principale di questa tesi è di acquisire maggiori informazioni sulla struttura e la reattività del NOM, studiando il suo ruolo di fonte e quencher di PPRI (ad esempio ossigeno singoletto ( $^1\text{O}_2$ ) e radicale ossidrilico ( $\text{HO}\cdot$ )). Questa tesi copre tre aspetti dell'interazione di NOM e PPRI che includono (1) lo sviluppo e la caratterizzazione di molecole sonda per lo studio della distribuzione dell' $^1\text{O}_2$  in soluzioni acquose contenenti NOM, (2) lo studio dell'importanza relativa del particolato (POM) e della frazione dissolta (DOM) di NOM nella produzione di  $^1\text{O}_2$ , e (3) un'analisi approfondita dell'uso del quenching del  $\text{HO}\cdot$  tramite cinetiche del DOM per stabilire il peso molecolare medio del DOM.

Nella prima parte è stato sviluppato un set di molecole sonda per studiare la formazione di  $^1\text{O}_2$  nei sistemi naturali. Il primo obiettivo era di stabilire la reattività dell'alcool furfurilico (FFA), una molecola che presenta ottime caratteristiche come sonda per  $^1\text{O}_2$ , in condizioni ambientali, mentre il secondo obiettivo era di modificare la struttura del FFA con vari sostituenti che potessero partizionarsi negli aggregati del NOM.

Il meccanismo cinetico della reazione del FFA con  $^1\text{O}_2$  è debolmente dipendente da pH, temperatura e solvente (i.e.,  $\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{D}_2\text{O}$ ), suggerendo che il FFA è un candidato ideale per studi di interesse ambientale. Inoltre il risultato suggerisce che piccole modifiche alla struttura chimica del FFA potrebbero essere utili per ottenere molecole sonda specifiche per il (micro)ambiente circostante.

Ad esempio, è stata studiata la diversa partizione delle sonde molecolari nel DOM sintetizzando analoghi al FFA con frammenti di diversa idrofobicità. È stato osservato che le modifiche al FFA non ne alterano la reattività con  $^1\text{O}_2$  e la diversa idrofobicità delle molecole sonda è stata correlata con la concentrazione dell' $^1\text{O}_2$ , riconfermando la distribuzione microeterogenea del  $^1\text{O}_2$  nelle soluzioni contenenti NOM.

La reattività di due molecole sonda (i.e., solubili in acqua e idrofobiche) è stata paragonata per studiare l'importanza relativa di POM e DOM nella fotoproduzione di  $^1\text{O}_2$ . Questo approccio è stato essenziale per studiare la concentrazione media di  $^1\text{O}_2$  generata per irraggiamento di una soluzione contenente DOM e POM e paragonarla alla concentrazione di  $^1\text{O}_2$  all'interno degli aggregati di NOM. Studi di fotolisi sono stati effettuati utilizzando come sensibilizzatore di  $^1\text{O}_2$  sia soluzioni contenenti DOM, sia sospensioni di aggregati sintetici di DOM (chiamati in questo caso POM) o sedimenti naturali di un lago. I risultati di questi studi indicano che il POM è un fotosensibilizzatore per  $^1\text{O}_2$ , ma il suo contributo per le trasformazioni mediate da  $^1\text{O}_2$  è limitato alle reazioni che avvengono in prossimità del POM.

Infine, in questa tesi è stata studiata la correlazione tra la cinetica del quenching del  $\text{HO}\cdot$  da parte del DOM e il peso molecolare o dimensione del DOM. Questo approccio indiretto è originale, dato che è basato sulla bassa selettività del

HO• e sulla supposizione che il HO• reagisca alla stessa velocità con tutte le molecole organiche. I pesi molecolari ottenuti con questo nuovo metodo indiretto sono più bassi dei pesi molecolari riportati in letteratura, ottenuti da tecniche analitiche standard. Malgrado questo studio non permetta un'accurata determinazione del peso molecolare del DOM, offre nuove prospettive sulle proprietà strutturali e sulla reattività del DOM.

In generale la ricerca presentata in questa tesi contribuisce a una migliore comprensione delle interazioni di NOM con i PPRI e ha migliorato la nostra comprensione della reattività e della struttura del NOM.

1. Sutton, R.; Sposito, G., Molecular structure in soil humic substances: The new view. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, (23), 9009-9015.
2. Miller, W. L.; Zepp, R. G., Photochemical production of dissolved inorganic carbon from terrestrial organic matter: Significance to the oceanic organic carbon cycle. *Res. Lett.* **1995**, *22*, (4), 417-420.
3. Aeschbacher, M.; Brunner, S. H.; Schwarzenbach, R. P.; Sander, M., Assessing the effect of humic acid redox state on organic pollutant sorption by combined electrochemical reduction and sorption experiments. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, (7), 3882-3890.
4. Canonica, S.; Jans, U.; Stemmler, K.; Hoigne, J., Transformation kinetics of phenols in water: photosensitization by dissolved natural organic material and aromatic ketones. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, (7), 1822-1831.
5. Zafiriou, O. C.; Jousset-Dubien, J.; Zepp, R. G.; Zika, R. G., Photochemistry of natural waters. *Environ. Sci. Technol.* **1984**, *18*, (12), 358A-371A.