

NAŚWIETLANIE KWASÓW HUMUSOWYCH PROMIENIOWANIEM UV

M. Lipski

Zakład Radio- i Fotochemii, Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej,
Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska
e-mail: mlipski@sol.put.poznan.pl

Streszczenie. Kwasy humusowe to najbardziej złożone, ciemno zabarwione, paramagnetyczne, mające cechy słabych kwasów, biopolimeryczne polielektrolity wszechobecne w ekosystemach glebowych i wodnych. Kwasy humusowe – allomelaniny glebowe, najważniejsze składniki materii organicznej na Ziemi, posiadają unikatowe własności fizyko-chemiczne i spektroskopowe. W iniejszej pracy przedstawiono wyniki badań degradacji kwasów humusowych pod wpływem promieniowania UV. Przewiduje się, że fotoreakcje tego typu mogą mieć istotne znaczenie ekologiczne.

Słowa kluczowe: kwasy humusowe, fotodegradacja, aspekty ekologiczne.

WSTĘP

Kwasy humusowe (HA) to wielkocząsteczkowe, najbardziej złożone [9] ciemno zabarwione biopolimery o niezwykłych właściwościach, powszechnie spotykane w ekosystemach glebowych i wodnych. Posiadają one unikatowe w stosunku do innych biopolimerów cechy fizyczne, chemiczne i biologiczne:

1. Cechy fizyczne:

- a) absorbują silnie promieniowanie elektromagnetyczne γ , X, UV, VIS i IR [1,8,11]
- b) wykazują paramagnetyzm trwały ("ciemny" sygnał EPR) oraz przejściowy (fotoindukowany sygnał EPR) [3,5,6]

2. Cechy chemiczne:

- a) makrocząsteczki HA zawierają skondensowane π -elektronowe układy węglowe i heterocykliczne oraz łańcuchy alifatyczne z jonogennymi grupami COOH, OH, NH₂, NH, co nadaje im cechy słabych anionowych polielektrolitów [10]
- b) "gąbczasta" struktura oraz w/w grupy funkcyjne determinują ich dużą pojemność sorpcyjną i zdolności kompleksotwórcze [2,12]
- c) obecność ugrupowań typu chinon-hydrochinon zapewnia odwracalne właściwości oksydoredukcyjne.

3. Cechy biologiczne: HA cechuje najwyższa ze znanych biopolimerów odporność względem mikroorganizmów, a niekiedy nawet działanie bakterio- i fungistatyczne. Mikroflora i mikrofauna bytująca w glebach bogatych w HA jest odporna na działanie promieniowania jonizującego i UV [10].

HA są rozmieszczone w zewnętrznych warstwach ekosystemów - w glebach i wodach powierzchniowych. Taka ich dystrybucja oraz silne własności absorpcyjne stanowią, iż HA są bardzo efektywną "tarczą" względem promieniowań jonizujących i niejonizujących, z czego wynikają doniosłe skutki biologiczne i ekologiczne.

Nie ulega wątpliwości, że problem antropogenicznego zagrożenia biosfery promieniowaniem UV stał się w ostatnich latach niezwykle istotny. Postępujące niszczenie stratosferycznej warstwy ozonowej i towarzyszący temu wzrost natężenia promieniowania UV w troposferze implikują pytanie, czy efektywna absorpcja UV wraz z paramagnetyzmem, tj. niesparowanymi spinami w cząsteczkach HA, nie mogą przyspieszać fotoutleniania tych biopolimerów? Takie destrukcyjne procesy mogłyby zaburzać delikatną równowagę dynamiczną bio- i geodermy.

W poszukiwaniu odpowiedzi na to pytanie przeprowadzono doświadczenia ukazujące wpływ promieniowania UV-Vis na procesy fotodegradacji HA.

