

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ
ім. А.В. ДУМАНСЬКОГО

На правах рукопису

Кравченко Ганна Михайлівна

УДК: 66.085+547.56+504.4

ФОТОХІМІЧНА ДЕСТРУКЦІЯ ФЕНОЛУ У ГУМУСОВМІСНИХ ВОДАХ

21.06.01– екологічна безпека

Дисертація

на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Науковий керівник

Пшинко Галина Миколаївна,

доктор хімічних наук

Київ – 2017

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	5
ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. ДЕСТРУКЦІЯ ФЕНОЛУ У ГУМУСОВМІСНИХ ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ ПІД ВПЛИВОМ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ФАКТОРІВ.....	12
1.1. Природна вода як багатокomпонентна фотокаталітична система.....	12
1.2. Трансформація фенолу у природному водному середовищі.....	16
1.3. УФ-технології в системах очищення води	21
1.3.1. Загальна характеристика УФ-випромінювання	21
1.3.2. Вдосконалені окисні процеси	24
1.3.3. Вакуумний ультрафіолет.....	26
1.4. Вплив гумінових речовин на фотодеструкцію екотоксикантів.....	32
Висновки до розділу 1	37
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	39
2.1. Об'єкти дослідження.....	39
2.1.1. Матеріали та реагенти, використані в роботі.....	39
2.2. Методи дослідження.....	44
2.2.1. Екстракційно-фотометричний метод визначення концентрації летких з водяною парою фенолів у водних розчинах.....	44
2.2.2. Флуориметричний метод визначення концентрації летких з водяною парою фенолів у водних розчинах	45
2.2.3. Проведення магнітної обробки водних розчинів.....	48
2.2.4. Методи визначення концентрації та фізико-хімічних властивостей гумусових кислот	49
2.2.5. Аналіз зв'язування летких з водяною парою фенолів гумусовими кислотами.....	49
2.2.6. Аналіз загального органічного вуглецю	51
2.2.7. Проведення ультрафіолетової обробки водних розчинів	53
2.2.8. Визначення концентрації пероксиду водню.....	55

	3
2.2.9. Метод динамічного світлорозсіювання	56
2.2.10. Оцінка достовірності результатів експериментів	58
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ ЛЕТКИХ З ВОДЯНОЮ ПАРОЮ ФЕНОЛІВ З ГУМУСОВИМИ КИСЛОТАМИ	60
3.1. Вибір методу визначення концентрації летких з водяною парою фенолів у гумусовмісних водах.....	60
3.1.1. Оцінка можливості використання екстракційно-фотометричного методу для визначення фенолу у гумусовмісних водних розчинах.....	61
3.1.2. Оцінка можливостей використання флуориметричного методу для визначення фенолу та його похідних	63
3.1.3. Дослідження можливості використання флуориметричного методу для визначення фенолу у гумусовмісних водних розчинах	66
3.2. Вплив тривалості зберігання та рН модельних розчинів фенолу на його визначення	69
3.3. Вплив рН, природи і концентрації ГФК та тривалості їх контакту з фенолом на його визначення.....	72
3.4. Вплив магнітної обробки на визначення летких з водяною парою фенолів у гумусовмісних розчинах.....	76
3.5. Константи зв'язування летких з водяною парою фенолів ГФК.....	79
3.6. Вплив концентрації ГФК на їх фізико-хімічні параметри	83
Висновки до розділу 3	86
РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ ФОТОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ТА ІНШИХ ФІЗИКО- ХІМІЧНИХ ФАКТОРІВ НА ДЕСТРУКЦІЮ ФЕНОЛУ У ПРИРОДНИХ ГУМУСОВМІСНИХ ВОДАХ.....	87
4.1. Дослідження фотодеструкції фенолу під впливом УФ-випромінювання з $\lambda = 254$ та $\lambda = 185$ нм.....	88
4.2. Порівняльний аналіз ефективності фотодеструкції фенолу при УФ- опроміненні світлом з $\lambda = 185$ та 254 нм	90
4.3. Дослідження фотолізу води під впливом ВУФ-випромінювання.....	93

4.3.1. Дослідження впливу рН та CO ₂ на фотоліз води	95
4.3.2. Дослідження впливу температури на фотоліз води.....	98
4.3.3. Застосування ВУФ-фотолізу та методу динамічного світлорозсіювання для дослідження процесів асоціації води	100
4.4. Дослідження фотолізу води в присутності неорганічних солей під впливом ВУФ-випромінювання	107
4.5. Дослідження фотолізу гумусовмісних водних розчинів під впливом ВУФ- випромінювання	118
4.6. Дослідження фотодеструкції фенолу у гумусовмісних водних розчинах під впливом УФ-випромінювання	122
Висновки до розділу 4	124
РОЗДІЛ 5. ЗАСТОСУВАННЯ ВУФ-ВИПРОМІНЮВАННЯ ДЛЯ ФОТОДЕСТРУКЦІЇ ФЕНОЛУ	126
5.1 Дослідження ВУФ-деструкції фенолу	127
5.2 Математична модель деструкції фенолу ВУФ-випромінюванням	133
Висновки до розділу 5	138
ВИСНОВКИ.....	139
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	141

