

JERZY DZIEJOWSKI, HANNA RADECKA, JERZY RADECKI

WPLYW BITUMIN NA ROZKŁAD CZTEROETYLOOŁOWIU  
W OBECNOŚCI SILIKAŻELU, WODY I WODNYCH ROZTWORÓW  
WYBRANYCH ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH

Katedra Chemii Akademii Rolniczo-Technicznej w Olsztynie

WSTĘP

Ubočnym skutkiem rozwoju motoryzacji jest wzrastające skażenie środowiska naturalnego związkami ołowiu [6, 11, 12]. Związki alkiloołowiuowe wykazują silniejsze działanie toksyczne na mikroorganizmy, organizmy roślinne i zwierzęce w porównaniu z nieorganicznymi związkami ołowiu [1, 9, 13]. Jak dotąd, nie są w pełni poznane mechanizmy przemian związków alkiloołowiuowych zarówno w prostych układach modelowych, jak i w glebie.

Celem niniejszej pracy było wyjaśnienie przebiegu procesów rozkładu czteroetyloowiuu naniesionego na silikażel zawierający bituminy w obecności wody oraz wodnych roztworów dwuwodorofosforanu amonowego i amoniaku. Związki te, jak wykazały wcześniejsze badania, wpływają na rozkład czteroetyloowiuu w środowisku wodnym [2-5]. Starano się też wyjaśnić, jaka część czteroetyloowiuu naniesionego na silikażel przejdzie do fazy ciekłej oraz czy obecność bitumin wpływa na ten proces, jak też jaki jest stan ilościowy poszczególnych produktów rozkładu czteroetyloowiuu w fazie stałej i ciekłej w zależności od zawartości bitumin na silikażelu oraz rodzaju użytych roztworów i czasu trwania doświadczenia.

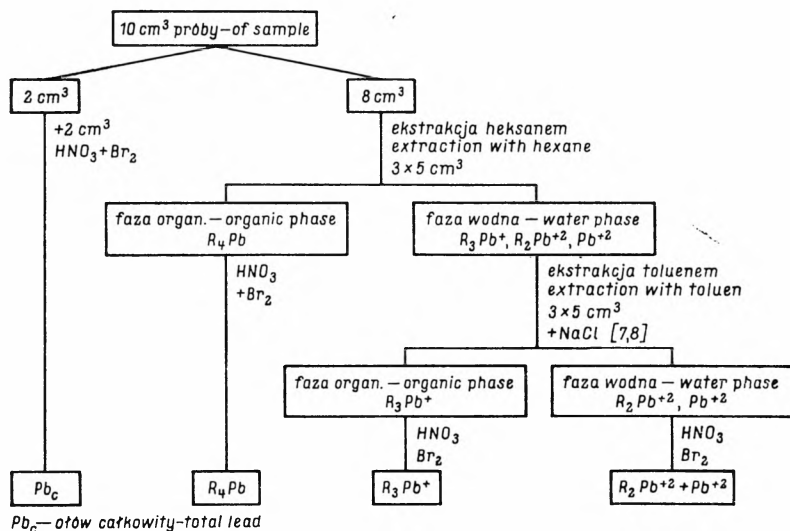
METODYKA BADAŃ

Doświadczenia prowadzono w układach modelowych, które przygotowano w następujący sposób. W pierwszym etapie wyekstrahowano bituminy mieszaniną etanolu i benzenu (1 : 1) z gleby płowej właściwej, wytworzonej z piasku gliniastego na glinie lekkiej. Zawartość materii organicznej wynosiła 2,50%. Ekstrakcje prowadzono w aparatach Soxleta. Tak