MATERIAŁY I METODY

Przeprowadzono doświadczenia z wpływem promieniowania UV-Vis na procesy fotodegradacji HA. Kwasy humusowe oddziałując z promieniowaniem UV generują stany elektronowo wzbudzone i dlatego najbardziej adekwatnymi technikami badania mechanizmów tych procesów są metody spektroskopii molekularnej. W badaniach oddziaływań HA z promieniowaniem UV zastosowano HA „Serva” i „Fluka” (0,1 – 0,4g/dm³) w zasadowych roztworach węgla sodowego (0,006 – 0,1 M Na₂CO₃, POCh Gliwice, puriss).

Użyto źródeł promieniowania UV w zakresie A, B i C o charakterystykach przedstawionych w Tab.1.

Aby uzyskać informacje o kinetyce, energetyce i mechanizmie zachodzących reakcji zastosowano następujące metody spektroskopowe: pomiar widm absorpcyjnych UV-Vis (Specord UV-Vis, Zeiss), chemiluminescencję CL (Beckmann LS 100 C) oraz elektronowy rezonans paramagnetyczny EPR (Radiopan SE/X-2540 z rezonatorem mikrofal RCX 660).

Tabela 1. Źródła UV

Table 1. The sources of UV

| Zakres promieniowania | spektralny | Typ i charakterystyka źródła | Moc emitowana mW/cm ² |
|------------------------|------------|---|----------------------------------|
| UV-A + VIS: 320-800 nm | | lampa rtęciowa Hanau HBO 200 W | 510±10 |
| UV-B: 311-312 nm (90%) | | lampa rtęciowa z luminoforem Philips TL 100 W / 01 | 18,5 |
| UV-C: 254 nm (> 85 %) | | bezelektrodowa lampa Hg | 261,8 |

WYNIKI I DYSKUSJA

Spektroskopia absorpcyjna UV-VIS

Napromieniowanie suchych próbek kwasów humusowych w ciągu 6 dni nie powoduje mierzalnych zmian absorbancji, co potwierdza znaną odporność suchych HA na degradację pod wpływem promieniowania w wyżej wymienionych zakresach spektralnych. Natomiast w roztworach zasadowych natlenianych lub napowietrzanych rejestruje się, wszystkimi stosowanymi metodami, postępującą degradację HA. Jej miarą może być względna szybkość fotodegradacji:

$$W = (dA/Ao)_\lambda 1/\tau_{ir}$$

dla $\lambda = 250$ nm (obszar absorpcji polifenoli i aromatycznych hydroksykwasów), $(dA/Ao)_\lambda$ – względna zmiana absorbancji, τ_{ir} - czas naświetlania.

Do określania stopnia fotodegradacji za pomocą spektrofotometrii UV-Vis zastosowano umowne współczynniki zmiany barwy Q_{ij} [8] zdefiniowane jako

ilorazy absorbancji przy odpowiednich, określonych długościach fal:
 $Q_{4/6} = A_{400}/A_{600}$, $Q_{2.7/6.0} = A_{270}/A_{600}$, $Q_{2.7/4.0} = A_{270}/A_{400}$

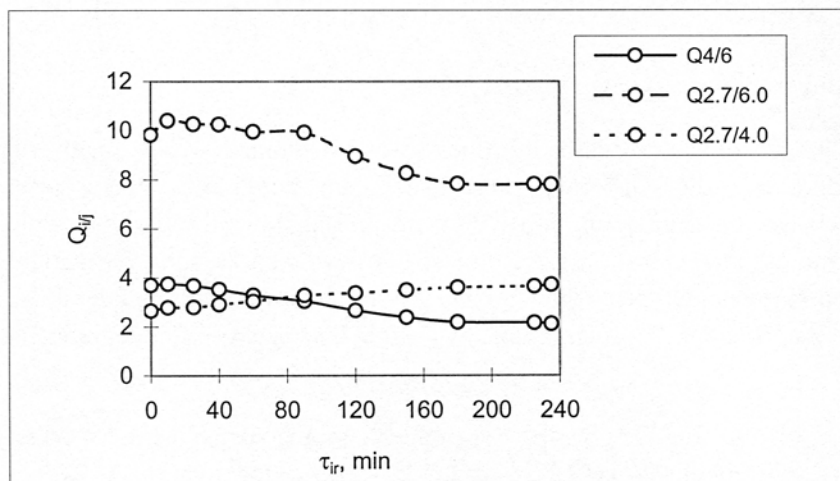
gdzie: A – absorbancja przy określonej długości fali.

