

ДЕГРАДАЦИЯ ГЕРБИЦИДА (2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ) С ПРИМЕНЕНИЕМ ФОТОРЕАКТОРА С ЭКСИЛАМПАМИ

Н. О. Вершинин*, И. В. Соколова, О. Н. Чайковская

УДК 535.34:632.954

Томский государственный университет, Россия,
634050, Томск, просп. Ленина, 36; e-mail: ivsok@rambler.ru

(Поступила 27 февраля 2013)

Представлены результаты испытаний малогабаритного проточного реактора для утилизации широкого класса токсичных устойчивых соединений. В качестве токсиканта взят гербицид 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота, использованы эксилампы с различными длинами волн излучения ($\lambda \sim 222$ и 172 нм). Показаны экспериментальные зависимости убыли органических соединений от времени облучения по спектрам поглощения.

Ключевые слова: 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота, деградация, эксилампа, фотореактор.

Test results are presented for a compact flow reactor intended to recycle a wide class of toxic and persistent compounds. As a toxicant, a 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide was employed. Excilamps emitting at different wavelengths (~ 222 and ~ 172 nm) were used. From the absorptions spectra, the experimental dependences for the decrease in the amount of the organic compounds on the exposure time have been found.

Keywords: 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, degradation, excilamp, photoreactor.

Введение. Широкое использование пестицидов и гербицидов в сельском хозяйстве в течение прошлых нескольких десятилетий привело к значительному увеличению количества устойчивых органических соединений в природной воде [1, 2]. Среди них особый интерес представляет гербицид 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д), который широко применяется для контроля широколиственных сорняков. Гербициды 2,4-Д в виде натриевой соли, диметил- и диэтиламинной солей, а также в виде сложных эфиров (бутилового, этилгексилового, октилового) широко применяются в агрохимической практике для борьбы с сорной растительностью в посевах различных культур, что обуславливает их поступление в водные объекты с ливневым стоком с сельхозугодий, с грунтовыми водами, из оросительных систем и с атмосферными осадками.

Соли и эфиры 2,4-Д сравнительно нестойки и довольно быстро разлагаются в воде и почве до свободных кислот (2,4-Д). Например, изооктиловый эфир 2,4-Д и ее аминные соли превращаются в свободную 2,4-Д за 10—15 сут, а бутиловый эфир — в течение 1 сут. В форме свободных кислот 2,4-Д могут сохраняться в почве и в природной воде до двух-трех месяцев, поэтому для оценки загрязнений водных объектов производными 2,4-Д предпочтителен контроль содержания в воде собственно 2,4-Д. Из-за значительных объемов применения 2,4-Д включена в приоритетный перечень гербицидов, подлежащих контролю в объектах окружающей среды [1].

Прошрое десятилетие свидетельствует о возрастающем интересе к использованию эксиламп. Эксилампы привлекают внимание как альтернатива традиционным ртутьсодержащим лампам из-за узкой полосы излучения, отсутствия ртути и других преимуществ. Среди широкого списка применений эксиламп наиболее важна деградация (деактивация) органических загрязнителей [2]. Она может быть реализована с помощью как прямого фотолиза, где происходит поглощение УФ излучения непосредственно загрязнителем, так и непрямого, за счет взаимодействия загрязнителя с фотосенсибилизатором. Также для целей деградации токсикантов используются передовые технологии окисления (advanced oxidation process (AOP) [2]), основанные на образовании гидроксильных радикалов (HO^\bullet) — сильных окислителей, способных окислять устойчивые органические загрязнители.

DEGRADATION OF 2,4-DICHLOROPHOXYACETIC ACID HERBICIDE IN A PHOTOREACTOR WITH EXCILAMPS

N. O. Vershinin*, I. V. Sokolova, and O. N. Tchaikovskaya (Tomsk State University, 36 Lenin Prosp., Tomsk, 634050, Russia; e-mail: ivsok@rambler.ru)

Для разложения ряда токсичных органических загрязнителей применяются не только фотохимические, но и биологические методы. Процесс состоит в преобразовании устойчивой органической молекулы в относительно легкоокисляемые формы на первом этапе. На втором этапе эти осколки молекулы подвергаются биодegradации. Известно, что биодegradация растворенного органического вещества при повышении концентрации загрязнителя сопровождается ингибированием роста организмов-деструкторов и относительно низкой скоростью разложения.