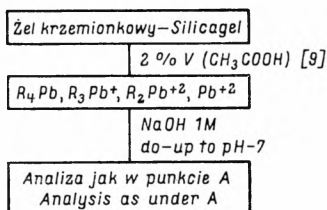
uzyskane bituminy naniesiono na żel krzemionkowy, otrzymując dwa stężenia  $C_1 = 0,15\%$  i  $C_2 = 0,30\%$  w stosunku do całej masy żelu. Stężenia bitumin określano na podstawie zawartości węgla organicznego metodą dwuchromianową [10]. Następnie na żel krzemionkowy naniesiono czteroetyloolów w ilości  $510 \mu\text{g/g}$ . Z tak przygotowanego żelu sporządzano naważki  $2,5 \pm 0,0002 \text{ g}$ , umieszczono je w kolumnach szklanych i zalewano  $15 \text{ cm}^3$  wody redestylowanej lub  $15 \text{ cm}^3$  roztworu  $0,1 \text{ M NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  oraz  $0,1 \text{ M NH}_3$ .

Roztwory te pozostawiono w kontakcie z fazą stałą przez 12, 48, 168, 246 i 552 godzin. Po upływie określonego czasu oddzielano żel krzemionkowy od roztworu. Fazy stałe i roztwory wodne, stanowiące fazę ciekłą, analizowano według schematu przedstawionego na rysunku 1. W trakcie analizy oznaczano zawartość  $R_4\text{Pb}$ ,  $R_3\text{Pb}^+$ ,  $R_2\text{Pb}^{2+} + \text{Pb}^{2+}$  ( $R = \text{C}_2\text{H}_5$ ) oraz całkowitą zawartość ołowiu ( $\text{Pb}_c$ ). Do oznaczania ołowiu używano spektrofotometru absorpcji atomowej firmy Instrumentation Laboratory 353, stosując płomień powietrzno-acetylenowy (długość fali  $283,3 \text{ nm}$ , na-

### A. Analiza fazy ciekłej — Liquid phase analysis



### B. Analiza fazy stałej — Solid phase analysis



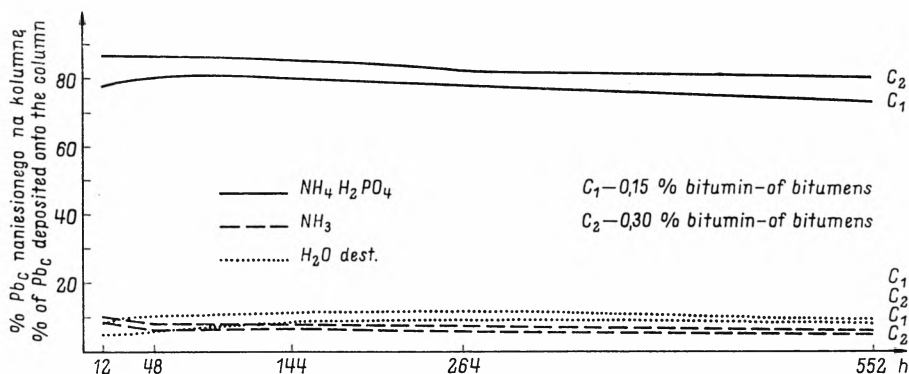
Rys. 1. Schemat analizy

Fig. 1. Analysis scheme

teżenie prądu zasilającego lampę  $I = 7$  mA, szerokość szczeliny  $320 \mu\text{m}$ ). W celu wyeliminowania wpływu matrycy na wartość absorbancji ołowiu roztwory wzorcowe przygotowano na podłożu roztworów badanych związków. Roztwory wzorcowe przygotowano z roztworu podstawowego o stężeniu  $1000 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ . Użyty do badań czteroetylołów oraz pozostałe odzynniki posiadały stopień czystości stosowany w analizie chemicznej. Do przygotowania roztworów używano wody redestylowanej.

