

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ФОТОДЕГРАДАЦИИ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ДЕЙСТВИИ ИЗЛУЧЕНИЯ КrCl-ЭКСИЛАМПЫ

Н. О. Вершинин, И. В. Соколова*, О. Н. Чайковская, К. А. Неволлина

УДК 535.34:632.954

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, Томск, просп. Ленина, 36, Россия; e-mail: sokolova@phys.tsu.ru

(Поступила 23 декабря 2014)

Исследован гербицид 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота в водном растворе. В качестве источника излучения использована КrCl-эксилампа с длиной волны излучения 222 нм. Показана динамика изменения концентрации токсиканта в растворе в течение УФ облучения. Рассчитаны константы реакции фоторазложения. Проведен хромато-масс-спектрометрический анализ фотопродуктов.

Ключевые слова: фотодеградация, 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота, эксилампа, фотореактор, продукты фотолиза.

A 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide in water solution was studied. An excilamp emitting at 222 nm was used as a radiation source. Dynamics of the toxicant concentration change during the UV-illumination was shown. The constants of photodegradation reaction were calculated. A chromatography-mass spectrometry analysis of photoproducts was performed.

Keywords: photodegradation, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, excilamp, photoreactor, photolysis products.

Введение. Каждый год синтезируются тысячи различных органических веществ для дальнейшего использования в качестве инсектицидов, гербицидов, детергентов, изолирующих материалов и др. Они сохраняются в окружающей среде длительное время и при попадании в атмосферу или водные источники могут приводить к серьезным экологическим проблемам [1]. Эти вещества переносятся ветром и водой, оказывают воздействие на людей и представителей дикой природы далеко от места использования. Молекулы многих из этих веществ очень устойчивы, сохраняются неизменными в природе в течение длительного времени и могут переходить от одного вида к другому по пищевой цепи. В условиях возрастающей антропогенной нагрузки на окружающую среду необходимы исследования процессов деградации экотоксикантов. Современные технологии окисления, применяемые для фоторазложения, сопровождаются возникновением высоких реакционных окислителей, таких как гидроксильный радикал ($\cdot\text{OH}$), и представляют собой особый тип реакций. Такие реакции позволяют удалить широкий ряд органических загрязнителей в различных природных, а также антропогенных объектах окружающей среды [2]. На сегодняшний день существует множество различных технологий осуществления процессов, приводящих к образованию гидроксильного радикала [3—8]. Они различаются как механизмом образования окислительной частицы, так и принципом и возможностями применения их для удаления органических загрязнителей.

2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д) является хлорированным гербицидом, широко используемым для контроля за широколиственным сорняком главным образом в хлебных злаках, травах, растениях, табаке и хлопке [9]. Эти гербициды — одни из наиболее часто встречающихся фотодеградирующих органических веществ в подземной и питьевой воде [10]. В результате фотодеградации 2,4-Д формируется одно очень важное промежуточное соединение: 2,4-дихлорфенол (2,4-ДХФ) [11]. Хлорфенолы встречаются

FEATURES OF THE PROCESS OF PHOTODEGRADATION 2,4-DICHLOROPHENOXYACETIC ACID UNDER THE INFLUENCE OF RADIATION K_rCl-EXCILAMPS

N. O. Verшинin, I. V. Sokolova*, O. N. Tchaikovskaya, and K. A. Nevolina (Tomsk State University, 36 Lenin Prosp., Tomsk, 634050, Russia; e-mail: sokolova@phys.tsu.ru)

ся во всех компонентах окружающей среды. Это результат различных процессов: естественного хлорирования органических соединений, биодеградации химикатов, дезинфекции питьевой воды [12]. Хлорфенолы являются слабыми кислотами, в водных средах они встречаются как в диссоциированной, так и в недиссоциированной форме. Фотохимия хлорфенолов включает в себя фотодиссоциацию, фотоизомеризацию, фотозамещение, фототрансформацию, фотоокисление. В основном фотодеградация какого-либо вещества в природных средах — это суперпозиция нескольких типов реакций, скорость и квантовый выход которых зависят от различных факторов. Характеристики спектра поглощения (длина волны и время облучения) и физико-химические свойства соединения играют главную роль в определении происходящих в нем фотохимических процессов [13]. Из-за повсеместного присутствия хлорфенолов в природных средах и их токсичных свойств понимание кинетики и механизма процессов фотодеградации этих соединений имеет важное значение. Несмотря на значительное количество публикаций, ряд вопросов, касающихся особенностей протекания процессов фотодеградации в таких системах, требует дальнейшего исследования.