Цель работы — изучить влияние ВУФ и УФ облучения вод с растворенным загрязнителем в фотореакторе, преобразуя первичные органические загрязнители в более легкоокисляемые, или их минерализации для дальнейшей возможной биологической обработки данных вод. Указанный метод может привести к появлению более рентабельного пути обработки таких вод [3].

Эксперимент. Исследованы водные растворы 2,4-Д ($C = 2 \cdot 10^{-5}$ М) фирмы Aldrich. Для полного растворения загрязнителей использована ультразвуковая ванна (“Сапфир”, 35 кГц, 120 Вт) при 30—40 °С в течение 15 мин. В качестве источников излучения для фотохимических исследований выбраны: 1) эксциплексная лампа на рабочих молекулах КгСl с параметрами $\lambda_{\text{изл}} \sim 222$ нм, $\Delta\lambda = 5$ —10 нм, $W_{\text{пик}} = 18$ мВт/см², $f = 200$ кГц, длительность импульса 1 мкс; 2) эксимерная лампа на рабочих молекулах Хе₂, $\lambda_{\text{изл}} \sim 172$ нм, $\Delta\lambda = 15$ —17 нм, $W_{\text{пик}} = 17$ мВт/см², $f = 40$ —80 кГц, длительность импульса 250—300 мкс [4, 5]. Время облучения водных растворов, содержащих токсичные вещества, 1—60 мин. Выбор источников излучения обусловлен тем, что излучение с $\lambda = 222$ нм поглощается высоколежащими электронно-возбужденными состояниями исследуемой молекулы. Из этих состояний за счет фотофизических процессов, протекающих в молекуле, возможно заселение фотодиссоциативных состояний, которые участвуют в реакции фоторазрыва связей О—Н, О—С и С—Сl. Исследований по использованию Хе₂-эксилампы, несмотря на все ее преимущества, проведено очень мало. Выбор обусловлен тем, что концентрация растворенных в воде веществ обычно невелика. ВУФ излучение Хе₂-эксилампы поглощается главным образом водой с концентрацией ~ 55.5 М. В типичных условиях воды в миллион раз больше, чем растворенного в ней вещества, и энергия ВУФ-источника излучения тратится в основном на гомолиз воды, что приводит к образованию гидроксил-радикалов с высоким квантовым выходом (0.42) [6]. Этот процесс обладает преимуществом, так как для образования НО[•] не требуется дополнительный окислитель (например, Н₂, Н₂О₂, О₃ и др.) или катализатор. Таким образом, можно совместить и сравнить процесс прямого фотолиза и АОР, реализованного с помощью двух эксиламп УФ и ВУФ спектра излучения.

Использование стационарных источников излучения, описанных в [7], выявило ряд недостатков, среди которых небольшой показатель минерализации, что вызвано недостаточной дозой вкачанной энергии. Описанная принципиальная схема проточного фотореактора [3] модернизирована добавлением новой эксилампы Хе₂. Применение фотореактора также обусловлено тем, что поглощение происходит лишь в поверхностном слое толщиной 100 мкм (коэффициент поглощения воды 550 см⁻¹). Фотореактор на основе Хе₂-эксилампы позволяет окислять и полностью минерализовать многие органические загрязнители.

Электронные спектры поглощения исследуемых растворов зарегистрированы спектрофотометром UV-VIS Spectrometry UNICAM (Thermo Evolution 600, США).

Результаты и их обсуждение. Схема проточного кольцевого реактора представлена на рис. 1. По спектрам поглощения судили о процессах, происходящих в исследуемом соединении и его фотопродук-

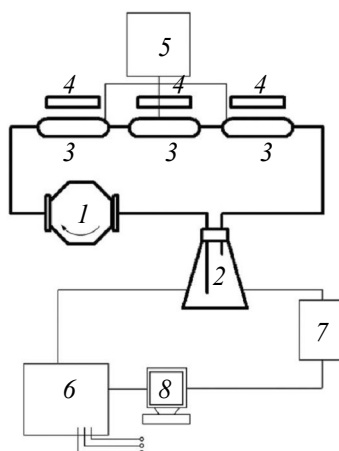


Рис. 1. Схема проточного реактора: 1 — перистальтический насос; 2 — стеклянный сосуд с исследуемым раствором; 3 — эксилампы; 4 — вентиляторы; 5 — блок питания эксиламп; 6 — система диагностики; 7 — сосуд для сбора CO₂; 8 — компьютер

тах. Главная задача — изучение эффективности облучения водных растворов 2,4-Д разными источниками, которые инициируют процессы, различающиеся как эффективностью, так и механизмом.