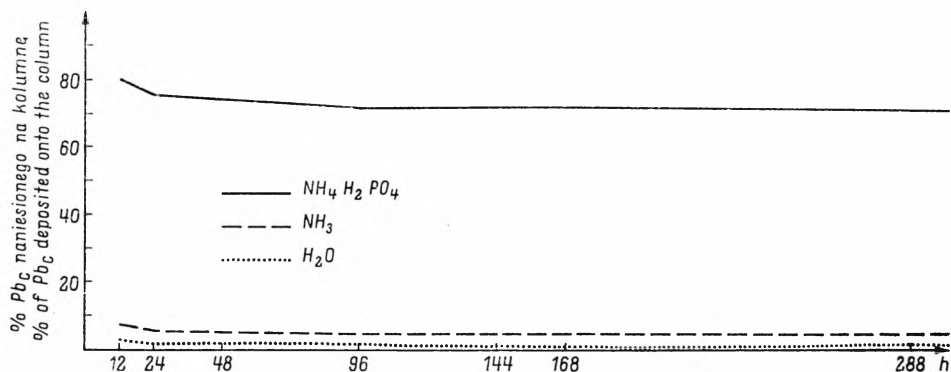
### OMÓWIENIE WYNIKÓW

Porównując wykresy ilustrujące zmiany zawartości ołowiu w roztworach wodnych dla układów zawierających bituminy (rys. 2) i dla układu bez bitumin (rys. 3), można stwierdzić, że ich obecność w nie-



Rys. 2. Procentowa zawartość ołowiu całkowitego w fazach ciekłych badanych układów zawierających bituminy

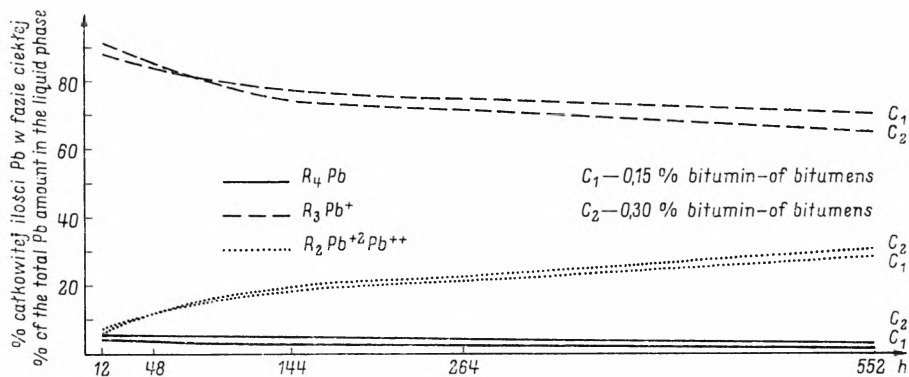
Fig. 2. Per cent of total lead in liquid phases of the systems tested containing bitumens



Rys. 3. Procentowa zawartość ołowiu całkowitego w fazach ciekłych badanych układów zawierających silicagel i czteroetylołów

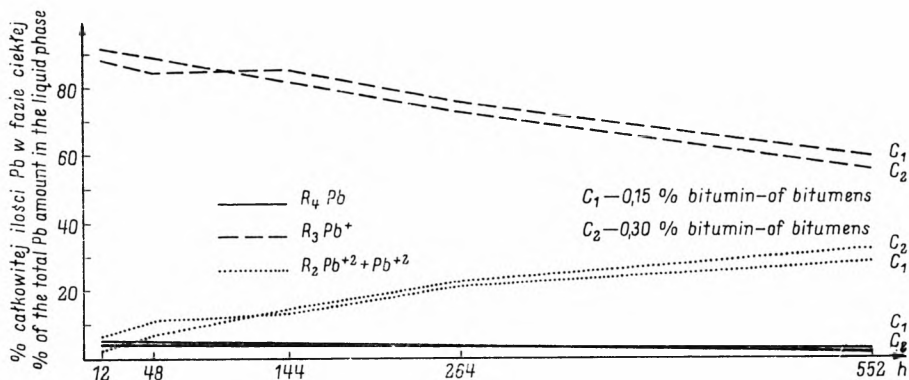
Fig. 3. Per cent of total lead in liquid phases of the systems tested containing silicagel and tetraethyllead

wielkim stopniu wpływa na zmiany zawartości ołowiu w fazie ciekłej. Zmiany zawartości poszczególnych form ołowiu w roztworach wodnych ilustrują rysunki 4 - 6. Jak widać z wykresów, na początku doświadczenia najwięcej ołowiu w postaci  $R_3Pb^+$  znaleziono w układzie zawierającym silikażel i wodę (rys. 4). Stanowi on 88 - 91% całkowitej ilości ołowiu



