

**„Циклон - Иновативно решение за една по-чиста среда“,  
договор за БФП № 13иф02-13 от 07.12.2022 год.**

**Изследване на пречистващата способност на циклонно завихрен воден слой на атмосферен въздух чрез улавяне на твърди частици от SiO<sub>2</sub>, абсорбирали на повърхността си замърсители от групата на полицикличните ароматни хидрокарбони (PAHs).**

## **I. Въведение**

Полицикличните ароматни хидрокарбони (PAHs) са клас химикали, които естествено се съдържат във въглищата, суровия петрол и др. Получават се и при изгарянето на органична материя като газ, дървесина, различни отпадъци, тютюн, горене на храни и др. Полицикличните ароматни хидрокарбони, генерирани от тези източници, могат да се свързват с други вещества или да се абсорбират върху повърхността на малки твърди частици, разпространени във атмосферния въздух.

Приготвянето на храна при висока температура, най-често при печене на месо и други органични храни също образуват PAHs. Изгарянето на фосилни горива, цигареният дим и всякаква друга органична материя предизвиква синтез на PAHs.

Тази група вещества са силно токсични за живите организми и представляват сериозен замърсител в природата.

Те попадат в организмите чрез дишането на атмосферен въздух, транспортирани чрез твърди частици с малки размери в диапазона от 0,1 до 200 микрометра.

Най-сериозен проблем представляват частиците с размери 0 – 2,5 микрометра, които успяват безпроблемно да преодолеят различните биологични бариери и транспортирайки на повърхността си PAHs, увеличават многократно съдържанието му в животинските организми.

В настоящето изследване са използвани транспортни частици от SiO<sub>2</sub> с размери от 10 – 50 nm, които се причисляват към най-опасната група частици.

Целта на проучването е да се установи дали такива частици абсорбират на повърхността си PAHs и дали същите могат да бъдат уловени в циклонно завихрен воден слой.

За провеждане на експеримента са използвани 10 стандартни вещества от групата на PAHs, произведени от фирма SUPELCO .

## **II. Материали и методи**

### **1. Материали**

#### **1.1. Разтворители:**

- 1.1.1. Methanol – MeOH (HPLC);
- 1.1.2. Hexan (HPLC), Water (HPLC);

#### **1.2. Реагенти:**

- 1.2.1. Aerosil 200 (10-50 nm) – Evonik;

- 1.2.2. Acenaphthene (HPLC) – Supelco;
- 1.2.3. Fluorene (HPLC) – Supelco;
- 1.2.4. Benzo[k]fluoranthene (HPLC) – Supelco;
- 1.2.5. Naphthalene (HPLC) – Supelco;
- 1.2.6. Pyrene (HPLC) – Supelco;
- 1.2.7. Anthracene (HPLC) – Supelco;
- 1.2.8. Phenanthrene (HPLC) – Supelco;
- 1.2.9. Dibenz [a,h]anthracene (HPLC) – Supelco;
- 1.2.10. Chrysene (HPLC) – Supelco;
- 1.2.11. Indeno[1,2,3,-cd]pyrene (HPLC) – Supelco.

**1.3. Използвана апаратура:** Biochrom Libra S22 UV/Vis Spectrophotometer, Опитна установка за циклонно завихряне на воден слой с вместимост 12 литра и работен обем на водния слой 3-5 литра (предоставена по проект ЦИКЛОН), Магнитна бъркалка, Vortex (миксер).

## 2. Методи:

### 2.1. Спектрален анализ за определяне спектралните ивици на поглъщане на стандартните вещества.

За определяне на спектралните ивици на поглъщане на стандартите, от всяко вещество е приготвен разтвор от 2 ml с разтворител MeOH и концентрация:  $c = 50 \mu\text{g/ml}$ .

Всяка отделна проба е сканирана с спектрофотометър UV/Vis Biochrom Libra S22 в диапазона от 190 nm до 1100 nm. Отчетени са откритите спектрални ивици за максимално поглъщане за всяко отделно вещество.

### 2.2. Спектрофотометричен анализ за определяне на калибрационни криви за всеки отделен стандарт.

За определяне на калибрационни криви за стандартните вещества *Acenaphthene*, *Fluorene*, *Benzo[k]fluoranthene*, *Naphthalene*, *Pyrene*, *Anthracene*, *Phenanthrene*, *Dibenz[a,h]anthracene*, *Chrysene*, *Indeno[1,2,3,-cd] pyrene* са приготвени разтвори за всяко едно от тях с концентрации, 20  $\mu\text{g/ml}$ , 10  $\mu\text{g/ml}$ , 5  $\mu\text{g/ml}$ , 2,5  $\mu\text{g/ml}$  и 1  $\mu\text{g/ml}$ . Получените калибрационни криви са използвани за количествено определяне на установените вещества във водния слой.