Облучение излучением КгСl-эксилампы. Из спектра поглощения (рис. 2, а) видно, что 2,4-Д подвергается деградации и ее концентрация уменьшается (практически с первых минут) со временем облучения, так как падает поглощение на $\lambda = 222$ нм. Ранее [7] было показано, что при облучении гербицидов — производных феноксикарбоновых кислот — излучением КгСl-эксилампы в стационарных условиях токсичность водных растворов после облучения уменьшалась по сравнению с исходными.

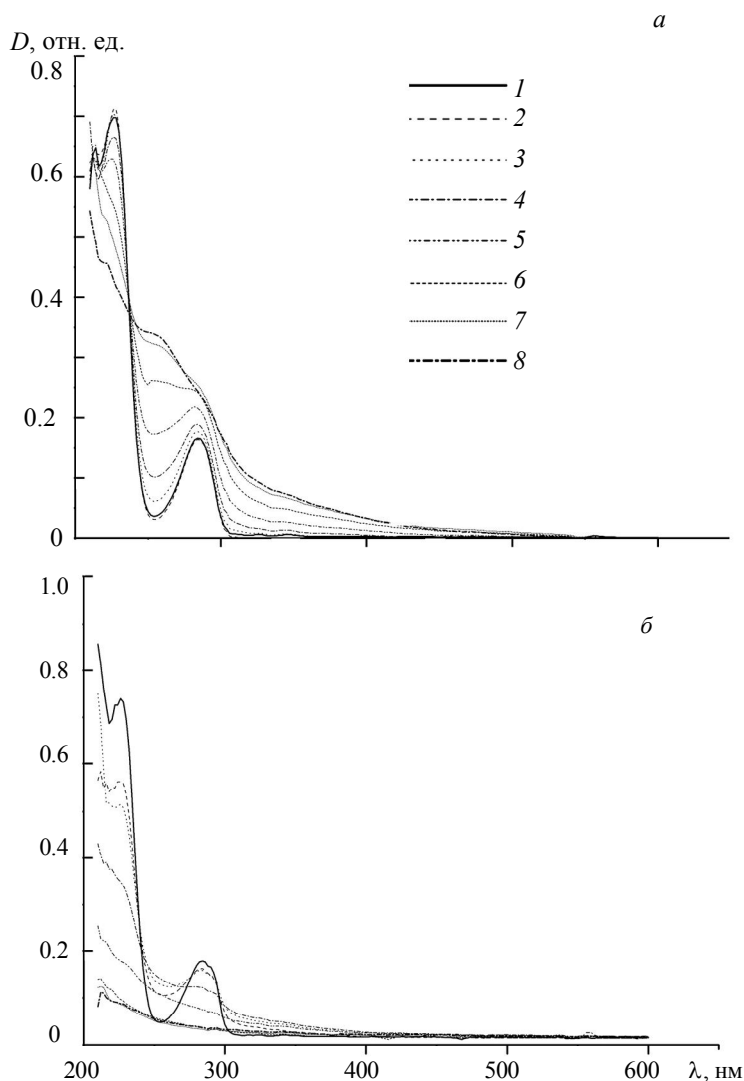


Рис. 2. Спектры поглощения 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты ($5 \cdot 10^{-5}$ М) в воде (1), после облучения излучением КгСl- (222 нм) (а) и Хе₂-эксилампы (172 нм) (б) в течение 2 (2), 4 (3), 8 (4), 15 (5), 30 (6), 45 (7) и 60 мин (8)

Облучение излучением Хе₂-эксилампы. Из спектра поглощения после облучения (рис. 2, б) видно, что происходит полная минерализация 2,4-Д без образования какого-либо промежуточного органического звена, так как в спектре после 60 мин отсутствуют характерные пики поглощения для данного вещества. Это можно объяснить тем, что в результате фотолиза воды образуется очень активный окислитель — гидроксильный радикал. Более подробно реакции с участием таких радикалов описаны в [8, 9]. Однако данная окислительная среда будет губительно сказываться на процессе последующей биodeградации, так как микроорганизмы не смогут адаптироваться к ней. Поэтому необходима оптимизация процесса по времени облучения.

