

УДК 544.526.2

*Л.В. НЕЧАЕВ**, *О.Н. ЧАЙКОВСКАЯ*****ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НА ФОТОТРАНСФОРМАЦИЮ НАФТАЛИНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОБЛУЧЕНИЯ ВИДИМЫМ И УФ-СВЕТОМ¹**

Представлены результаты исследования влияния гуминовых кислот на степень фотохимической трансформации нафталина в водных растворах при облучении модельным солнечным и УФ-светом. Определена константа комплексообразования нафталина с гуминовыми кислотами. Установлено, что молекулярный комплекс гуминовой кислоты и нафталина оказывается более устойчивым к облучению УФ-светом по сравнению с модельным солнечным излучением.

Ключевые слова: источники излучения, спектральные свойства нафталина, фотореактор, гуминовые кислоты.

Введение

Нафталин – типичный представитель класса полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), которые являются токсичными органическими веществами и выделяются в окружающую среду при сжигании каменного угля и продуктов переработки нефти, отходов промышленного производства и бытового мусора [1]. ПАУ образуются в большом количестве во время лесных пожаров, присутствуют в табачном дыме [2]. Молекулы ПАУ адсорбируются взвешенными в воздухе микрочастицами и оседают с ними на поверхность почв и водоёмов [3]. Благодаря малой растворимости в воде и относительной устойчивости ПАУ накапливаются в окружающей среде, в организме растений, животных и человека.

Гуминовые кислоты (ГК) – природные органические вещества, представляющие собой сложную смесь полимеров нерегулярного строения [4]. Они образуются в результате микробиологического разложения растительных остатков. ГК являются основными компонентами органического вещества почв, торфов и сапропелей. Они могут связывать токсичные органические соединения в устойчивые комплексы, затрудняя миграцию опасных веществ в окружающей природе [5]. С другой стороны, растворимые в воде фракции гуминовых кислот при взаимодействии с токсичными органическими соединениями переводят их в раствор, увеличивая тем самым концентрацию этих веществ в водной фазе. В верхних слоях почвы и в водном растворе образующиеся комплексы подвержены воздействию солнечного излучения. Видимое излучение и, в особенности, УФ-лучи способствуют фотохимической трансформации образующихся комплексов ПАУ и гуминовых кислот, высвобождая токсичные вещества либо разрушая их. Таким образом, солнечное излучение является одним из ключевых факторов, определяющих судьбу молекул ПАУ в окружающей природе [6].

В соответствии со сказанным выше целью настоящей работы является исследование фотохимической трансформации нафталина в присутствии гуминовых кислот под воздействием видимого и УФ-света. Наша работа продолжает цикл исследований по изучению фотолиза нафталина в растворах ГК. Это отличает её от исследований фотолиза ПАУ, адсорбированных на частицах почвы [7], а также взвешенных в воздухе частицах золы [8]. Практической задачей, поставленной в ходе изучения, является поиск оптимальных условий фотохимического окисления нафталина в присутствии гуминовых кислот под действием излучения, максимально приближенного к природному. Результаты, полученные в ходе проведённого исследования, могут оказаться полезными при конструировании фотохимических реакторов [9] для ремедиации почв и водных осадков.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования были выбраны коммерческий образец гуминовых кислот и нафталин фирмы «Aldrich». Источник модельного солнечного излучения – гелиевая лампа «Solar» с фильтром СЗС-24 ($\lambda_{\text{изл}} = 300\text{--}800$ нм, $W_{\text{пик}}$ до 160 мВт·см⁻²). Источник УФ-излучения – импульс-

¹ Работа поддержана Минобрнауки России (задание № 2014/223 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части госзадания Минобрнауки России), код проекта № 1347.

ная KгCl-эксиллампа ($\lambda_{\text{изл}} \sim 222$ нм). Обе лампы разработаны коллективом сотрудников ИСЭ СО РАН (г. Томск).