### 2.3. Разпръскване на наночастици, абсорбция на целеви вещества и улавяне на същите в циклонно завихрен воден слой.

Експериментите са проведени в опитна установка, предоставена по проект „Циклон“, представляваща цилиндричен резервоар за водния слой със закрепен към него завихрящ мотор. Принципът на завихряне на водния слой във вид на спирала е следния:

- Завихрящия мотор, посредством спираловидно витло засмуква атмосферен въздух и го придвижва в цилиндричния резервоар с работната вода.

- Благодарение на ъгъла на закрепване, въздушния поток е насочен да се движи по вътрешната повърхност на цилиндъра. По този начин, завихрения въздушен поток увеличава намиращата се в резервоара вода и я завихря в спираловиден циклонен вихър. Така се получава циклонно завихрен воден слой, обхващащ цялата вътрешна повърхност на цилиндъра.
- Твърдите частици, попаднали в засмукания атмосферен въздух са принудени да преминат през циклонно завихрения воден слой.
- Частиците, които имат добра омокряща способност, остават във водния слой, но частици със силно хидрофобни характеристики могат да напуснат водния слой и да попаднат отново в атмосферния въздух през изходния отвор на установката.
- Частиците от  $\text{SiO}_2$  са силно хидрофилни, което е основната характеристика за да бъдат избрани за провеждане на настоящия експеримент.

За разпръскване на частиците е приготвена суспензия от  $\text{SiO}_2$  и вода с концентрация на частиците 10%. Готовата суспензия е пулверизирана с ръчен спрей пулверизатор с обем на спусъка 1 ml (за 1 такт). Пулверизирането на суспензията се извършва заедно с пулверизирането на пробата в околния атмосферен въздух в обем от 10 ml за всеки отделен цикъл. За да се избегне замърсяването на водния слой със странични вещества е избран варианта с монодисперсия без награване за разлика от генериране на пушек.

За разпръскване на целевата субстанция са приготвени разтвори с MeOH от всеки отделен стандарт с концентрация 100  $\mu\text{g/ml}$ . Приготвени са по 50 ml разтвор от всеки отделен стандарт. Готовият разтвор е пулверизиран на пет отделни етапа на стартиране на опитната установка, като за всеки етап е пулверизиран по 10 ml от разтвора за работен период на мотора от 60 секунди. След приключване на етапа е взета проба от общия разтвор в обем от 100 ml, необходима за количествено определяне на наличието на абсорбираното вещество.

При стартиране на установката, моторът се задейства и след няколко секунди започва едновременно пулверизиране на суспензията и работния разтвор от стандарта в околното атмосферно пространство през предвидените за целта отвори на външния куб. До приключване на етапа ревизионният горен капак на установката е затворен.

След приключване на етапа, от водния слой се отделя аликвот от 100 ml през сервисния горен отвор на установката, след което работното количество на водния слой се възстановява с добавяне на нова порция от 100 ml чиста вода.

#### **2.4. Течно-течна екстракция на абсорбираното вещество.**

Отделеният от водния слой аликвот от 100 ml се поставя в делителна фуния с обем от 300 ml. Към водния слой се добавя 5 ml Hexan. Двете фази се смесват чрез енергично разклащане и се оставят в покой в продължение на 60 минути, до пълното им разделяне. Отделя се органичният слой и се поставя в бехерова чаша с обем от 50 ml. Чашата се нагрива до температура 80°C. След изпарението на органичния

разтворител (Hexan) в чашата се добавя 1 ml MeOH, след което се прехвърля във виалка за анализ, а с още 1 ml MeOH чашата се отмива отново и това количество се добавя към първата порция и обемът се възстановява до 2 ml с MeOH. Получения разтвор е готов за анализ.

## 2.5. Спектрофотометричен анализ на получените проби.

Анализът се извършва на Biochrom Libra S22 UV/Vis Spectrophotometer, като за всеки отделен стандарт се използва спектралната ивица с получен най-висок интензитет. В кювета от 2 ml се поставя пробата и се измерва срещу празна проба, съдържаща само MeOH. Количеството на измереното вещество се изчислява чрез предварително определените калибрационни криви за всяко отделно вещество.