Rys. 4. Procentowa zawartość poszczególnych form ołowiu w fazie ciekłej układu z wodą i bituminami

Fig. 4. Per cent of particular forms of lead in the liquid phase of the system with water and bitumens

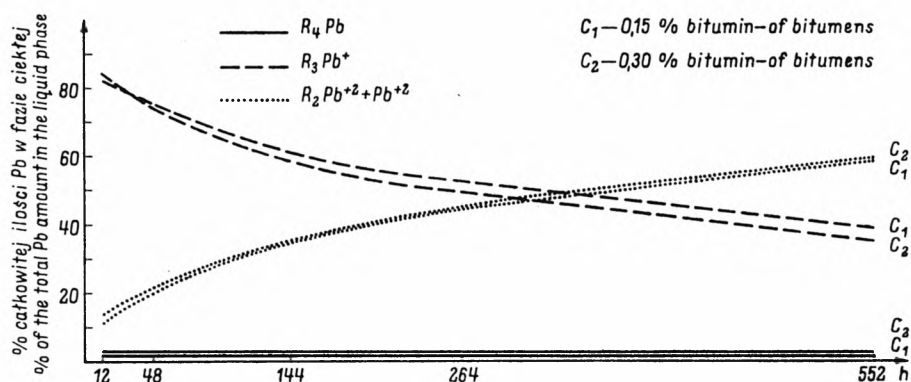


Rys. 5. Procentowa zawartość poszczególnych form ołowiu w fazie ciekłej układu z amoniakiem i bituminami

Fig. 5. Per cent of particular forms of lead in the liquid phase of the system with ammonia and bitumens

wiu w fazie ciekłej. Dla układu zawierającego silikażel i roztwór amoniaku wielkość ta wynosi 89 - 92% (rys. 5). Najmniej, bo 83 i 84% całkowitej ilości ołowiu w postaci  $R_3Pb^+$ , znaleziono dla układu zawierającego silikażel i roztwór  $NH_4H_2PO_4$  (rys. 6). Pod koniec doświadczenia ilość ołowiu w formie  $R_3Pb^+$  w fazach ciekłych badanych układów zmniejsza się

do 65 i 75<sup>0</sup>/<sub>0</sub> dla układu z wodą, do 60 i 65<sup>0</sup>/<sub>0</sub> dla NH<sub>3</sub> i do 35 i 39<sup>0</sup>/<sub>0</sub> dla układu zawierającego NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Zmiany te odzwierciedlają szybkość rozkładu formy R<sub>3</sub>Pb<sup>+</sup> do (R<sub>2</sub>Pb<sup>2+</sup> + Pb<sup>2+</sup>). Z uzyskanych danych wy-

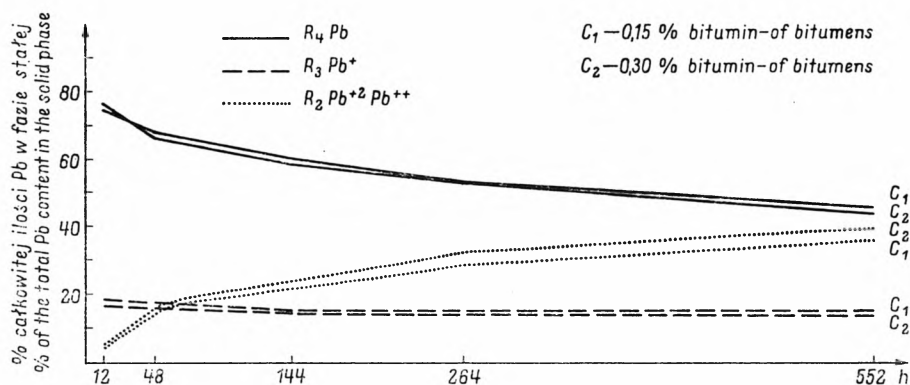


Rys. 6. Procentowa zawartość poszczególnych form ołowiu w fazie ciekłej układu z dwuwodorofosforanem amonowym i bituminami