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

БУВ –	лампа бактерицидна з увіолевим склом
ВУФ –	вакуумний ультрафіолет
ГДК –	гранично допустима концентрація
ГК –	гумінові кислоти
ГР –	гумінові речовини
ГФК –	гумусові кислоти
ДБ –	лампа дугова бактерицидна
ДО –	діоксигеназа
ДРБ –	лампа дугова ртутно-бактерицидна
ДРШ –	лампа дугова ртутна шарова
ЕТ –	екотоксикант
ІЧ –	інфрачервоний
ЛПФ –	леткі з водяною парою феноли
МДС –	метод динамічного світлорозсіювання
ОВП –	окисно-відновний потенціал
ПК –	пірокатехін
ПРК –	лампа пряма ртутно-кварцова
РОР –	розчинені органічні речовини
УФ –	ультрафіолетове випромінювання
ФК –	фульвокислоти
ФМО –	фенол монооксигеназа
ЦТК –	цикл трикарбонових кислот
ЯМР –	ядерний магнітний резонанс
АОР –	Advanced Oxidation Processes
C _{орг} –	загальний органічний вуглець

ВСТУП

Актуальність теми. Фенол є одним з типових компонентів природних водних об'єктів, він утворюється у водоймах природним шляхом внаслідок біохімічного розкладу органічних речовин. Проте основна частка фенольних сполук генерується у результаті людської діяльності та надходить до навколишнього середовища зі стічними водами підприємств, що виробляють фенол або використовують його в якості сировини. Надходження фенолу до водойм може негативно впливати на водні об'єкти, різко погіршуючи їх загальний санітарний стан, впливаючи на живі організми та режими біогенних елементів і розчинених газів, що, в свою чергу, призводить до зменшення здатності водного об'єкта до самоочищення за допомогою наявного геобіоценозу і унеможливорює в подальшому дезактивацію інших забруднень.

Не дивлячись на те, що у природному водному середовищі постійно проходять різноманітні процеси самоочищення, їх ефективності, у зв'язку із постійним ростом антропогенного навантаження на довкілля, недостатньо для того, щоб уникнути накопичення фенолу у водних об'єктах. Це спонукає вчених до пошуку і розробки нових шляхів детоксикації фенолу, серед яких найбільш перспективними є методи, основані на його деструкції з використанням ультрафіолетового (УФ) випромінювання.

Загалом деструкція органічних речовин під впливом УФ-випромінювання суттєво залежить від умов проходження процесу. На її ефективність можуть впливати фізико-хімічні властивості води та присутність компонентів як неорганічної, так і органічної природи. Тут, перш за все, слід відзначити вплив гумусових кислот (ГФК), які є найбільш розповсюдженими природними органічними сполуками. УФ-збудження ГФК в багатьох випадках ініціює утворення активних форм кисню, зокрема таких, як гідроксильні і пероксидні радикали, атомарний кисень, та збуджених триплетних станів ГФК, які, виступаючи в якості сенсibilізатора, відіграють значну роль у деструкції органічних речовин. Крім того, структура і амфолітна природа ГФК обумовлює їх

здатність зв'язувати забруднюючі речовини, впливаючи на їх міграційну здатність та біодоступність, що, в свою чергу, істотно впливає на фотохімічні перетворення екоотоксикантів у природних водах.

Проблема фотохімічної деструкції фенольних сполук, дослідження механізму таких процесів, впливу ГФК та інших факторів є надзвичайно актуальним завданням екологічної безпеки у зв'язку із розробкою технологій очищення природних і стічних вод від органічних сполук, а також через відсутність достатнього обсягу даних стосовно реакцій, що проходять під дією факторів, аналогічних природним, включаючи вплив ГФК. Саме ці питання і розглядаються у даній роботі.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася в рамках науково-дослідних робіт Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за відомчими темами: «Розвиток нових підходів до оцінки і кондиціонування якості води» (2012 – 2016 рр., № держреєстрації 0112U000040; виконавець); «Розробка та удосконалення методів і засобів контролю за вмістом та поведінкою неорганічних та органічних токсикантів в водних системах» (2012 – 2016 рр., № держреєстрації 0112U00101В; виконавець).

Мета і задачі дослідження. Мета роботи – комплексне дослідження взаємодії гумусових кислот з леткими з водяною парою фенолами (ЛПФ) та її впливу на фотодеструкцію останніх у водних середовищах.

Для досягнення мети було поставлено такі завдання:

- адаптувати існуючі методи визначення фенолу для отримання достовірних даних стосовно його вмісту в гумусовмісних водах;
- дослідити взаємодію ЛПФ з ГФК, як з основними органічними компонентами природних вод;
- кількісно охарактеризувати зв'язуючі властивості ГФК по відношенню до ЛПФ;
- дослідити процес фотодеструкції фенолу під впливом УФ-випромінювання;

– з'ясувати вплив органічних та неорганічних компонентів води на процеси, що перебігають при її фотолізі та фотодеструкції фенолу під дією вакуумного ультрафіолетового випромінювання (ВУФ);

– провести статистичну обробку отриманих експериментальних даних та побудувати нелінійну регресійну модель зменшення концентрації фенолу під впливом ВУФ-випромінювання.

Об'єкт дослідження – процес УФ-деструкції фенолу у гумусовмісних водних розчинах; взаємодія ЛПФ з ГФК в природних водних середовищах.

Предмет дослідження – модельні водні розчини летких з водяною парою фенолів та гумусових кислот, водні розчини із різним сольовим та ізотопним складом.