### III. Резултати и обсъждане

#### 1. Спектрален анализ за определяне спектралните ивици на поглъщане на стандартните вещества.

Определени са спектралните ивици на поглъщане на стандартните вещества *Acenaphthene*, *Fluorene*, *Benzo[k]fluoranthene*, *Naphthalene*, *Pyrene*, *Anthracene*, *Phenanthrene*, *Dibenz [a,h]anthracene*, *Chrysene*, *Indeno[1,2,3,-cd] pyrene*.

Резултатите са представени в Таблица 1.

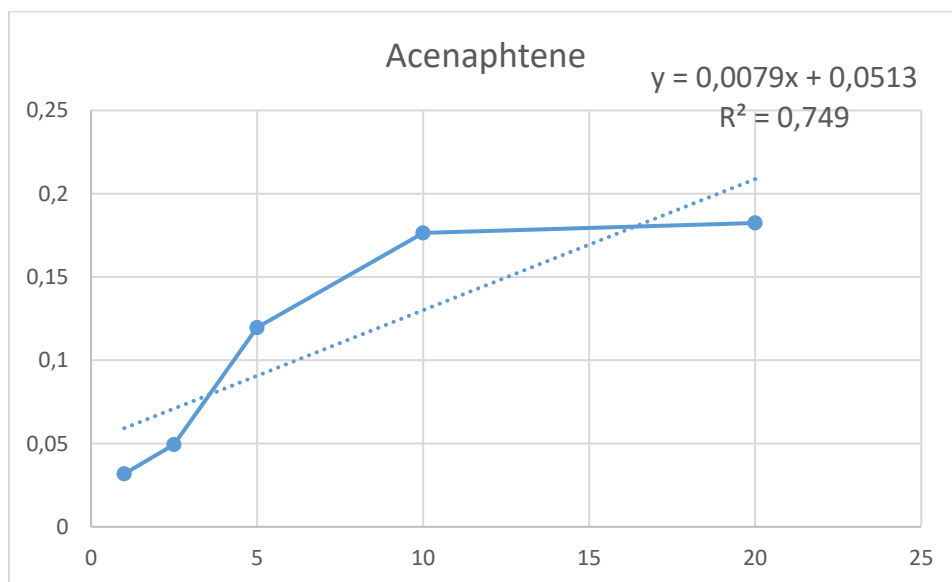
Таблица 1. Спектрални ивици на поглъщане на стандартните вещества

Таблиц а 2. №	Стандарт	Max absorption (MeOH) / $\lambda$ nm
1	Acenaphthene	233 nm, 286 nm
2	Fluorene	208 nm, 259 nm
3	Benzo[k]fluoranthene	240 nm, 308 nm, 400 nm
4	Naphthalene	221 nm, 275.5 nm, 286 nm, 311 nm
5	Pyrene	273 nm, 306 nm, 320 nm, 335 nm
6	Anthracene	218 nm, 252 nm, 295 nm, 310 nm, 324 nm, 345 nm, 357 nm, 376 nm
7	Phenanthrene	275 nm
8	Dibenz [a,h]anthracene	301 nm
9	Chrysene	222 nm, 258 nm, 268 nm, 295 nm, 353 nm
10	Indeno[1,2,3,-cd]pyrene	254 nm

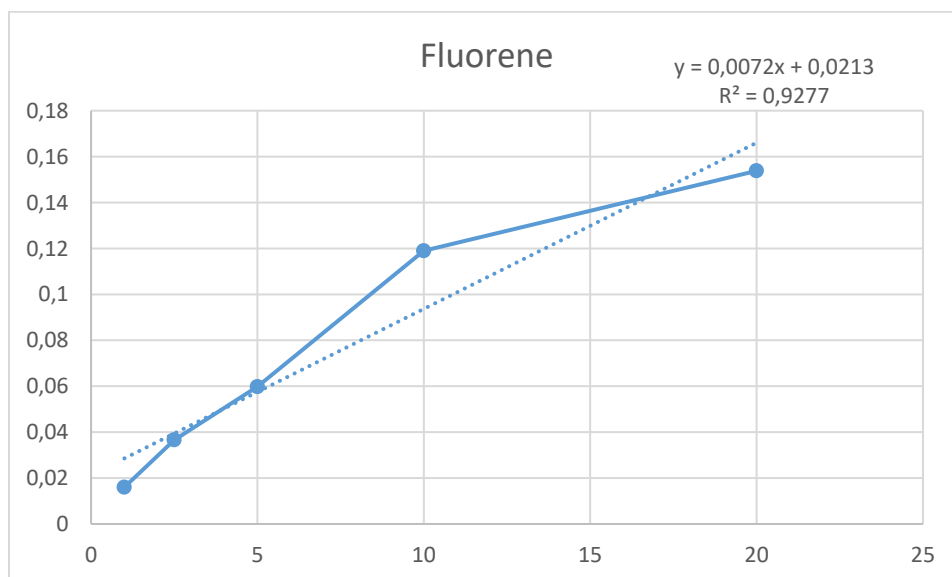
#### 2. Спектрофотометричен анализ за определяне на калибрационни криви за всеки отделен стандарт.