Матричный раствор ГК с концентрацией 1 г/л был приготовлен в 0.1 н. растворе NaOH при выдерживании в течение 30 мин в ультразвуковой ванне с подогревом до 45 °С и затем в течение суток в темноте при комнатной температуре. Из матричного раствора методом разбавления дистиллированной водой приготовили серию растворов ГК в диапазоне концентраций $2 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-2}$ г/л. К каждому из полученных растворов добавили равный объём раствора нафталина в воде с концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Итоговая концентрация нафталина составила 10^{-4} моль/л, концентрация ГК изменялась от 10^{-6} до 10^{-2} г/л. Рассчитанные значения рН растворов изменялись в пределах от 7 до 9. Были сняты спектры поглощения и флуоресценции растворов в соответствии со стандартной методикой на спектрофотофлуориметре СМ2203 (Беларусь), $\lambda_{\text{возб}} = 270$ нм. Константа комплексообразования была рассчитана по уравнению Штерна–Фольмера:

$$F_0/F = 1 + K_b[\text{ГК}],$$

где F_0 – интенсивность флуоресценции ПАУ в максимуме излучения; F – интенсивность флуоресценции нафталина в максимуме излучения при добавлении ГК; [ГК] – концентрация ГК, кгС/л. Метод основан на определении константы тушения флуоресценции ПАУ в присутствии ГК [10]. Был построен график зависимости отношения F_0/F от концентрации ГК, выраженной в кгС/л (килограмм углерода на литр раствора). Затем график аппроксимировали до прямой и определили тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс. Полученное значение численно равно константе комплексообразования ГК и нафталина.

Максимальное тушение флуоресценции нафталина характерно для раствора, содержащего 10^{-2} г/л ГК. Поэтому для дальнейшего исследования влияния ГК на фотохимическую трансформацию нафталина был выбран именно этот раствор. Были приготовлены две серии растворов, содержащих нафталин с концентрацией 10^{-4} моль/л и ГК с концентрацией 10^{-2} г/л, а также по две серии растворов, содержащих индивидуальные вещества: нафталин с концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л и ГК с концентрацией $2 \cdot 10^{-2}$ г/л. Также были приготовлены две серии растворов нафталина с концентрацией 10^{-4} моль/л. Серия растворов, содержащих смесь веществ, серия растворов нафталина с концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, серия растворов ГК с концентрацией $2 \cdot 10^{-2}$ г/л и серия растворов нафталина с концентрацией 10^{-4} моль/л были облучены в течение 2, 4, 8, 16 и 32 мин лампой «Solar» на расстоянии 10 см от источника излучения при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Растворы нафталина с концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л и растворы ГК с концентрацией $2 \cdot 10^{-2}$ г/л были смешаны после облучения. Аналогичная процедура была проделана для KгCl-эксиллампы. Были сняты спектры поглощения и флуоресценции исходных и облучённых растворов в соответствии со стандартной методикой на спектрофотофлуориметре СМ2203 (Беларусь), $\lambda_{\text{возб}} = 270$ нм. Был проведён сравнительный анализ полученных данных и сделаны выводы.

Результаты и их обсуждение

Спектры поглощения растворов ГК и нафталина имеют характерное длинноволновое смещение (особенно для высоких концентраций ГК), свидетельствующее об образовании комплекса ГК – нафталин. Константа комплексообразования равна $38.17 \cdot 10^4$ л/кгС, это значение хорошо согласуется с данными, полученными в работе [11]. На рис. 1 приведены спектры флуоресценции нафталина и ГК, облучённые лампой «Solar». На рис. 1, а представлены спектры растворов нафталина и ГК, смешанных после облучения, а на рис. 1, б – до облучения. Обращает внимание различие в спектрах 3 рис. 1, а и б. Интенсивность флуоресценции нафталина в растворе, полученном при смешении облучённых в течение 2 мин ГК и нафталина, в 1.5 раза выше интенсивности флуоресценции нафталина в растворе, в котором это смешение произошло до облучения. Таким образом, можно предположить, что в случае растворов, полученных при смешении облучённых нафталина и ГК, мы имеем дело с тушением флуоресценции. В то же время для растворов нафталина и ГК, смешанных до облучения, характерно фотохимическое разложение нафталина. Дополнительным подтверждением данной гипотезы является тот факт, что ряд максимумов интенсивностей флуоресценции нафталина рис. 1, б характеризуется наименьшими значениями не только по сравнению с рис. 1, а, но также по сравнению с рис. 2, а и б. Облучение растворов нафталина в присутствии ГК в течение 32 мин даёт минимальное значение интенсивности флуоресценции, равное 1.86 отн. ед. Этот минимум не характерен даже для растворов нафталина, облучённых в течение 32 мин

УФ-светом. Для проверки гипотезы фотохимической трансформации нафталина при облучении лампой «Solar» требуются дальнейшие исследования.