Методи дослідження – екстракційно-фотометричний, фотометричний, флуориметричний, метод динамічного світлорозсіювання (МДС), високотемпературного каталітичного окиснення, математичного моделювання та регресійного аналізу.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше на основі систематичних досліджень показано, що леткі з водяною парою феноли у водних гумусовмісних розчинах головним чином зв'язуються ГФК, а не руйнуються внаслідок окисно-відновних процесів, як прийнято було вважати раніше. Результати обробки таких розчинів постійним магнітним полем підтвердили, що процес зв'язування є зворотнім (в певних умовах).

На основі розрахованих констант зв'язування ЛПФ гумусовими кислотами (K_{OC}) проведено кількісну оцінку цього процесу. Отримані константи дозволили встановити, що зв'язування летких з водяною парою фенолів ГФК залежить від тривалості контакту, природи та концентрації компонентів у розчині. При цьому концентраційні залежності K_{OC} мають екстремальний характер, а максимальне зв'язування фенолів спостерігається при концентраціях ГФК $(5\div 10)$ мг/дм³, що є критичним інтервалом структурних перетворень гумусових кислот.

Експериментально встановлено, що ефективність УФ-деструкції фенолу залежить від кількості утворених при фотолізі води активних форм кисню, що, в

свою чергу, залежить від фізико-хімічних властивостей води, а також вмісту компонентів як неорганічної, так і органічної природи.

Показана принципова можливість використання МДС та фотолізу води для дослідження процесів асоціації молекул води. Вперше вдалося спостерігати утворення досить стабільних нанометрових кластерів води, про існування яких раніше судили, головним чином, на підставі результатів розрахункових методів.

Проведені дослідження фотодеструкції фенолу у гумусовмісних водних розчинах показали, що ГФК, в залежності від їх концентрації у розчині, можуть виступати як в якості фотосенсибілізатора, так і інгібітора процесу деструкції фенолу. Причиною цього є поліфункціональність молекул гумусових кислот, завдяки якій вони можуть виступати як донором активних форм кисню, зокрема гідроксильного радикалу, так і їх акцептором.

Встановлено, що ВУФ-опромінення фенолу у водних розчинах дозволяє досягти повної його деструкції, при цьому у водопровідній воді вона проходить глибше, ніж у дистильованій, що обумовлено включенням у цей процес активних форм кисню, утворених за участю гідрокарбонат-йонів (CO_3^{2-} , $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$, HO_2^{\cdot} , $^1\text{O}_2$) – домінуючих компонентів водопровідної води.

Практичне значення одержаних результатів. Встановлена здатність ГФК зв'язувати леткі з водяною парою феноли вимагає врахування їх впливу при визначенні ЛПФ у природних водах. Запропоновано використання попередньої обробки водних розчинів постійним магнітним полем при визначенні фенолу у гумусовмісних водах. Показана ефективність використання фульвокислот (ФК) у концентрації $\sim 50 \text{ мг/дм}^3$ в якості консервантів при зберіганні фенолів у водних розчинах протягом тривалого проміжку часу (21 доба).

Запропоновано використання МДС та ВУФ-фотолізу для дослідження процесів асоціації води.

Показана ефективність застосування ВУФ-випромінювання для деструкції фенолу у природних водах. За допомогою регресійного аналізу побудовано математичну модель процесу деструкції фенолу ВУФ-випромінюванням, що з достатньо високим ступенем точності (83 %) дозволяє прогнозувати рівень

концентрації фенолу у розчині у заданий момент часу з урахуванням вихідних параметрів процесу деструкції (тривалість опромінення, концентрація фенолу).

Особистий внесок здобувача. Аналіз наукової літератури за темою дослідження, основний об'єм експериментальної роботи, математичну обробку результатів, написання та оформлення дисертаційної роботи виконано особисто здобувачем. Постановку завдань дослідження, обговорення та узагальнення отриманих результатів, формулювання наукових положень і висновків проведено разом із науковим керівником, д.х.н. Г.М. Пшинко та к.х.н. С.О. Доленко.

Постановку окремих задач дослідження здійснено акад. НАН України, д.х.н., проф. В.В. Гончаруком. Дослідження зразків водних розчинів методом динамічного світлорозсіювання здійснено у лабораторії Національного університету харчових технологій спільно з к.т.н. А.І. Мариніним. Визначення вмісту загального органічного вуглецю у водних розчинах здійснено за участю к.х.н. Ю.В. Топкіна. Усі співавтори брали участь в обговоренні спільних публікацій.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертації доповідалися та обговорювалися на конференціях молодих вчених “Проблеми відновлення якості питної води” (Київ, Україна, 2011) та “Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води” (Київ, Україна, 2012); XII Международной научно-практической студенческой конференции «Химия и жизнь» (Новосибирск, Россия, 2013); XVIII Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Екологія. Людина. Суспільство» (Київ, Україна, 2015); 81 Міжнародній науковій конференції молодих учених, аспірантів і студентів «Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті» (Київ, Україна, 2015); VI Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених, аспірантів і студентів «Вода в харчовій промисловості» (Одеса, Україна, 2015); Київській конференції з аналітичної хімії «Сучасні тенденції» (Київ, Україна, 2016).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 13 робіт, у тому числі 5 статей у наукових фахових виданнях, та тези 8 доповідей на конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків та списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації становить 164 сторінки друкованого тексту, з яких основний текст складає 140 сторінок, вона містить 74 рисунки, 13 таблиць. У список використаних джерел включено 242 найменування.