Определени са калибрационните криви на *Acenaphthene*, *Fluorene*, *Benzo[k]fluoranthene*, *Naphthalene*, *Pyrene*, *Anthracene*, *Phenanthrene*, *Dibenz[a,h]anthracene*, *Chrysene*, *Indeno [1,2,3,-cd] pyrene*.

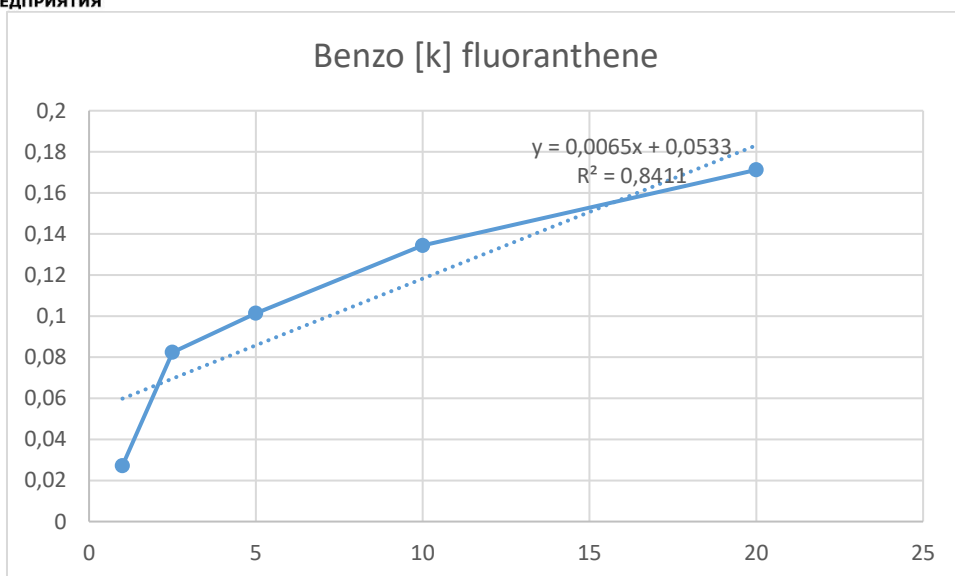
Получените калибрационни криви са представени на фигури 1 - 10:



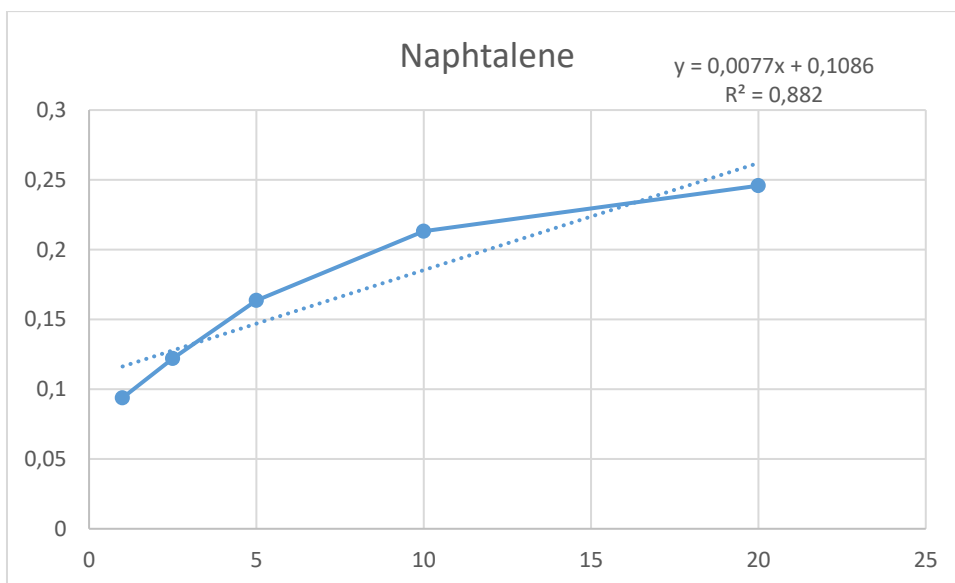
**Фигура 1** Калибрационна крива за *Acenaphthene*, определена чрез спектрална ивица при  $\lambda = 223 \text{ nm}$