Эксперимент. Исследованы водные растворы 2,4-Д и 2,4-ДХФ ($C = 50$ мг/л, Aldrich). Для полного растворения загрязнителей использована ультразвуковая ванна (“Сапфир”, 35 кГц, 120 Вт) при 30–40 °С в течение 15 мин. В качестве источника излучения для фотохимических исследований служила эксциплексная лампа на рабочих молекулах КгСл с параметрами: $\lambda_{\text{изл}} \sim 222$ нм, $\Delta\lambda = 5\text{—}10$ нм, $W_{\text{пик}} = 18$ мВт/см², $f = 200$ кГц, длительность импульса 1 мкс. Время облучения водных растворов, содержащих токсичные вещества, 1–150 мин. Выбор источника 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–Сл. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) позволяет анализировать водные растворы без пробоподготовки. ВЭЖХ-анализ проведен на приборе Waters со спектрофотометрическим детектором на диодной матрице. Хроматографическое разделение осуществлялось на колонке -Сл8.5 мкм, 4.6 мм × 25 см. Состав подвижной фазы: метанол 70 %, 4 мМ серная кислота 30 %. Скорость фазы 1 мл/мин. Спектры УФ поглощения зарегистрированы в области 220–380 нм. Хромато-масс-спектрометрический анализ (ХМС) образцов проведен на приборе Finnigan Trace DSQ (Thermo Electron Chromatography and Mass Spectrometry Division, США). Хроматографическое разделение осуществлялось на колонке -Сл8.5 мкм, 4.6 × 150 мм (США) при комнатной температуре. Элюирование проведено в изократическом режиме. Состав подвижной фазы: ацетонитрил 20 %, 0.1 %-ная уксусная кислота 80 %; скорость потока 0.5 мл/мин.

Результаты и их обсуждение. Схема проточного реактора с использованием эксцилamps и спектры поглощения 2,4-Д приведены в [14], где показана возможность фоторазложения гербицида при воздействии излучением КгСл-эксцилamps. В настоящей работе исследуются особенности механизма и кинетики фотодеградации 2,4-Д под действием излучения КгСл-эксцилamps.

Использованы водные растворы как модельные объекты, подобные встречающимся в природной среде, подверженной антропогенному загрязнению. Проведена серия анализов по выбору оптимальной скорости фотореактора, объема облучаемого раствора, начальной концентрации гербицида. На рис. 1 представлены спектры поглощения, а также кинетические кривые 2,4-Д при различной начальной концентрации. Дальнейший анализ проведен для концентрации 50 мг/л. Типичная хроматограмма 2,4-Д представлена на рис. 2. УФ детектор позволяет наблюдать два максимума поглощения 2,4-Д при 222 и 283 нм.

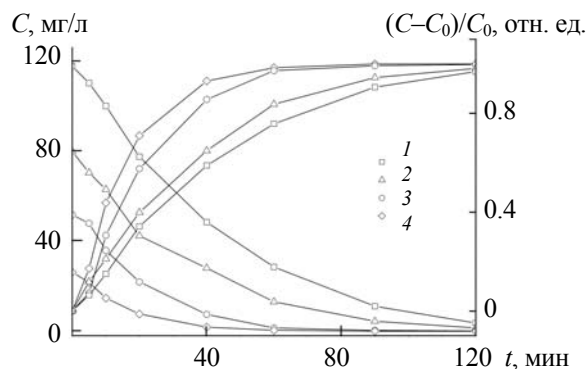


Рис. 1. Зависимость изменения концентрации и степени превращения водных растворов 2,4-Д от времени облучения КгСл-эксцилamps (222 нм) при различных начальных концентрациях: 110 (1), 75 (2), 50 (3) и 25 мг/л (4)