РОЗДІЛ 1. ДЕСТРУКЦІЯ ФЕНОЛУ У ГУМУСОВМІСНИХ ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ ПІД ВПЛИВОМ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ФАКТОРІВ

1.1. Природна вода як багатокомпонентна фотокаталітична система

У матеріальному світі вода є однією з найбільш унікальних, однак ще не повністю досліджених сполук на Землі. Воді притаманний комплекс аномальних властивостей, що відрізняють її від всіх інших речовин (наприклад, аномально високі значення теплоємності, здатність води розширюватися при $T^{\circ} \leq 4^{\circ}\text{C}$, на відміну від інших рідин, які при охолодженні стискаються, та ін.).

Хімічно чиста вода представляє собою надзвичайно складну речовину з ізотопів водню і кисню, які можуть утворювати до 18 ізотопних різновидів води [1].

Хімічний склад природної води формується у процесі її кругообігу в природі, що поєднує гідросферу з атмосферою, літосферою і біосферою. В результаті взаємодії з усіма компонентами природного ландшафту, впливу природних і техногенних факторів, вода, як універсальний розчинник, збагачується широким спектром різних речовин в газоподібному, твердому і рідкому станах, які обумовлюють величезну мінливість видів природної води.

Тому природна вода – динамічна хімічна система із складним комплексом газів, мінеральних та органічних сполук у вигляді істинних розчинів, а також завислих і колоїдних часток.

Склад природних поверхневих вод залежить від безлічі факторів: ґрунтово-кліматичних умов, скидів промислових, сільськогосподарських і комунально-побутових підприємств, видового складу і кількості мікрофлори, інтенсивності та тривалості сонячного опромінення та ін.

У воді безперервно відбуваються різноманітні хімічні процеси, пов'язані з життєдіяльністю мікроорганізмів і рослин, впливом сонячної радіації, окисненням органічних речовин розчиненим киснем і т.д. У результаті цих хімічних перетворень у воді утворюється безліч проміжних сполук, у тому числі пероксид

водню, синглетний кисень, активні частинки і вільні радикали, які зумовлюють окисну здатність природної води.

У природних поверхневих водах, згідно [2], вміст пероксиду водню коливається в межах $3 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Основна частина H₂O₂ у водних розчинах утворюється внаслідок фотохімічних процесів [3]. Крім того, незначна кількість пероксиду водню виділяється у воду зеленими і діатомовими водоростями у процесі фотосинтезу [2].

За даними Р. Зеппа [4] в природних водах під дією сонячного світла відбувається ефективна генерація синглетного кисню, концентрація якого становить $2 \cdot 10^{-13} - 2 \cdot 10^{-12}$ моль/дм³. Вона тим вища, чим більший вміст в природній воді розчинених гумінових речовин (ГР).

Під впливом ультрафіолетової частини спектру сонячного світла в природних водах утворюються найбільш реакційноздатні радикали – $\cdot\text{OH}$, однак їх концентрація мізерно мала – близько 10^{-17} моль/дм³ [5]. Незважаючи на те, що константи швидкості окиснення більшості органічних сполук $\cdot\text{OH}$ радикалами лежать в межах $10^9 - 10^{10}$ М⁻¹·с⁻¹ [6], окиснення екоотоксикантів при таких низьких концентраціях радикалів у природних водах малоімовірно – тривалість життя навіть найбільш легкоокиснюваних сполук складала б кілька десятків днів.

Проте утворення $\cdot\text{OH}$ радикалів призводить до появи в системі вторинних вільних радикалів. Т. Мілл [5] при проведенні фотохімічного дослідження зразків природних вод одночасно з $\cdot\text{OH}$ виявив утворення органічних алкілпероксидних радикалів (RO₂ \cdot) в концентраціях близько 10^{-9} моль/дм³. За рахунок окиснення пероксидними радикалами тривалість життя найбільш реакційноздатних хімічних сполук (фенолів, ароматичних амінів, гідроксиламінів та гідрохінонів) у природній воді значно зменшується та становить всього кілька днів.

На рис.1.1 показано можливі реакції утворення активних форм з компонентів водних об'єктів природного походження, в т.ч. розчинених органічних речовин (РОР). Як видно, непрямі фотохімічні процеси у водному середовищі, на відміну від прямих, є більш комплексними, що зумовлює складність їх дослідження [7–10].