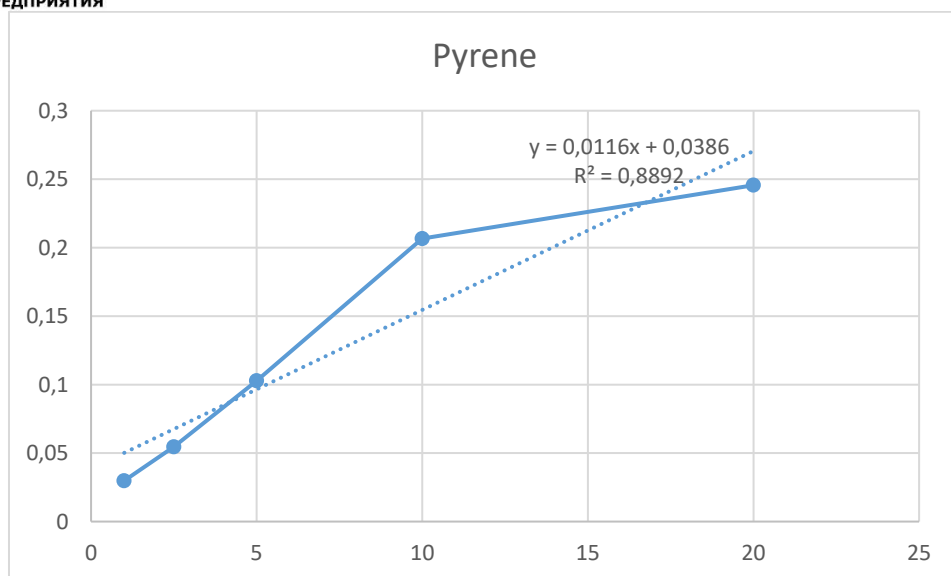
**Фигура 2** Калибрационна крива за *Fluorene*, определена чрез спектрална ивица при  $\lambda = 208 \text{ nm}$



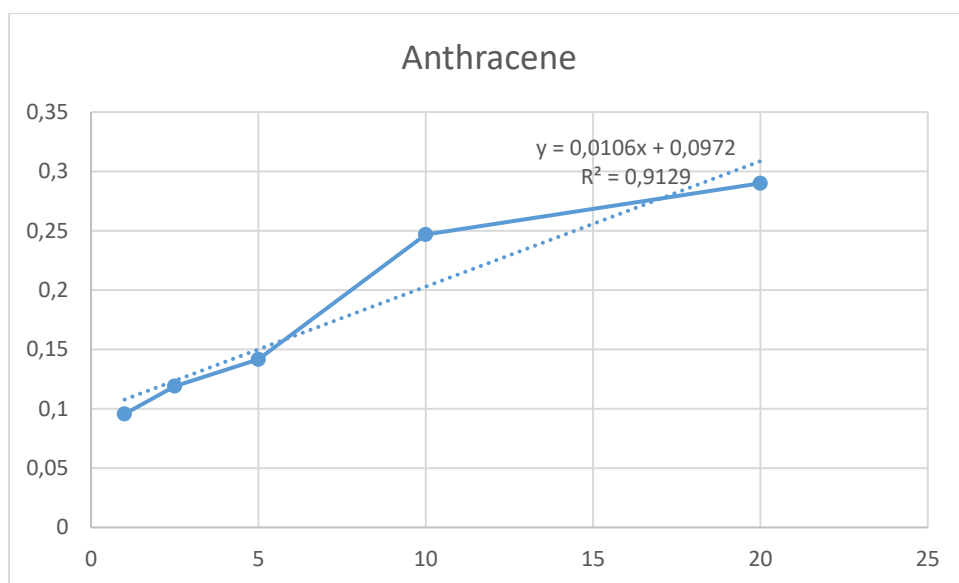
**Фигура 3** Калибрационна крива за *Benzo [k] fluoranthene*, определена чрез спектрална ивица при  $\lambda = 308 \text{ nm}$