Сравнение KrCl- и Xe₂-эксиламп. Для экспрессной количественной оценки эффективности убьели органических загрязнителей в воде определено отношение интенсивностей (I/I_0) в максимуме полос поглощения 2,4-Д до и в течение облучения ($I_0 = 222$ нм). Наиболее эффективное снижение концентрации 2,4-Д происходит при действии Xe₂-эксилампы в течение 30 мин (рис. 3). По спектрам поглощения и по кинетическим кривым убьели можно сделать вывод, что снижение концентрации 2,4-Д произошло в случае KrCl-эксилампы на $\approx 30\%$, в случае Xe₂ — на 90 %.

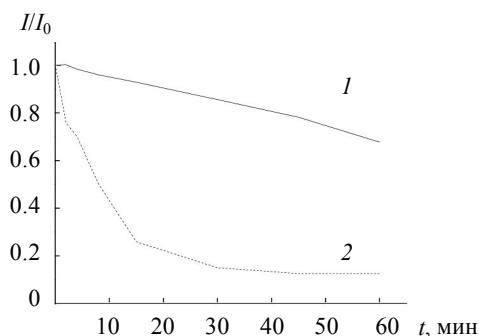


Рис. 3. Кинетические кривые убьели 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты ($2 \cdot 10^{-5}$ М) в воде при облучении в проточном реакторе излучением KrCl- (1) и Xe₂-эксилампы (2)

Закключение. Фотохимический реактор, описанный в [3], модернизирован добавлением новой Xe₂-эксилампы. Реактор прост в оформлении, не требует добавления каких-либо реактивов и дополнительных окислителей, что является неотъемлемой частью существующих современных технологий окисления, предполагающих создание гидроксильного радикала. Показано, что использование фотореактора с KrCl-эксилампой позволило провести деградацию гербицида. Степень деградации зависит от времени облучения. Излучение Xe₂-эксилампы позволило полностью минерализовать 2,4-дихлорфеноксиуксусную кислоту в течение 60 мин. Действие Xe₂-эксилампы более предпочтительно, однако для дальнейшей биодеградации эта лампа не применима по причине того, что в растворе создается очень агрессивная окислительная среда для микроорганизмов, в отличие от KrCl-лампы, при использовании которой наблюдалось увеличение биодеградации фотопродуктов с увеличением времени облучения [7].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № НШ-512.2012.2.

- [1] Руководящий документ РД 52.18.264-2001. Определение массовой доли гербицида 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в пробах почв. Росгидромет, Санкт-Петербург, Гидрометеоздат (2001)
- [2] G. Matafonova, V. Batoev. Chemosphere, **89** (2012) 637—647
- [3] О. Н. Чайковская, И. В. Соколова, В. Р. Артюшин, Э. А. Соснин, Г. В. Майер. ПТЭ, **6** (2011) 100—104
- [4] E. A. Sosnin, T. Oppenländer, V. F. Tarasenko. J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev., **7** (2006) 145—163
- [5] А. М. Бойченко, М. И. Ломаев, А. Н. Панченко, Э. А. Соснин, В. Ф. Тарасенко. Ультрафиолетовые и вакуумно-ультрафиолетовые эксилампы: физика, техника и применение, Томск, STT (2011) 179—197
- [6] K. Azrague, E. Bonnefille, V. Pradines, V. Pimienta, E. Oliveros, M.-T. Maurette, F. Benoit-Marqui. Photochem. Photobiol. Sci., **4** (2005) 406—408
- [7] O. N. Tchaikovskaya, E. A. Karetnikova, I. V. Sokolova, G. V. Mayer, D. A. Shvornev. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **228** (2012) 8—14
- [8] T. Oppenländer, C. Walddörfer, J. Burgbacher, M. Kiermeier, K. Lachner, H. Weinschrott. Chemosphere, **60** (2005) 302—309
- [9] N. Karpel Vel Leitner, M. Doré. Water Res., **31**, N 6 (1997) 1383—1397