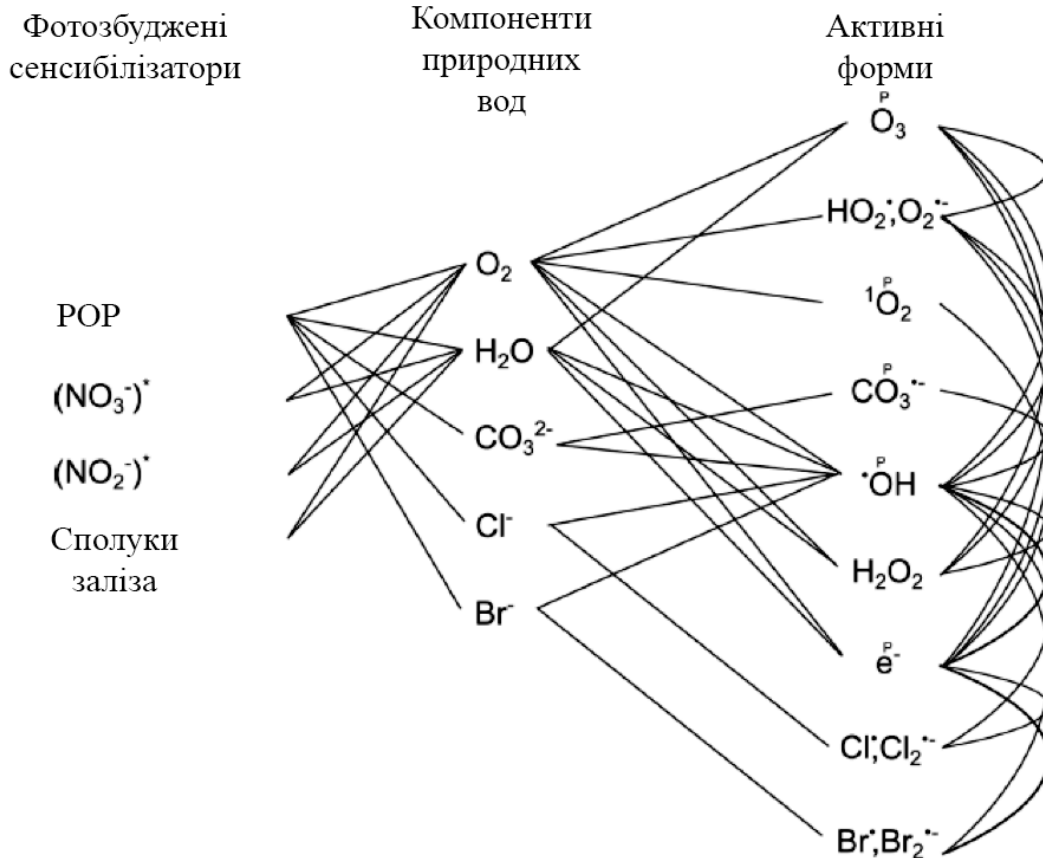


Рис. 1.1. Шляхи утворення активних форм компонентів природних вод [7].

Типовими компонентами поверхневих природних вод є йони лужних, лужноземельних та деяких перехідних металів [11]. Останні можуть приймати участь у реакціях з проміжними вільними радикалами, пероксидом водню, молекулярним киснем, а також утворювати різного роду комплексні сполуки з компонентами природних вод, яким притаманні лігандні властивості, виступати в якості каталізаторів окисно-відновних реакцій, брати участь в різноманітних фотохімічних перетвореннях. Оскільки в природних умовах поверхневим водам притаманна окисна здатність, йони перехідних металів в основному знаходяться у вищих ступенях окиснення. Незначна частка йонів металів може перебувати і у відновленій формі, приймаючи участь в активації O_2 і H_2O_2 , наприклад, $Mn(II)$.

Найбільш поширеним з перехідних металів у природних водах є залізо [12], концентрація якого в річках становить в середньому близько 10^{-5} М. Крім того, в природних водах міститься значна кількість йонів міді – в середньому близько

$3 \cdot 10^{-7}$ М, а також кобальту, марганцю, нікелю, хрому та інших металів на рівні 10^{-7} – 10^{-6} М [13].

На стан йонів металів у розчині можуть впливати неорганічні компоненти – карбонати, сульфіді, фосфати, хлориди і т.д. Однак найбільш істотний вплив мають рН середовища і присутність комплексоутворюючих лігандів [14], серед яких найбільш поширеними є гумінові речовини (ГР) [15]. Вони складають головну частину (60 – 80 %) РОР природного походження в поверхневих водах. Структура і амфолітна природа ГР обумовлює їх здатність міцно зв'язувати йони металів та органічні сполуки різної природи, змінюючи їх рівноважну концентрацію в розчині. Це, в свою чергу, може призвести до змін у рівновазі між завислою і розчиненою формами сполук [16 – 22], біодоступності та мобільності [23, 24], швидкості протікання фотохімічних перетворень [25].

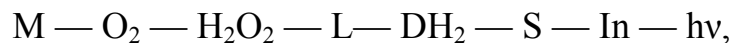
Крім ГР, в природних водах, хоча і в меншій кількості, містяться інші РОР, які можуть визначати стан йонів металів або виступати у якості інгібіторів радикально-ланцюгових процесів окиснення органічних сполук. Спектр цих речовин досить широкий [11, 13].

Важливе значення в різноманітних окисно-відновних перетвореннях у природних водах відіграють фенольні сполуки. Феноли є одним з найбільш поширених класів метаболітів в природі [26, 27]. Вони утворюються в ході біосинтезу рослинами та потрапляють у водні об'єкти в результаті природних процесів, таких як гниття листя або дерева [28]. Феноли здатні виступати в якості природних антиоксидантів. Фенольні гідроксильні групи є хорошими донорами водню: вони можуть вступати в реакції з активним киснем і активними формами азоту [29 – 35], зупиняючи таким чином цикл генерації нових радикалів. Радикальні форми антиоксидантів, утворені в результаті взаємодії з первинними активними формами, набагато більш хімічно стабільні, ніж первинні радикали, та здатні впливати на процеси окиснення, оснований на радикальних реакціях [36].

Антиоксидантні властивості фенольних сполук також обумовлені їх здатністю утворювати хелати з йонами металів, що приймають участь в утворенні вільних радикалів [37]. Проте за певних умов феноли можуть виступати в якості

прооксидантів, зберігаючи або підсилюючи каталітичну активність хелатованих металів, і, таким чином, збільшуючи їх здатність утворювати вільні радикали [38]. Крім того, фенольні сполуки можуть взаємодіяти з білками, що дозволяє їм пригнічувати такі ферменти, як ксантиноксидаза, різні ізоформи цитохрому P450, ліпоксигенази і циклооксигенази [36, 39], що, в свою чергу, беруть участь в генерації вільних радикалів.