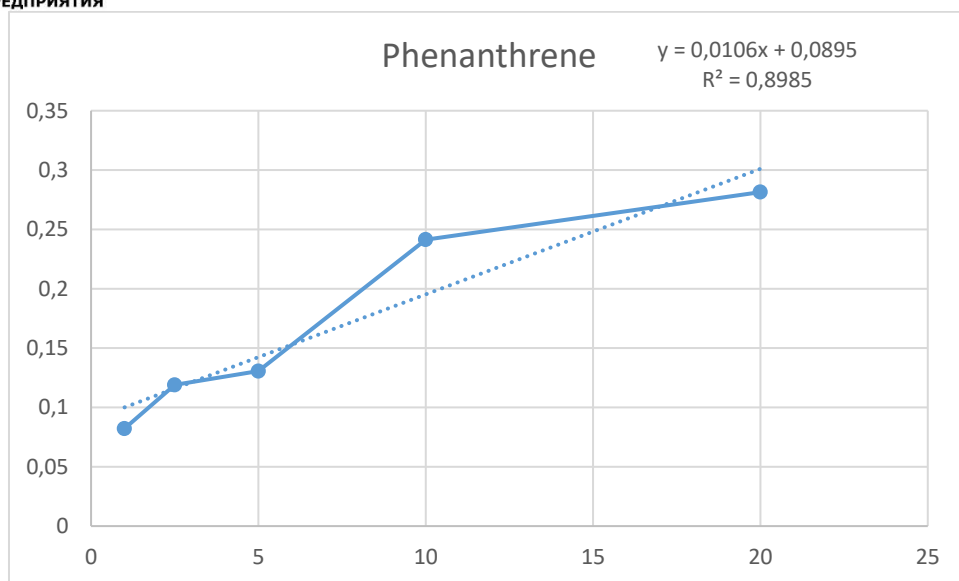
**Фигура 4** Калибрационна крива за *Naphtalene*, определена чрез спектрална ивица при  $\lambda = 221 \text{ nm}$



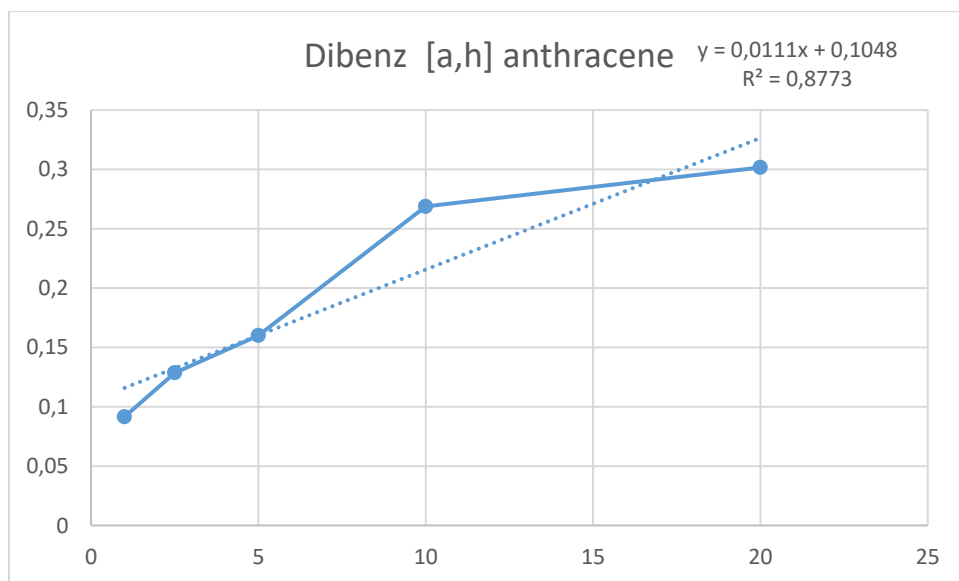
**Фигура 5** Калибрационна крива за *Pyrene*, определена чрез спектрална ивица при  $\lambda = 306 \text{ nm}$