Wartości współczynników zmiany barwy określają stopień kondensacji struktur aromatycznych w jądrze HA, koncentrację chromoforów i auksochromów, są skorelowane z masą cząsteczkową danej frakcji HA oraz stężeniem wewnętrznych wolnych rodników. Zmiany Q_{ij} w funkcji czasu naświetlania τ_{ir} UV-C (254 nm) przedstawia Rys. 1. Uzyskane wyniki wskazują na degradację fragmentów biopolimeru HA o wysokim stopniu kondensacji do prostszych podjednostek o niższej masie cząsteczkowej. Otrzymane dane zestawiono w Tab. 2.

Tabela. 2. Uzyskane wartości W oraz $Q_{4/6}$

Table. 2. The obtained values of W and $Q_{4/6}$

| Rodzaj HA | Zakres promieniowania | W | $Q_{4/6}$ początkowe/ $Q_{4/6}$ po τ_{ir} |
|-----------|-----------------------|---------------------------------|---|
| HA Serva | 320-800 nm | $0,34 \text{ h}^{-1}$ | 2,66/3,0; τ_{ir} 90min |
| HA Fluka | UV-B | $3,21 * 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ | 5,0/7,5; τ_{ir} 128 h |
| HA Serva | UV-C | $0,34 \text{ h}^{-1}$ | 2,66/3,0; τ_{ir} 90min |



Rys. 1. Wartości współczynników zmiany barwy w funkcji czasu naświetlania τ_{ir} UV-C (254 nm).

Fig. 1. Changes of the colour coefficients in the function of irradiation time τ_{ir} UV-C (254 nm).

Chemiluminescencja oraz spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego EPR

Cenną metodą monitorowania szybkości i energetyki procesu degradacji HA okazała się chemiluminescencja emitowana w zakresie spektralnym 380-750 nm. Z przeprowadzonych pomiarów oraz z przeglądu literatury [4, 7, 8] wynika, że widma chemiluminescencji HA, wykazujące maksima w obszarze 470-530 nm oraz 630-710 nm sugerują udział elektronowo wzbudzonych związków karbonylowych $^{1-3}\text{CO}^*$ oraz $^1\text{O}_2^*$ lub dimoli w rodnikowych, egzoergicznym reakcjach chemii-wzbudzenia i emisji.

Podczas naświetlania HA promieniowaniem UV wzrasta 4 do 6 razy amplituda sygnału EPR „ciemnego” i fotoindukowanego światłem widzialnym, a wartości współczynnika rozszczepienia giromagnetycznego g i szerokość widma nie zmieniają się istotnie. Po długich czasach napromieniowania zasadowych roztworów HA wartość amplitudy silnie maleje aż do zaniku sygnału EPR, co potwierdza fotodegradację HA do prostszych podjednostek, nie zawierających wewnętrznych wolnych rodników.

WNIOSKI

Z przeprowadzonych badań wynikają wnioski: promieniowanie UV oddziałujące z HA prawdopodobnie inicjuje następujące reakcje fotochemiczne [1, 3, 4, 6-8]:

- powolnej fotodegradacji kwasów humusowych do niskocząsteczkowych produktów
- tworzenia aktywnych produktów fotodegradacji: O_2^- , OH^- , RO_2^- , H_2O_2 i O_2^* : $^1\Delta_g$, $^1\Sigma_g^+$

Obserwowane procesy degradacji mogą mieć istotne znaczenie biologiczne i ekologiczne [8, 10]. Najważniejsze z nich to:

1. Możliwy wzrost albedo gleby i wód powierzchniowych, co skutkuje lokalnymi zmianami klimatycznymi
2. Wzrost produkcji dwutlenku węgla w wyniku procesów dekarboksylacji HA
3. Zmiany właściwości oksydoredukcyjnych, hydrofobowych i kompleksotwórczych HA gleb i wód.