Таким чином з хімічної точки зору природна вода – це багатокомпонентна багатофазна фотохімічна каталітична окисно-відновна система відкритого типу:



де M – метал змінної валентності, L – ліганд, DH₂ – субстрат з лігандними і відновними властивостями, S – речовини, що не володіють такими властивостями, In – акцептор вільних радикалів, який утворює nereакційноздатні вторинні радикали.

Складність такої системи, а також обмежені можливості проведення натурних експериментів з вивчення хімічних перетворень забруднюючих речовин призводять до необхідності екстраполяції даних, отриманих в лабораторних дослідах, на умови, які реалізуються в природних водах. Практичну можливість і правомірність такої екстраполяції було неодноразово показано [40, 41].

1.2. Трансформація фенолу у природному водному середовищі

Фенол утворюється у водоймах природним шляхом [42], проте основна частка фенольних сполук генерується у результаті людської діяльності та надходить до навколишнього середовища зі стічними водами підприємств, які виробляють фенол або використовують його у якості сировини [43]. Фенол широко використовується в різних галузях промисловості, у тому числі в хімічній – для виробництва алкілфенолів, крезолів, ксиленолів, фенольних смол, аніліну, пластмас та інших сполук [44]. Також його використовують при виробництві вибухових речовин, барвників і текстильних виробів [45], при переробці вугілля та у металургійній промисловості [46]. Фенольні сполуки застосовують у сільському господарстві в

якості гербіцидів, інсектицидів і фунгіцидів, у складі речовин для боротьби зі слизом [45] та загальних дезинфікуючих засобів [46]. Крім того, фенол широко застосовується у фармацевтичній промисловості для виробництва лікарських препаратів, таких як ополіскувачі і антисептичні засоби [47, 48]. У 1898 році Ф. Хоффман запатентував спосіб синтезу ацетилсаліцилової кислоти (Аспірин) [49], де фенол використовується у якості вихідного матеріалу. Це призвело до різкого зростання об'ємів виробництва фенолу, і, відповідно, об'ємів його надходження до природного середовища.

У залежності від частоти та об'ємів надходження фенолу до природних водойм, а також темпів його деструкції, концентрації фенолу в поверхневих водах можуть бути різними. У чистих природних водах його вміст складає близько 0,01 – 2,0 мкг/дм³ [50], у той час як води річок, забруднених промисловими стоками, можуть містити більше 40 мг/дм³ [46]. У поверхневих водах, як джерелах питного водопостачання, вміст фенолу нормується < 1 мкг/дм³ для I класу якості води і < 50 мкг/дм³ для IV класу [51]. Згідно з дослідженнями різних авторів [52], фенол і його похідні можуть здійснювати негативний вплив на водні об'єкти навіть при концентрації нижче за 0,1 мг/дм³.

Надходження фенолу до водойм призводить до зменшення здатності водного об'єкта до самоочищення за допомогою наявного геобіоценозу і унеможливає в подальшому дезактивацію інших забруднень. Мінімальна токсична доза фенолу, що зменшує кількість мікроорганізмів, які забезпечують знешкодження небезпечних сполук у воді на 50 %, становить 22,1 мг/дм³ [53].

Крім безпосередньої негативної дії фенол, що скидається зі стічними водами у водойми, інтенсивно поглинає при своєму окисненні розчинений у воді кисень (на 1 мг фенолу в середньому витрачається 1,62 мг O₂), що негативно впливає на життєдіяльність організмів і рослин у водоймах [54]. Високі концентрації фенолу у воді (> 100 мг/дм³) погіршують її органолептичні показники, зокрема є причинами неприємного запаху та смаку [55]. Фенол здійснює негативний вплив на природні умови міграції ряду металів внаслідок утворення комплексних або важкорозчинних сполук [56].

Потрапляючи до навколишнього середовища, фенол швидко руйнується в повітрі унаслідок газофазної реакції з гідроксильними радикалами (орієнтовний період напіврозпаду 14 годин [57]), але у воді він може зберігатися протягом більш тривалого періоду. У водному середовищі проходить ряд взаємопов'язаних процесів самоочищення, що призводить до деструкції та виведення фенолу із системи [58], основними з яких є транспорт до інших середовищ, біо- та фотохімічна деструкція. До найбільш важливих механізмів транспортування забруднюючих органічних сполук з водного об'єкту можна віднести випаровування та сорбцію донними відкладеннями і завислими частками. Використовуючи константу закону Генрі, Ліман розрахував [59], що при випаровуванні фенолу з модельної річки глибиною 1 м при швидкості течії 1 м/сек та швидкості вітру 3 м/сек період напіврозпаду фенолу складатиме 88 діб. Порівняно низькі коефіцієнти розподілу при сорбції фенолу ґрунтами (1,21 – 1,96 дм³/кг) дозволяють припустити, що сорбція донними відкладеннями також буде мінімальною [60], при цьому величини сорбції фенолу ґрунтом зменшуються зі зниженням вмісту органічної речовини у ґрунті [61]. Таким чином, основний об'єм фенолу, що надходить до екосистеми, має накопичуватись у водному середовищі.