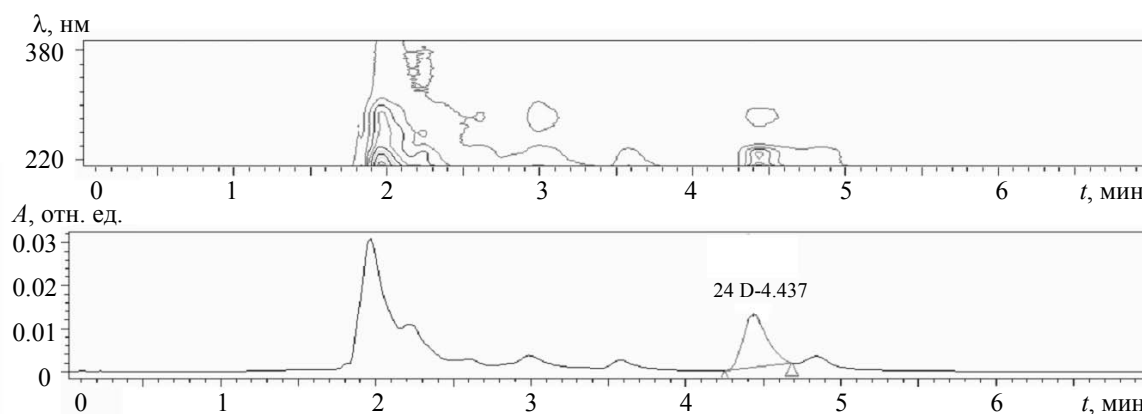


Рис. 2. Хроматограмма 2,4-Д (50 мг/л) после 60 мин облучения КгСl-эксилампой

Данные ХМС анализа 2,4-Д показывают наличие основных фотопродуктов и накопление в системе фотопродукта с временем удерживания 1.95 мин. В табл. 1 представлены результаты эксперимента. Как видно, 2,4-Д подвергается фоторазложению под действием излучения КгСl-эксилампы. Эффективное время облучения 60 мин. Данные ВЭЖХ и ХМС согласуются между собой. Основной фотопродукт 2,4-ДХФ также подвергается фоторазложению. Кроме того, обоими методами найден фотопродукт, образующийся в течение всего облучения, выходящий на хроматограмме перед 2,4-Д (рис. 2). На рис. 3 представлена динамика изменения концентрации основных фотопродуктов, образующихся во время облучения. Как видно, 2,4-ДХФ наблюдается с первых минут. Начиная с 10-й минуты концентрация 2,4-ДХФ падает. Концентрация в растворе 2-хлорфенола и 4-хлорфенола с первых минут облучения увеличивается, к 60-й минуте падает практически до нуля. Для фотопродуктов, не содержащих хлора (гидрохинон и бензохинон), характерно накопление в системе до 60 мин, затем небольшое уменьшение концентрации. Таким образом, найденные фотопродукты, накапливающиеся в системе, частично расшифрованы.

Т а б л и ц а 1. Концентрация 2,4-Д и 2,4-ДХФ (мг/мл) в течение облучения КгСl-эксилампой

$t_{\text{обл}}, \text{мин}$	$C_{2,4\text{-Д}} (\text{ВЭЖХ})$	$C_{2,4\text{-ДХФ}} (\text{ВЭЖХ})$	$C_{2,4\text{-Д}} (\text{ХМС})$
0	50	0	50
2.5	50	0	—
5	47.992	0	—
10	35.932	3.925	—
20	21.92	4.465	21.21
40	7.456	3.103	—
60	1.4115	2.05	1.62
90	0.343	1.617	1.34
120	0.117	1.46	—
150	—	—	—

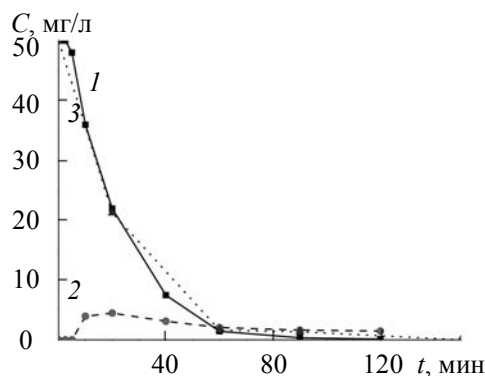


Рис. 3. Изменения концентрации 2,4-Д (1, 2) и 2,4-ДХФ (3), полученные методом ВЭЖХ (1, 3) и ХМС (2)

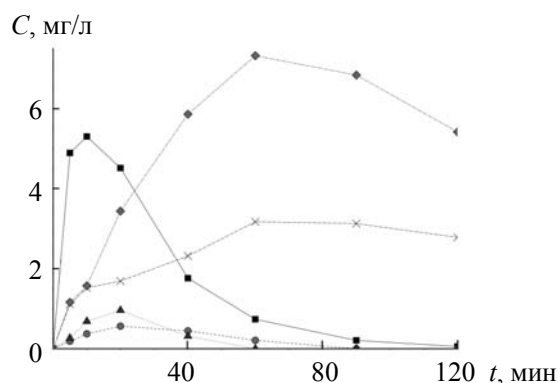


Рис. 4. Зависимости убыли концентрации фотопродуктов 2,4-Д (50 мг/л) от времени облучения КгСl-эксилампой: 2,4-дихлорфенол (■), 4-хлорфенол (●), 2-хлорфенол (▲), бензохинон (×), гидрохинон (◆)

Наиболее вероятным местом присоединения $\cdot\text{OH}$ к 2,4-Д является атом C_1 (атом углерода бензольного кольца, связанный с атомом кислорода). За этим следует реакция отрыва заместителя. Возможно несколько путей реакции: первый — отрыв атома хлора и образование гидрохинонов, второй — образование дибензодиоксинов.

Заключение. Получены результаты по деградации 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (50 мг/л) с помощью проточного фотореактора. Данные, полученные с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрического анализа, согласуются между собой. Использование фотореактора с КгСl-эксилампой позволило провести деградацию гербицида. Эффективная фотодegradация под действием КгСl-эксилампы достигается за 60 мин. Получена динамика изменения концентрации основных фотопродуктов, образующихся в течение облучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки России (задание № 2014/223 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания, проект 1766).

- [1] Дж. Е. Джирард. Основы химии окружающей среды, Москва, Физматлит (2008) 421—423
- [2] A. Laganà, A. Bacaloni, I. D. Leva, A. Faberi, G. Fago, A. Marino. *Anal. Chim. Acta*, **462** (2000) 187—198
- [3] E. Piera, J. C. Calpe, E. Brillas, X. Domenech, J. Peral. *Appl. Catal. B: Environ.*, **27** (2000) 169—177
- [4] C. Y. Kwan, W. Chu. *Water Res.*, **37** (2003) 4405—4412
- [5] S. Horikoshi, H. Hidaka, N. Serpone. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **161** (2004) 221—225
- [6] J. M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, S. Malato, J. Blanco. *Appl. Catal. B: Environ.*, **17** (1998) 15—23
- [7] J. Matos, J. Laine, J. M. Herrmann. *J. Catal.*, **200** (2001) 10—20
- [8] A. J. Chaudhary, S. M. Grimes, Mukhtar-ul Hassan. *Chemosphere*, **44** (2001) 1223—1230
- [9] C. Poll, H. Pagel, M. Devers-Lamrani, F. Martin-Laurent, J. Ingwersen, T. Streck, E. Kandeler. *Soil Biol. Biochem.*, **42** (2010) 1879—1887
- [10] A. Topalov, B. Abramovic, D. Molnár-Gábor, J. Csanádi, O. Arcson. *J. Photochem. Photobiol. A*, **140** (2001) 249—253
- [11] Н. О. Вершинин, О. Н. Чайковская, Е. А. Каретникова, И. В. Соколова. *Вода: химия и экология*, № 4 (2013) 84—91
- [12] M. Czaplicka. *Sci. Total Environ.*, **322** (2004) 21—39
- [13] M. Czaplicka. *J. Hazard. Mater., B*, **134** (2006) 45—59
- [14] Н. О. Вершинин, И. В. Соколова, О. Н. Чайковская. *Журн. прикл. спектр.*, **80**, № 4 (2013) 615—618 [N. O. Vershinin, I. V. Sokolova, O. N. Tchaikovskaya. *JAS*, **80** (2013) 600—603]