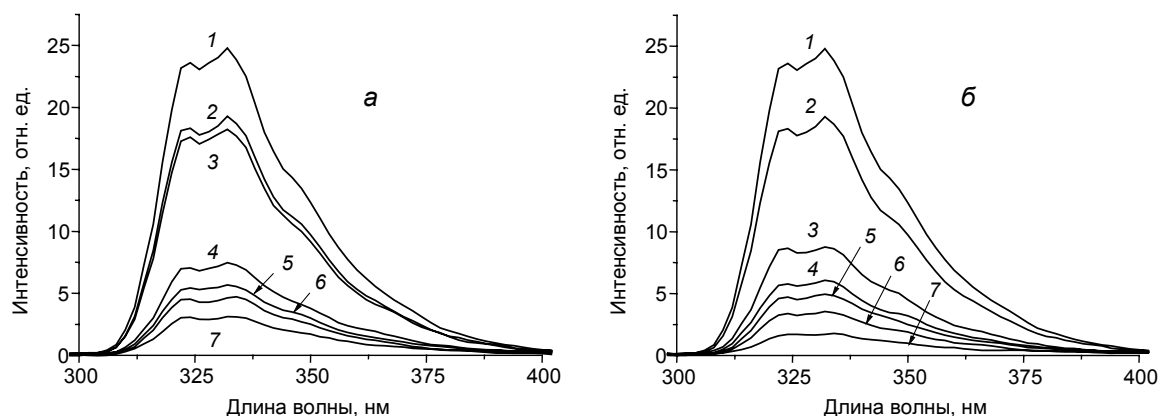


Рис. 1. Спектры флуоресценции нафталина (10^{-4} моль/л) (кр. 1), нафталина (10^{-4} моль/л) и ГК (10^2 г/л), облучённых лампой «Solar» в течение 0 (кр. 2), 2 (кр. 3), 4 (кр. 4), 8 (кр. 5), 16 (кр. 6) и 32 мин (7)

На рис. 2 представлены спектры флуоресценции нафталина и ГК, облучённые K₂S₂O₈-эксилампой. На рис. 2, *а* приведены спектры растворов нафталина и ГК, смешанных после облучения, а на рис. 2, *б* – до облучения. Аналогично предыдущему примеру, облучение смеси нафталина и ГК в течение 2 мин даёт заметно меньшее значение интенсивности флуоресценции нафталина, чем смешение облучённых растворов. Хотя следует признать, что разница в интенсивностях здесь не столь велика, как в случае облучения лампой «Solar». Возможно, при смешении облучённых растворов фотохимическая деградация нафталина также играет определённую роль, наряду с процессом тушения. Для интервала 4–32 мин рис. 2, *а* и *б* практически не отличаются друг от друга, фотохимическая трансформация нафталина несомненна в обоих случаях.