У природній воді фенол піддається біологічній деструкції за умови, що його концентрація недостатньо висока, щоб викликати значне гальмування цього процесу внаслідок загибелі мікроорганізмів. Дослідження біодеструкції фенолу в аеробних і анаеробних умовах були проведені багатьма дослідниками [62 – 69]. Їх результати свідчать про те, що одним з основних шляхів біодеструкції фенолу у природному водному середовищі є орто-розщеплення (рис. 1.2).

Деструкція фенолу ініціюється приєднанням гідроксильної групи в орто-положенні бензольного кільця з утворенням пірокатехіну, що є основним проміжним продуктом біологічної деструкції фенолу різними мікробними штамми [70]. Подальша деструкція проходить за допомогою мета- [71 – 72] або орто-розщеплення пірокатехіну [73]. Перетворення пірокатехіну будь-яким шляхом відбувається дуже швидко, що призводить до швидкого зникнення

проміжних метаболітів. У подальшому утворені метаболіти включаються в цикл трикарбонних кислот, що призводить до повної деструкції фенолу.

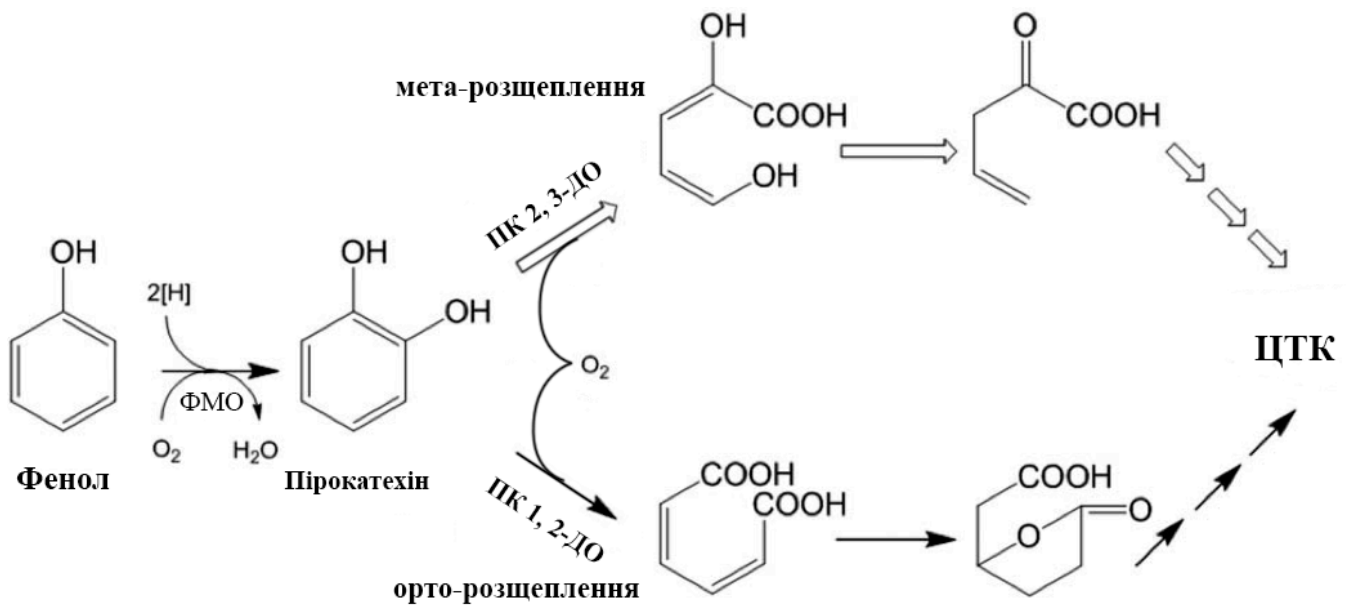


Рис. 1.2. Схема біодеструкції фенолу [70]. Ферменти, що беруть участь у перших двох стадіях деструкції: ФМО – фенол монооксигеназа; ПК 1,2-ДО – пірокатехін 1,2-діоксигеназа; ПК 2,3-ДО – пірокатехін 2,3-діоксигеназа. ЦТК – цикл трикарбонних кислот.

На темпи деструкції впливають концентрації органічних і неорганічних речовин у воді [74]. Для озерної води період напіврозпаду біодеструкції фенолу починається від 1 доби. В річковій воді період напіврозпаду знаходиться в діапазоні від двох діб при температурі $20^{\circ}C$ до 4-х діб при $4^{\circ}C$ [75]. Деструкція фенолу проходить повільніше в солоній воді: період напіврозпаду в гирлових водах складає 9 діб [76]. Однак у деяких ситуаціях концентрація фенолу може бути занадто високою для значної біодеструкції, або кількість присутніх мікроорганізмів може бути недостатньою для її проходження.

У ґрунтах фенол, зазвичай, розкладається швидко, проте його біохімічна деструкція може бути ускладнена або унеможливлена присутністю високих концентрацій фенолу або перешкоджаючих хімічних речовин, чи іншими

факторами, такими, як нестача поживних речовин або мікроорганізмів, здатних руйнувати фенол. При повільній біодеструкції фенол з ґрунту вимивається у ґрунтові води.

Фенол може залишатися у повітрі, воді та ґрунті протягом більш тривалих періодів, якщо він безперервно або послідовно надходить до цих середовищ з точкових джерел.