**Фигура 6** Калибрационна крива за *Anthracene*, определена чрез спектрална ивица при  $\lambda = 218 \text{ nm}$

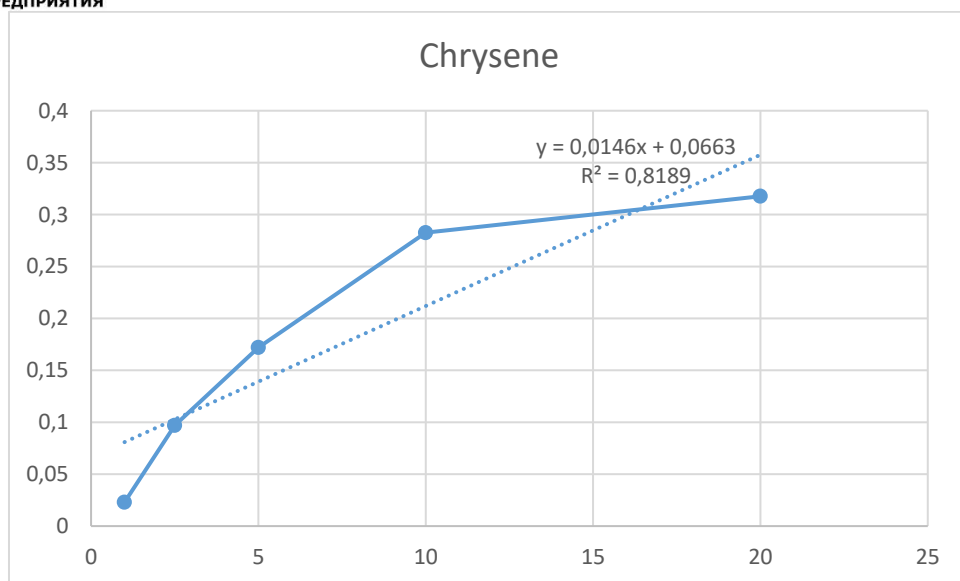


**Фигура 7** Калибрационна крива за *Phenanthrene*, определена чрез спектрална ивица при  $\lambda = 275 \text{ nm}$

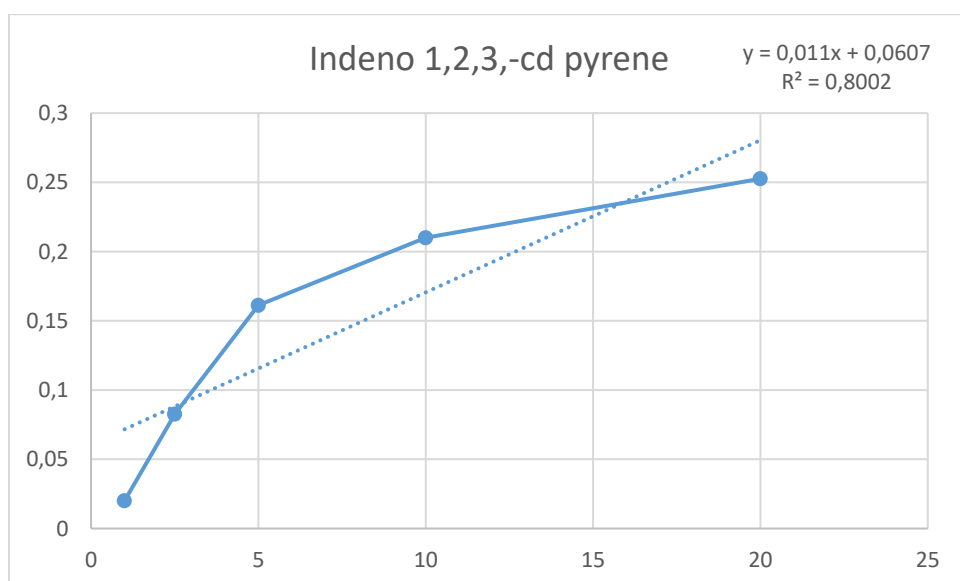


**Фигура 8** Калибрационна крива за *Dibenz[a,h]anthracene*, определена чрез спектрална ивица при  $\lambda = 301 \text{ nm}$





**Фигура 9** Калибрационна крива за *Chrysene*, определена чрез спектрална ивица при  $\lambda = 268 \text{ nm}$



**Фигура 10** Калибрационна крива за Indeno[1,2,3,-cd]pyrene, определена чрез спектрална ивица при  $\lambda = 254 \text{ nm}$

### **3. Разпръшаване на наночастици, абсорбция на целеви вещества и улавянето им в циклонно завихрен воден слой.**

Проведени са общо 50 цикъла на стартиране на опитната обстановка, разпределени по 5 цикъла за всяко отделно вещество. Взети са по 5 проби за всяко отделно вещество, като всяка следваща проба е с насищане на работния разтвор от циклонно завихрения воден слой. При всяко вземане на проба, количеството на работния разтвор е

възстановено до работния обем чиста вода. Впръскани са общо по 50 дози от 10 ml, съответно от суспензията от SiO<sub>2</sub> и от приготвените разтвори от изследваните вещества. След приключване на последния етап, за съответното вещество, водният слой е сменян с чиста вода, като преди това работните повърхности са старателно почистени.

#### 4. Течно-течна екстракция на абсорбираното вещество.

Проведени са течно-течни екстракции с по 5 ml органичен разтворител (хексан), на 50 взети от опитната обстановка проби. Всички изсушени проби са разтворени с по 2 ml MeOH и са прехвърлени в кювети от 2 ml (с възстановен обем) за провеждане на спектрофотометричния анализ.