Badanie fotoreakcji tak skomplikowanych wielocząsteczkowych biopolimerów, jak HA, napotyka na poważne trudności zarówno metodyczne, jak i interpretacyjne. Aby uzyskać pełniejsze wyniki i wnioski, należy przeprowadzić dalsze pomiary oddziaływań UV na HA, także z wykorzystaniem układów modelowych. Należy podkreślić, iż badania tego typu mają istotne znaczenie ekologiczne.

PIŚMIENNICTWO

1. **Auger J.P., Richard C.:** Reactive species produced on irradiation at 365nm of aqueous solutions of humic acids. *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, 93, 193-198, 1996.
2. **Fukushima M., Nakayasu K., Tanaka S., Nakamura H.:** Chromium(III) binding abilities of humic acids. *Anal. Chim. Acta*, 317, 195-206, 1995.
3. **Górski Z., Grobelny P., Sławiński J.:** The effect of UV radiation and ozone on humic substances. *Cur. Topics Biophys.*, 20, 128-133, 1996.
4. **Górski Z., Lipski M., Sławińska D., Sławiński J.:** UV-C induced photodegradation of humic acids, XVIIIth International Conference on Photochemistry, 3P37, Warszawa 1997.
5. **Kirmse R., Stach J.:** Spektroskopia EPR. Zastosowania w chemii. UJ Kraków, 1994.
6. **Lipski M., Manikowski H., Sławiński J.:** Changes in the EPR signal of UV-C-irradiated humic acids, Application of magnetic resonance in chemistry and related areas. Warszawa, C-10, 1997.
7. **Lipski M., Sławiński J., Manikowski H., Górski Z.:** Chemiluminescence and spectroscopic properties of oxidated humic acids. *Eur. J. Clin. Chem. Clin. Biochem.*, 9, A 87, 1997.
8. **Lipski M., Sławiński J., Zych D.:** Changes in the Luminescent Properties of Humic Acids Induced by UV-Radiation. *J. Fluoresc.*, 9, 133-138, 1999.
9. **Schulten R.:** The three-dimensional structure of humic substances and soil organic matter studied by computational analytical chemistry. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 351, 62-73, 1995.
10. **Senesi N., Miano T.M.:** Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health, Elsevier, Amsterdam, 1994.
11. **Sławińska D., Sławiński J. and Sarna T.:** The Effect of Light on the ESR spectra of Humic Acids. *Soil Sci.*, 26, 127-131, 1975.
12. **Warwick P., Hall, Read D.:** A comparative study employing three different models to investigate the complexation properties of humic and fulvic acids. *Radiochim. Acta*, 66/67, 133-140, 1994.

THE UV IRRADIATION OF HUMIC ACIDS

M. Lipski

Department of Radio- & Photochemistry, Institute of Chemistry & Technical Electrochemistry,
Faculty of Chemical Technology, Poznań University of Technology, Piotrowo 3, 60-965 Poznań
e-mail: mlipski@sol.put.poznan.pl

Summary. Humic acids are the most complex, dark, paramagnetic, weak-acid biopolymeric polyelectrolytes, ubiquitous in the soil and aquatic ecosystems. Humic acids - soil allomelanins, the most important component of the Earth's organic matter, reveal unique physico-chemical and spectroscopic properties. The effects of UV-C-irradiation on the degradation of humic acids have been investigated. These photoreactions are expected to play a vital role in the natural environment.

Key words: humic acids, photodegradation, ecological aspects.