Fig. 6. Per cent of particular forms of lead in the liquid phase of the system with ammonium dihydrogenphosphate and bitumens

nika, że forma R<sub>3</sub>Pb<sup>+</sup> jest najbardziej trwała w układzie z wodą destylowaną, natomiast najmniej trwała w układzie z dwuwodorofosforanem amonowym. Porównując zmiany zawartości formy R<sub>3</sub>Pb<sup>+</sup> w roztworach wodnych dla układów zawierających różną ilość bitumin na silikażelu, można stwierdzić, że nie mają one większego wpływu na zmianę zawartości tej formy ołowiu w fazie ciekłej.

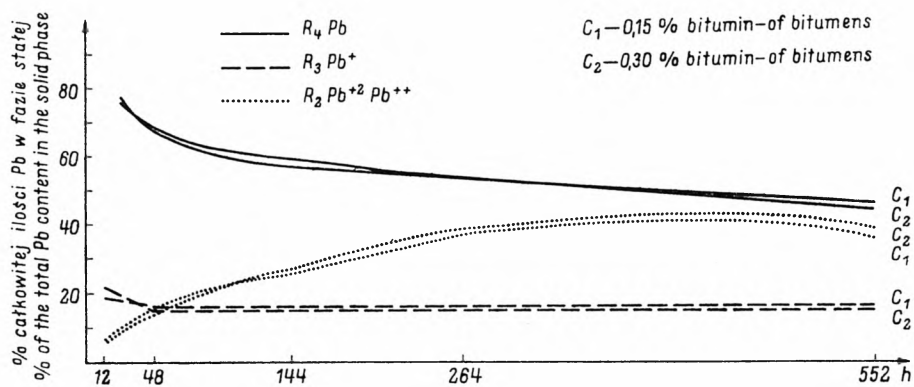
Rysunki 7 - 9 ilustrują zmiany zawartości poszczególnych form ołowiu w fazie stałej badanych układów.



Rys. 7. Procentowa zawartość poszczególnych form ołowiu w fazie stałej układu z amoniakiem i bituminami

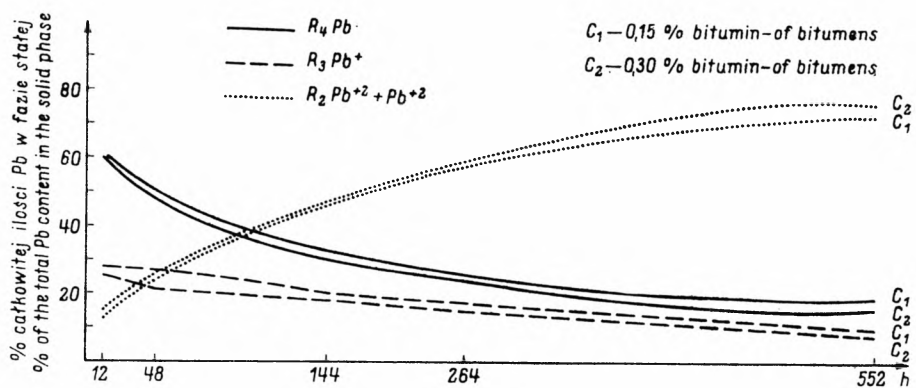
Fig. 7. Per cent of particular forms of lead in the solid phase of the system with ammonia and bitumens

Jak widać z rysunków 7 i 8 dla układów zawierających roztwór amoniaku i wodę, już na początku doświadczenia zawartość formy  $R_3Pb^+$  ustala się na poziomie około 20% i tak utrzymuje się przez cały cykl doświadczenia. W przypadku układu zawierającego dwuwodorofosforan amonowy (rys. 9) na początku doświadczenia forma  $R_3Pb^+$  stanowi 25



Rys. 8. Procentowa zawartość poszczególnych form ołowiu w fazie stałej układu z wodą i bituminami

Fig. 8. Per cent of particular forms of lead in the solid phase of the system with water and bitumens



Rys. 9. Procentowa zawartość poszczególnych form ołowiu w fazie stałej układu z dwuwodorofosforanem amonowym i bituminami

Fig. 9. Per cent of particular forms of lead in the solid phase of the system with ammonium dihydrogenphosphate and bitumens

i 27% ołowiu w fazie stałej i maleje na końcu doświadczenia do 7 i 10%. Podobnie i w tym przypadku zaobserwowano niewielki wpływ zmiany zawartości bitumin na omawiany proces.

Zmiany zawartości ( $R_2Pb^{2+} + Pb^{2+}$ ) odzwierciedlają przebieg reakcji rozkładu czteroetylołowiu do ołowiu mineralnego. Procesy te ilustrują

rysunki 4 - 9. Porównując otrzymane dane można stwierdzić, że układ zawierający dwuwodorofosforan amonowy jest układem najbardziej efektywnym w procesie degradacji czteroetylołowiu do ołowiu mineralnego. W układach zawierających wodę oraz roztwór amoniaku proces rozkładu czteroetylołowiu przebiegał w zbliżony sposób, lecz w znacznie mniejszym stopniu niż w układzie z dwuwodorofosforanem amonowym. Jak widać z wykresów, podwojenie zawartości bitumin na silikażelu ma niewielki wpływ na omawiane procesy tak w fazie ciekłej, jak i fazie stałej.

#### WNIOSKI

1. Badane zmiany zawartości bitumin na silikażelu mają niewielki wpływ na procesy rozkładu czteroetylołowiu i przejście rozpuszczalnych form ołowiu z fazy stałej do fazy ciekłej w omawianych układach modelowych.

2. W układzie modelowym, zawierającym dwuwodorofosforan amonowy, stwierdzono największą zawartość ołowiu w fazie ciekłej. W tym układzie następuje największy i najszybszy rozkład czteroetylołowiu do  $Pb/R_3^+$  i  $(Pb/R_2^{2+} + Pb^{2+})$ .

3. W układach modelowych zawierających wodę i amoniak rozkład czteroetylołowiu zachodzi z podobną szybkością, lecz w znacznie mniejszym stopniu niż w obecności dwuwodorofosforanu amonowego.

#### LITERATURA

- [1] Cramer J. E. Biochemical studies on the toxicity of tetraethyl lead and other organolead compounds. *Br. J. Ind. Med.* 1959, 16 s. 191.
- [2] Drabent Z., Hryniewiecki L., Radecki J. The action of selected nitrogen compounds on the decomposition of tetraethyl lead in the presence of silica gel. *Pol. J. Soil Sci.* 1986, 19 s. 57 - 61.
- [3] Drabent Z., Hryniewiecki L., Radecka H., Radecki J. Wpływ wybranych nawozów na pobór ołowiu przez kukurydzę z gleby skażonej czteroetylołowiem. *Acta Acad. Agricult. Tech. Olst., Agricultura* 1986, 43 s. 57 - 67.
- [4] Drabent Z., Młot M., Radecki J. Przemiany czteroetylołowiu w obecności wodnych roztworów wybranych związków azotowych. *Acta Acad. Agricult. Tech. Olst., Agricultura* 1985, 41 s. 39 - 45.
- [5] Drabent Z., Łuczun B., Radecki J. Mineralizacja czteroetylołowiu zawartego w płynie etylowym *Acta Acad. Agricult. Tech. Olst., Agricultura* 1984, 40 s. 31 - 39.
- [6] Faulstich H., Stournaras Ch. Potentially toxic concentrations of triethyl lead in Black Forest rain water samples. *Nature* 1985, B 17 s. 714 - 715.
- [7] Grove I. R. Investigations into the formation and behaviour of aqueous solutions of lead alkyls. *Int. Experts Discussion Meeting, Rovinj, Yugoslavia* 1977.
- [8] Harrison G. F. The Cavtat incident. *Int. Experts Discussion Meeting, Rovinj, Yugoslavia* 1977.