#### 5. Спектрофотометричен анализ на получените проби.

Изследвани са 10 серии от по 5 проби за всяко отделно вещество, като е използвана спектралната ивица с най-високо поглъщане. Получените резултати са изчислени чрез калибрационната крива за съответното вещество в стойности в µg/ml, след което са преизчислени в µg/L.

Получените резултати са представени в **Таблица 2**

**Таблица 2.** Изследване на абсорпционната способност на наночастици от SiO<sub>2</sub> и възможността им за трансфер на PAHs във циклонно завихрен воден слой

№	Стандарт	Abs Етап 1 µg/L	Abs Етап 2 µg/L	Abs Етап 3 µg/L	Abs Етап 4 µg/L	Abs Етап 5 µg/L	Abs %	Разпр. В-во mg	V изх. p-p ml	V H <sub>2</sub> O раб L
1	Acenaphthene	18	34	49	65	81	<b>4,86</b>	5	50	3
2	Fluorene	36	69	103	136	170	<b>3,4</b>	5	50	3
3	Benzo[k]fluoranthene	27	52	77	102	126	<b>2,52</b>	5	50	3
4	Naphthalene	32	66	91	125	161	<b>3,22</b>	5	50	3
5	Pyrene	41	86	132	177	223	<b>4,46</b>	5	50	3
6	Anthracene	36	75	113	156	202	<b>4,04</b>	5	50	3
7	Phenanthrene	28	57	89	116	147	<b>2,94</b>	5	50	3
8	Dibenz [a,h]anthracene	15	29	47	66	84	<b>1,68</b>	5	50	3
9	Chrysene	39	76	118	155	197	<b>3,94</b>	5	50	3
10	Indeno[1,2,3,- cd]pyrene	49	101	156	217	268	<b>5,36</b>	5	50	3

#### IV. Изводи

Получените експериментални данни показват, че степента на абсорбция на PAHs върху повърхността на наночастици от SiO<sub>2</sub> е доста ниска и варира между 1,68 % и 5,36%. От физико-химична гледна точка този резултат вероятно се дължи на факта, че при работните условия на експеримента се постига много ниска възможност за реализиране на ефективни удари (взаимодействия) между молекулите на целевото вещество и наночастиците. Това е така, защото концентрацията на разпрашените в атмосферния въздух вещества и наночастици е много ниска. Това показва, че голям процент от молекулите на разпрашеното вещество въобще не са попаднали върху повърхността на наночастиците. Когато молекулите на целевото вещество са свободни, те преминават през водния слой без да бъдат уловени, защото веществата от групата на PAHs са силно хидрофобни и за да се задържат във водния слой е необходимо да са прикрепени към други вещества, които могат да се задържат във водата.

Другата възможност за загуба на целево вещество е част от молекулите да са попаднали върху вътрешната повърхност на кубичния контейнер на установката и въобще да не са преминали през водния слой.

За изследване на ефективността на подобен апарат е необходимо провеждане на системен анализ в реални условия и наблюдение на обема атмосферен въздух, преминал през водния слой, съпоставен със степента на насищане на водния слой. Добре е изследването да се проведе с регулярно взимане на проби до насищане на разтвора до постигане на 30 % сух остатък. При такава концентрация на сухия остатък в работния разтвор се очаква ефективността за абсорбция значително да се намали. Затова е необходимо провеждане на експеримент със системно взимане на проби до постигане на такова насищане на разтвора, при което абсорбцията да намалее с 50%, за да може да се проследи тенденцията на процеса.

#### Общо пригответни проби необходими за провеждане на експеримента.

За провеждане на експеримента бяха пригответни следните проби:

№	Стандарт	За спектрален анализ	Обем на пробата ml	За калиб рациона крива	Обем на пробата ml	За кол. определяне	Обем на пробата ml
1	Acenaphthene	1	2	5	3	5	10
2	Fluorene	1	2	5	3	5	10
3	Benzo[k]fluoranthene	1	2	5	3	5	10
4	Naphthalene	1	2	5	3	5	10
5	Pyrene	1	2	5	3	5	10
6	Anthracene	1	2	5	3	5	10
7	Phenanthrene	1	2	5	3	5	10
8	Dibenz [a,h]anthracene	1	2	5	3	5	10

9	Chrysene	1	2	5	3	5	10
10	Indeno[1,2,3,- cd]pyrene	1	2	5	3	5	10
	<b>Общо количество:</b>	<b>10</b>		<b>50</b>		<b>50</b>	