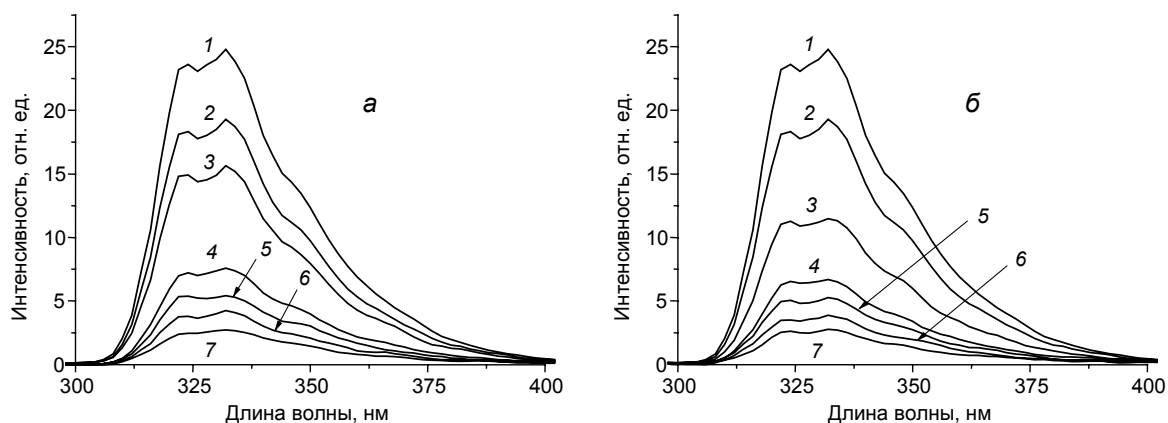


Рис. 2. Спектры флуоресценции нафталина (10^{-4} моль/л) (кр. 1), нафталина (10^{-4} моль/л) и ГК (10^{-2} г/л), облучённых K₂S₂O₈-эксилампой в течение 0 (кр. 2), 2 (кр. 3), 4 (кр. 4), 8 (кр. 5), 16 (кр. 6) и 32 мин (кр. 7)

Гипотезу о фотохимической трансформации нафталина при облучении лампой «Solar» в присутствии ГК можно подкрепить следующими теоретическими соображениями. При взаимодействии молекулы нафталина с макромолекулой ГК образуется комплекс, связь в котором осуществляется за счёт межмолекулярного π - π -электронного взаимодействия ароматической системы нафталина и ароматического фрагмента макромолекулы ГК. При облучении происходит процесс переноса энергии от макромолекулы ГК-донора к акцептору нафталина. Перенос энергии обуславливает фотохимический распад молекулярного комплекса и фотоокисление нафталина.

Выводы

1. Спектры поглощения растворов смеси ГК и нафталина имеют характерное длинноволновое смещение, свидетельствующее об образовании комплекса ГК – нафталин.
2. Константа комплексообразования нафталина и ГК равна $38.17 \cdot 10^4$ л/кгС.
3. Увеличение интенсивности флуоресценции нафталина при облучении в течение 2 мин смеси нафталина и ГК указывает на то, что происходит фотохимическая трансформация нафталина в процессе облучения модельным солнечным светом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mastral A. M. and Callén M. S. // *Environment. Sci. Technol.* – 2000. – V. 34. – No. 5. – P. 3051–3057.
2. Lu H. and Zhu L. // *J. Hazardous Mater.* – 2007. – V. 139. – No. 2. – P. 193–198.
3. Menichin E. // *Sci. Total Environment.* – 1992. – V. 116. – No. 1. – P. 109–135.
4. Hayase K. // *Sci. Total Environment.* – 1992. – V. 117. – No. 2. – P. 89–92.
5. Plaza C., Xing B., Fernández J. M., et al. // *Environment. Pollution.* – 2009. – V. 157. – No. 1. – P. 257–263.
6. Shemer H. and Linden K. G. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2007. – V. 187. – No. 2. – P. 186–195.
7. Xu C., Dong D., Meng X., et al. // *J. Environment. Sci.* – 2013. – V. 25. – No. 3. – P. 569–575.
8. Niu J., Sun P., and Schramm K. - W. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2007. – V. 186. – No. 1. – P. 93–98.
9. Чайковская О.Н., Соколова И.В. // *Изв. вузов. Физика.* – 2014. – Т. 57. – № 12. – С. 97–102.
10. Gauthier T. D., Shane E. C., Guerin W. F., et al. // *Environment. Sci. Technol.* – 1986. – V. 20. – No. 11. – P. 1162–1166.
11. Nechaev L. V., Tchaikovskaya O. N., Sokolova I. V., et al. // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2013. – V. 86. – No. 4. – P. 510–514.

*Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова
Томского государственного университета, г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 10.08.15.

**Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия