

И.В. Соколова, О.Н. Чайковская, Н.Б. Сульимова

Фотохимические методы для решения экологических проблем гидросферы

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова, г. Томск

Поступила в редакцию 30.09.99 г.

Дан обзор литературы по различным методам обработки воды. Сложность фотопревращений, происходящих под действием УФ-излучения (как естественного, так и осуществляемого с целью очистки) в водных средах с загрязняющими примесями, приводит к настоятельной необходимости анализа и контроля таких явлений.

Вода – самое распространенное природное соединение – источник жизни и условие ее формирования на Земле [1]. Ограниченность водных ресурсов, их загрязнение создают исключительно сложные проблемы для человечества. По официальным данным [2], каждый второй житель России пьет воду, не соответствующую гигиеническим требованиям. Причем особенно тяжелое положение сложилось в бассейнах рек Дона, Камы, Волги, Белой, Томи. На отдельных участках этих рек в воде наблюдаются значительные концентрации таких техногенных загрязняющих примесей, как фенолы, нефтепродукты, хлорорганические пестициды, аммонийный и нитратный азот, ионы тяжелых металлов.

Вследствие этого актуальна проблема разработки методов подготовки воды и ее очистки от различного рода примесей. На сегодняшний день известно много современных методов очистки и сохранения воды: электронно-лучевая обработка воды и сточных вод, плазмохимические и фотохимические методы очистки воды, применение озона, перекиси водорода и реактива Фентона (катализаторы – соли Fe^{2+}), химическое окисление, действие ультразвука, окисление в воде при сверхкритических условиях [3].

Интерес в мире к новым технологиям для охраны окружающей среды очень велик. Он проявляется как в разработке теоретических основ, так и в прикладных проблемах. В ряде рассматриваемых технологий осуществляется переход от лабораторных исследований к промышленным внедрениям. Часто различные методы комбинируются совместно для усиления требуемого эффекта. Например, воздействие ультрафиолетового (УФ) света + пероксид водорода, воздействие УФ-света + пероксид водорода + озон, воздействие УФ-света + реактив Фентона и другие комбинации. В случае, когда часть примесей биоразлагаема, используются комбинированные фотохимические и биологические методы.

Обсудим фотохимические методы воздействия на органические примеси в воде (возможна вариация облучающего света по мощности, длительности и спектральному составу), отметим особенности, возникающие при протекании фотопроцессов при комбинированном применении различных методов.

Воздействие УФ-излучением различной мощности является одной из важных технологий очистки воды от примесей органических молекул, так как при этом происходит фотораспад молекул. Затем стоит задача удаления продуктов фотораспада различными методами (например, сорбционными). Сложность фотопревращений, происходящих под действием УФ-излучения в водных средах с загрязняющими примесями, приводит, как уже отмечалось [4], наряду с разработкой прикладных технологий и к настоятельной необходимости фундаментальных фотохимических исследований. Однако большинство публикуемых фотохимических работ относятся к системам неводных растворов. В то же время очевидно, что фундаментальное изучение фотохимических процессов в водных средах было бы чрезвычайно полезно как с теоретической, так и практической точки зрения. Что касается исследований процессов фотолиза органических соединений в водных средах, то они немногочисленны, носят излишне прикладной характер. Это и позволило известному канадскому фотохимику, представителю фирмы Solarchem Environmental System, Дж. Р. Болтону сделать следующий вывод: «Существует настоятельная необходимость фундаментального фотохимического исследования, позволяющего объяснить механизмы реакции фотолиза и развить новые фотохимические процессы разложения, понять их механизмы и устранить кинетические барьеры. Особенно полезно будет фундаментальное изучение фотохимических процессов в водных растворах» [4].

Фенол является объектом, на котором необходимо сосредоточить внимание в первую очередь. Во-первых, фенолы относятся к наиболее распространенным, приоритетным загрязнителям окружающей среды во всем мире [5], так как они производятся в объемах и попадают в окружающую среду вместе с промышленными выбросами (табл. 1), а также при аварийных разливах и утечках при транспортировке [6]. Фенолы оказывают крайне неблагоприятное воздействие на живые организмы и отличаются высокой токсичностью [7, 8]. Во-вторых, концентрация таких экотоксикантов особенно велика в водах нашего Западно-Сибирского региона, т.е. важна специфика источников загрязнений конкретного региона [9]. В-третьих, феноксильные и оксифенильные группы

входят в молекулы многих органических соединений, фенол является промежуточным продуктом фотоокисления большого числа ароматических соединений [6, 10]. Нормативы, принятые для питьевой воды, устанавливают предельно допустимую концентрацию фенолов на уровне 0,5 мкг/л [11].

Т а б л и ц а 1

Содержание фенолов в сточных водах различных производств [12]

Тип источника	Концентрация, г/л
Газификация:	
кокса	следы – 0,007
антрацита	0,01 – 0,10
каменного угля	2,30
сланца	0,62 – 1,20
бурого угля	0,50 – 6,00
торфа	1,20 – 5,20
Производство:	
фенола	12,00 – 15,00
смола	0,01 – 35,20
ДВП	0,08
пластмасс	30,00
фенолформальдегидных смол	30,00
красок и лаков	0,40
полиакрилатов	4,20
Нефтехимические заводы	0,20 – 0,40
Переработка древесины	0,39
Коксохимическое производство	0,40 – 6,70
Горнорудное производство	7,00 – 12,00

Агентство по охране окружающей среды (ОС) США и Европейская комиссия включили фенол в списки наиболее приоритетных (в плане изучения) загрязнителей [12]. Основные источники внесения фенолов в окружающую среду суммированы в табл. 1. Фенолы используются для дезинфекции, а также для изготовления клеев и фенолформальдегидных пластмасс. Кроме того, они входят в состав выхлопных газов от бензиновых и дизельных двигателей, образуются при сжигании и коксовании дерева и угля. В природные воды фенолы могут попадать также в результате различных биохимических процессов, например при гниении растительных материалов, выщелачивании почв и т.д. [13].

Под действием температурных перепадов, солнечной радиации, биотических и абиотических превращений, изменения pH среды водных объектов ОС исходные фенолы дают спектр новых, зачастую более опасных продуктов. Так, при хлорировании питьевой воды, в которой содержатся фенолы, они могут образовывать канцерогены 1-го класса – дибенздиоксины [14]. Кроме того, фенолы обладают острой фитотоксичностью, способствующей нарушению связей в экосистеме водоемов.

Предельно допустимые концентрации (ПДК) фенолов варьируются от 1 до 0,0004 мг/л, причем суммарная концентрация фенолов в хлорированной воде не должна превышать 0,001 мг/л [15], это обусловлено указанными процессами трансформации, протекающими при хлорировании фенолов. ПДК некоторых фенолов представлены в табл. 2. Таким образом, очевидна необходимость строгого контроля за содержанием и трансформацией фенолов в различных природных водных объектах.

Т а б л и ц а 2

ПДК некоторых фенолов

Соединение	ПДК, мг/л	Растворимость, г/л
Фенол	0,001	6,70
<i>o</i> -Крезол	0,050	31,00
<i>m</i> -Крезол	0,004	24,20
<i>p</i> -Крезол	0,050	24,00
<i>n</i> -Хлорфенол	1,000	27,10
<i>n</i> -Нитрофенол	0,060	13,50
2,4-Динитрофенол	0,030	5,60
<i>o</i> -Аминофенол	0,011	17,00
<i>m</i> -Аминофенол	0,050	26,00
<i>p</i> -Аминофенол	0,050	11,00
2,4-Дихлорфенол	0,002	4,60
2,4,6-Трихлорфенол	0,0004	0,80

Скорость распада фенолов в воде зависит как от их химического строения, так и от окружающих условий. Особую роль при этом играют УФ-излучение, микроорганизмы и концентрация кислорода в воде. Необходимо иметь в виду, что наиболее распространенный метод химического обеззараживания воды и один из методов химического окисления – хлорирование, приводит к появлению в ней токсичных хлорпроизводных органических соединений, дальнейшие превращения которых имеют свои особенности. Так, хлорфенолы, образующиеся в сильно хлорированной воде, ухудшают вкус и качество воды в еще большей степени, чем негалогенизированные фенолы. Кроме того, такое вещество, например, как пентахлорфенол, обладая сильными фунгицидными, инсектицидными и бактерицидными свойствами, особенно широко используется при обработке древесины, находит применение и в других областях. Пентахлорфенол может попадать в организм через кожу, с водой, пищей и с вдыхаемым воздухом. Благодаря высокой липофильности это вещество накапливается в жировых отложениях, печени и очень медленно выводится из организма. Оно очень токсично. Для человека минимальная летальная доза равна 2 г.

Из-за повышенной опасности в последнее время к применению этого препарата в закрытых помещениях стали относиться с большей осторожностью, используя его только на открытом воздухе. В Финляндии из-за высокой концентрации предприятий лесной и деревообрабатывающей промышленности реки и озера оказались загрязненными хлорфенолами [9]. Фенолами загрязнены и прибрежные воды Финского залива. Продуктами окисления хлорпроизводных фенолов и полихлорированных бифенилов могут оказаться сравнительно недавно открытые суперэко-токсиканты – хлорированные диоксины [9]. Поэтому несмотря на то, что среди методов водообработки хлорирование является самым распространенным на данный момент времени (так как хлор сравнительно недорогой, не вызывает трудностей при использовании, активен и обладает широким спектром антимикробного действия, легко дозируется и контролируется), необходимо разрабатывать и применять альтернативные методы.

Из физических методов наибольшее применение нашел УФ-метод обработки как безреагентный и экологически чистый. Создание мощных источников излучения, новые конструктивные решения УФ-установок, снабженных чувствительными датчиками, позволяющими контролировать и измерять интенсивность излучения в обрабатываемой воде и обеспечивать автоматическое регулирование

интенсивности в зависимости от качества обрабатываемой воды, сделали этот метод конкурентоспособным и сравнимым по стоимости с хлорированием. Начиная с 80-х годов на Западе эта технология интенсивно развивается для водоочистки. За последние 10–15 лет в США, Канаде и Западной Европе пущены и действуют около 150 УФ-станций обработки воды с расходом от 10 до 350 м³/сут. УФ-технология получает большее распространение в Новой Зеландии, на Ближнем Востоке.

Первая установка для обработки воды УФ-излучением в нашей стране была пущена в эксплуатацию в городе Уфе [17], затем в Москве. В настоящее время метод применяется и у нас, особенно на водопроводных станциях. Используемые подземные воды – высокопрозрачные и практически бесцветные. В этом случае УФ-обработка по стоимости ниже, чем хлорирование.

В качестве источников используют ртутно-кварцевые лампы высокого давления, аргоно-ртутные лампы низкого давления с ультрафиолетовым стеклянным баллоном.

Интенсивное внедрение УФ-дезинфекции воды в средних и больших объемах связано с рядом преимуществ [16].

1) Энергозатраты в промышленных установках в 3–4 раза меньше общего энергопотребления озонаторных систем.

2) Степень УФ-дезинфекции не линейно, а экспоненциально растет с увеличением дозы УФ-облучения, поэтому незначительное увеличение мощности при заданном расходе обрабатываемой жидкости в несколько раз повышает степень дезинфекции. В случае передозировки отсутствуют отрицательные эффекты в отличие от окислительных технологий.

3) Современные УФ-комплексы на основе дуговых ламп низкого давления работают на промышленном питании с напряжением 110, 220, 380 В, озонаторные комплексы – от 8 до 30 кВт, что соответствует высоким требованиям по электробезопасности и квалификации обслуживающего персонала.

4) Приборы имеют высокую степень надежности и просты в эксплуатации, отсутствуют технологически опасные ингредиенты (озон, хлор).

5) Использование УФ-излучения не меняет окислительных характеристик воды, т. е. отсутствуют побочные эффекты.

6) Продолжительность обработки минимальна.

7) По сравнению с озонированием УФ-обработка требует в 2 раза меньше капиталовложений и в 5 раз меньше эксплуатационных затрат. Это связано с незначительными затратами электроэнергии, отсутствием потребности в дорогостоящих реагентах.

При фотохимической обработке воды используются два типа фотореакций: прямой и косвенный фотолиз, часто они применяются совместно [9]. В прямом фотолизе свет поглощается самим разлагаемым веществом, при косвенном – промежуточным соединением – сенсибилизатором, или инициатором. К косвенному фотолизу относятся считающиеся в настоящее время одними из самых перспективных комбинированные методы очистки, в которых осуществляется комплексное воздействие на обрабатываемую воду УФ и химическими окислителями: O₃ и (или) H₂O₂. Эффективность косвенного фотолиза через фотосенсибилизаторы зависит от концентрации образующихся высокорекреационных частиц – форм активного кислорода, в первую очередь ОН-радикалов.

Эффективность прямого фотолиза зависит от интеграла перекрытия контуров полос поглощения разлагае-

мого вещества и излучения источников света. В настоящее время еще отсутствует номенклатура (подходящая по диапазонам для разложения загрязнителей) либо широкополосных УФ-излучателей, либо узкополосных, перекрывающихся по диапазону. Но разработка таких излучателей постоянно ведется.

При комбинировании УФ-излучения и химических окислителей O₃ или H₂O₂ может наблюдаться синергетический эффект, обусловленный образованием форм активированного кислорода, прежде всего свободных ОН-радикалов при фотолизе озона и пероксида водорода. ОН-радикалы – это сильные неспецифические окислители. Но нужны оптимальные режимы применения комбинированных методов, иначе вместо достижения синергетических эффектов наблюдается резкое снижение эффективности очистки по сравнению с применением какого-либо одного метода. УФ-обработка воды обладает слабо выраженным последствием, и для предупреждения вторичного загрязнения в водопроводных сетях при их сомнительном состоянии используется дополнительное хлорирование. Это еще раз говорит о том, что необходимы фундаментальные исследования и разработка методов, обеспечивающих резкую интенсификацию процессов водообработки.

УФ-обработка, которая используется на сегодняшний день, преследует прежде всего цели обеззараживания воды, а не уничтожения вредных химических веществ, находящихся в ней. Конечно, в основе бактерицидного действия УФ-лучей также лежат фотохимические реакции, в результате которых происходят необратимые повреждения ДНК. Так же, как на ДНК, УФ-лучи действуют и на другие структуры клетки, в частности на РНК и клеточные мембраны. Максимум бактерицидного действия наблюдается при λ = 250÷260 нм. Источники УФ-излучения – ртутные лампы низкого и высокого давления. Фотохимические превращения растворенных в воде химических веществ исследованы слабо.

Недостаток УФ-метода – это возможная фотореактивация бактерий, т.е. необходимо правильно подбирать энергию. А также возможна и реактивация под действием Солнца. Но УФ-технологии широко используются в Северной Америке. Крупнейшая в мире УФ-станция расположена в городе Калгари (Канада) и имеет производительность более 1 млн. м³/сут.

Многие вопросы еще не исследованы. Существуют и противоречивые данные. Действительно, известен, например, факт сильного влияния значения рН-среды на эффективность фотолиза при облучении ртутной лампой [18], но практически отсутствует объяснение этого факта. Природные воды сильно варьируются по значениям рН [19], поэтому в реальных условиях среда может различным образом влиять на процессы фотолиза экотоксикантов, а наложение дополнительных факторов воздействия при непрямых, комбинированных методах фотолиза еще более усложнит механизмы протекающих фотопроцессов.

Существуют и нерешенные вопросы, связанные с механизмами влияния кислорода и кислородсодержащих соединений на фотопревращения в водных растворах. С одной стороны, известно, что хлорирование фенолов в значительной степени замедляет процессы фоторазложения с участием кислорода [20]. С другой стороны, есть данные о том, что реакции полихлорфенолов с синглетным кислородом достаточно эффективны в водных средах [21]. Поэтому необходимо комплексное фундаментальное исследование влияния Cl-замещения фенола на процессы гомогенно-

го фотолитиза в водных растворах и роли кислорода и кислородсодержащих соединений в их протекании. Причем такие результаты будут полезны не только для создания более эффективных методик обработки питьевой воды с помощью облучения, но и методик фотоокисления сточных вод, загрязненных фенольными пестицидами. Кроме того, в описанных в литературе исследованиях фотолитиза фенола и его замещенных обычно использовали ртутные лампы в качестве источников возбуждения [20] и практически нет работ по планируемому нами сравнительному анализу протекания процессов гомогенного фотолитиза в водных растворах под действием источников излучения различного спектрального состава и мощности (ртутные лампы, эксимерные лампы, эксимерные лазеры).

С использованием метода частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием со спектроскопической параметризацией и теории внутримолекулярных фотофизических процессов [22] рассчитаны энергии электронно-возбужденных состояний фенола и его комплексов с водой. Нами исследована зависимость квантового выхода флуоресценции от энергии возбуждения. Показано, что наблюдаемая экспериментально зависимость квантового выхода флуоресценции от энергии возбуждения определяется фотолитизом фенола. Рассмотрена фотореакция разрыва связи ОН. Установлены ее механизм и электронно-возбужденные состояния, в которых она происходит [23].

Экспериментально нами определены условия образования (различные значения рН) и спектрально-люминесцентные свойства ионных форм фенола в воде (нейтральная, анионная, катионная), а также показано, что при возбуждении фенола возрастают как кислотные, так и основные свойства [24]. В первом возбужденном франк-кондоновском состоянии, которое активно участвует в фотопревращениях молекулы, фенол в нейтральной воде (рН = 6-7) может существовать в нейтральной, анионной и катионной формах. Из анализа полученных флуоресцентных данных нами сделан вывод о том, что в процессе фотопревращений участвуют вышеуказанные формы [25]. Нами получены спектрально-люминесцентные и хроматографические свойства предполагаемых фотопродуктов распада фенола под действием УФ-излучения [26]. Используя в качестве источника облучения эксимерный ХеСl-лазер, мы получили различие в составе продуктов фотолитиза фенола по сравнению с УФ-светом ртутных ламп [27].

Обзор известных к настоящему времени методов водоподготовки и проблем, возникающих при применении методов фотолитиза для разложения имеющихся в воде экотоксикантов, а также полученные нами результаты позволяют сделать вывод о перспективности использования методов прямого и косвенного фотолитиза для решения экологических задач и о необходимости дальнейших фундаментальных исследований механизмов фотопревращений.

Работа поддержана грантом РФФИ «р98сибирь» № 98-03-03059 и грантом Минобразования № 49 в облас-

ти охраны окружающей среды и экологии человека на 1998–2000 гг.

1. Синюков В.В. Вода известная и неизвестная. М.: Знание, 1987. 176 с.
2. Яковлев С., Журба М. Забытый чистый вкус. Российская газета от 23 мая 1997. С. 20.
3. Лукаев А. // Химия высоких энергий. 1998. Т. 32. № 3. С. 237–240.
4. Bolton J.R. // EPA European Photochemistry Association Newsletter. 1991. № 4. Р. 40–45.
5. Gonzalez M.C., Braun A.M. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1996. V. 93. P. 7–19.
6. Архипова М.Б., Терещенко Л.Я., Архипов Ю.М. // Экологическая химия. 1998. Т. 7. № 4. С. 229–242.
7. Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. Л.: Химия, 1982. 215 с.
8. Aitken M., Massey J., Chen T., Heck P. // Water Res. 1994. V. 28. P. 1879–1889.
9. Холодкович С.В., Юшина Г.Г., Апостолова Е.С. // Экологическая химия. 1996. Т. 5. № 2. С. 75–106.
10. Dulin D., Drossman H., Theodore M. // Env. Sci. Techn. 1986. V. 20. P. 72–77.
11. Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию. М.: Мир, 1997. 232 с.
12. Экологическая химия / Под ред. Ф. Корте. М.: Мир, 1997. 396 с.
13. Лозановская И.Н., Орлов Д.С., Садовникова Л.К. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. М.: Высш. школа, 1998. 287 с.
14. Состояние окружающей природной среды в Томской области / Ежегодный обзор Госкомитета по охране ОС, 1997.
15. Белоусова М.Я., Авгуль Т.В., Сафонова Н.С. и др. Основные свойства нормируемых в водах органических соединений. М.: Наука, 1987. 104 с.
16. Гончарук В.В., Потапченко Н.Г. // Химия и технология воды. 1998. Т. 20. № 2. С. 190–217.
17. Таубе П.З., Баранова А.Г. Химия и микробиология воды: Учебник. М.: Высш. школа, 1983.
18. Castrantias H.M., Gibilisko R.D. // ACS Symp. Ser. 1990. V. 422. P. 413–422.
19. Лазарева В.И., Комово В.Е. // Водные ресурсы. 1998. Т. 25. № 6. С. 683–693.
20. Legrini O., Oliveros E., Braun A.M. // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 671–698.
21. Lissi E.A., Encinas M.V., Lemp E., Rubio M.A. // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 712–713.
22. Майер Г.В., Артюхов В.Я., Копылова Т.Н., Соколова И.В. // Изв. вузов. Физика. 1998. № 8. С. 76–87.
23. Майер Г.В., Базыль О.К., Артюхов В.Я., Соколова И.В. // Изв. вузов. Физика. 1999. № 5. С. 3–7.
24. Сульtimoва Н.Б. // 37 Межд. конф. «Студент и научно-технический прогресс». Химия: Тезисы докл. Новосибирск: Изд. НГУ, 1999. С. 151.
25. Чайковская О.Н., Соколова И.В., Сульtimoва Н.Б. // 4-й Межд. симпозиум «Оптика атмосферы и океана»: Тезисы докл. Томск: Изд.-во «Спектр», 1999. С. 118.
26. Мизин П.А. // 3-я Межд. конф. «Молодежь и наука: проблемы и перспективы»: Тезисы докл. Томск: Изд. ТГПУ, 1999. С. 284.
27. Tchaikovskaya O.N., Sokolova I.V., Kuznetsova R.T., Swelichny V.A., Kopylova T.N., Mayer G.V. // 6 Inter. Conf. MAFS6 (Abstracts). Paris, France, 1999. P. 177.

I.V. Sokolova, O.N. Chaikovskaya, N.B. Sultimova.
Photochemical methods for solving the logical problems of hydrosphere.

Water is an inalienable condition of human existence, health and activity. Complexity of photoprocesses under UV light (both natural and with a purpose of treatment) in aqueous solutions with contaminating additions requires development of methods of analysis and control.