- [9] Jarvie A. W. P., Markall R. N., Potter H. R. Decomposition of organolead compounds in aqueous systems. *Environ. Res.* 1981, 25 s. 241 - 249.
- [10] Lityński T., Jurkowska M., Sarlach R. *Analiza chemiczno-rolnicza*. PWN, Warszawa-Kraków 1972.
- [11] Radojević M., Harrison M. Alkyllead compounds in dust, sediment and soil samples. *Environ. Tech. Lett.* 1986, 7.
- [12] Radojević M., Harrison M. Concentration and pathways of organolead compounds in the environment. *Sci. Tot. Environ.* 1987, 59 s. 157 - 180.
- [13] Röderer G. P. On the toxic effects of tetraethyl lead and its derivatives. *Environ. Res.* 1980, 23 s. 371.

Е. ДЗЕЎВСКИ, Г. РАДЕЦКА, Е. РАДЕЦКИ

**ВЛИЯНИЕ БИТУМЕНОВ НА РАЗЛОЖЕНИЕ ТЕТРАЭТИЛО-СВИНЦА  
ПРИ НАЛИЧИИ СИЛИКАГЕЛЯ, ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ  
ВЫБРАННЫХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Кафедра химии Сельскохозяйственно-технической академии в Ольштыне

**Резюме**

В статье рассматриваются результаты исследований по разложению тетраэтило-свинца в модельных системах. Модельные системы содержали силикагель с поочередно наносимыми битуменами, тетраэтило-свинец и растворы аммонийного дигидрофосфата, аммиака и дистиллированную воду.

В ходе опытов анализировали содержание отдельных продуктов разложения тетраэтило-свинца в жидкой и твердой фазе.

Полученные результаты показали, что замена содержания битуменов силикагелем не оказывает значительного влияния на скорость разложения тетраэтило-свинца. Также не наблюдались изменения в содержании отдельных продуктов разложения тетраэтило-свинца в анализируемых жидких и твердых фазах при замене содержания битуменов на силикагеле.

В модельной системе содержащей аммонийный дигидрофосфат процесс разложения тетраэтило-свинца происходит наиболее быстро и в наивысшей степени.

J. DZIEJOWSKI, H. RADECKA, J. RADECKI

**EFFECT OF BITUMENS ON THE TETRAETHYLLEAD DECOMPOSITION  
IN THE PRESENCE OF SILICAGEL, WATER AND WATER SOLUTIONS  
OF SELECTED CHEMICAL COMPOUNDS**

Department of Chemistry, University of Agricultural Technology of Olsztyn

**S u m m a r y**

Results of investigations on the tetraethyllead decomposition in model systems are presented in the paper. The model systems contained silicagel with subsequently deposited bitumens, tetraethyllead and solutions of ammonium dihydrogenphosphate, ammonia and distilled water.

The content of particular tetraethyllead decomposition products in the liquid and solid phase were analyzed in the course of experiments.



The results obtained prove that the bitumen amounts investigated do not exert any significant effect on the tetraethyllead decomposition processes.

The changes in concentration of bitumens of silicagel do not affect the content of several decomposition products of the alkyllead compounds in liquid and solid phase.

In the model system containing ammonium dihydrogenphosphate the tetraethyllead decomposition runs at the quickest rate and to the highest degree.

*Dr J. Dziejowski*  
*Katedra Chemii*  
*Akademia Rolniczo-Techniczna w Olsztynie*  
*10-728 Olsztyn-Kortowo, bl. 39*

*Praca wpłynęła do redakcji w lipcu 1988 r.*