У випадку повільної біодеструкції фенолу у воді відбувається його фотоокиснення при надходженні сонячного світла. Фенол не поглинає світло з довжинами хвиль > 290 нм, однак він реагує з гідроксильними і пероксидними радикалами, що утворюються в результаті фотохімічної реакції при освітленні природної води сонцем. Типові періоди напіврозпаду для гідроксильних і пероксидних радикальних реакцій складають близько 100 і 19,2 години опромінення сонячним світлом, відповідно [77, 78]. Ці реакції вимагають присутності природних органічних речовин, які виступають в якості фотосенсибілізаторів [77]. Орієнтовний період напіврозпаду для реакції фенолу з синглетним киснем, утвореним фотохімічно в освітлених сонцем поверхневих водах, забруднених ГР, становить 83 доби (за умови, що концентрація синглетного кисню становить $4 \cdot 10^{-14}$ М) [79].

Таким чином, не дивлячись на те, що у природному водному середовищі постійно проходять різноманітні процеси самоочищення, їх ефективності, у зв'язку із постійним ростом антропогенного навантаження на навколишнє середовище, недостатньо для того, щоб уникнути накопичення фенолу у водному об'єкті, що призвело до появи великої кількості методів деструкції фенолу. До найбільш перспективних методів відносяться фотохімічні процеси [80, 81]. Відсутність достатнього обсягу даних стосовно реакцій, що проходять під дією факторів, аналогічних природним (включаючи вплив гумінових речовин), спричиняє значний інтерес до проблем, пов'язаних із фотохімічними процесами розкладу фенольних сполук, що відбуваються під впливом УФ-випромінювання, а також дослідження їх механізмів із подальшим застосуванням у технологіях очищення природних і стічних вод від органічних сполук.

1.3. УФ-технології в системах очищення води

Ще у 1801 р. було висунуто гіпотезу про те, що бактерицидна дія сонця зумовлюється електромагнітною енергією хвиль невидимого ультрафіолетового (УФ) випромінювання. З тих пір було досягнуто значного прогресу у вивченні УФ-світла, в результаті чого були розроблені численні технології, основані на використанні УФ-випромінювання [82]. В даний час УФ-технології все частіше використовуються в системах очищення води через бактерицидні властивості УФ-випромінювання, а також його високу ефективність при руйнуванні органічних забруднювачів [83].

1.3.1. Загальна характеристика УФ-випромінювання

Випромінювання в УФ діапазоні займає частину електромагнітного спектру з довжинами хвиль від 100 нм до 400 нм, та знаходиться між рентгенівськими променями і видимим світлом (рис. 1.3). У залежності від довжини хвиль УФ-випромінювання формально поділяють на ультрафіолет А або чорне світло (УФ-А), що відповідає за засмагу та сонячні опіки, ультрафіолет В (УФ-В), що може викликати рак шкіри, ультрафіолет С (УФ-С), чия енергія має бактерицидні властивості, і вакуумний УФ.

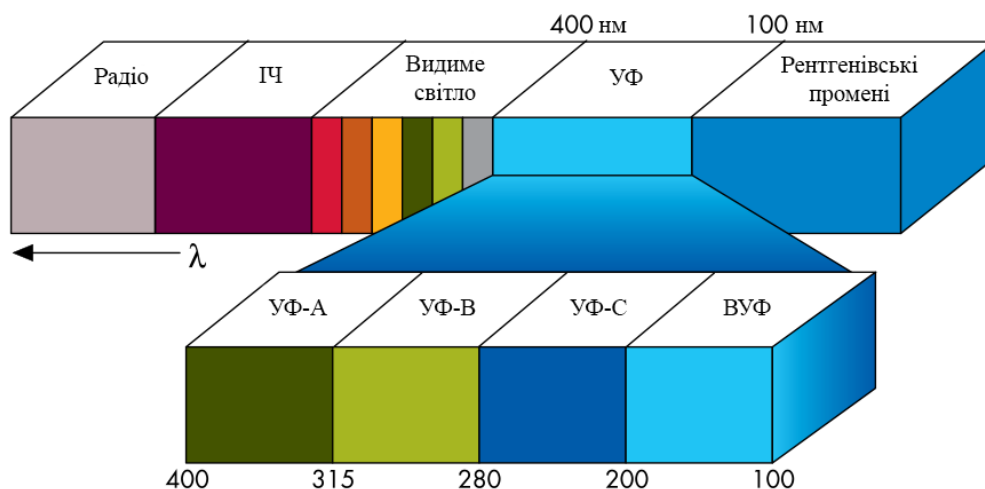


Рис. 1.3. Повний спектр електромагнітного випромінювання з виділеною частиною спектру УФ-випромінювання [83].

Різні типи УФ-випромінювання мають різні властивості, реакційну та проникну здатність і діапазон енергії. Згідно квантової теорії носіями енергії є фотони. Енергія фотона визначається рівнянням [83]:

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda}, \quad (1.1)$$


де h – постійна Планка, λ – довжина хвилі, c – швидкість світла.

З цього рівняння легко виводиться, що довші хвилі (в напрямку видимого світла) генерують меншу енергію, ніж хвилі з меншою довжиною (у напрямку рентгенівських променів). Таким чином для УФ-випромінювання енергія, породжена вакуумним УФ, є найвищою.

При УФ-опроміненні органічних речовин фотони, що атакують молекули сполуки, впливають на електрони у хімічних зв'язках і атомах. Не всі хімічні зв'язки мають однакову енергію або реакційну здатність; через це вони активуються фотонами на різних довжинах хвиль. Енергія, необхідна для переведення електронів з їх основного стану в збуджений, відповідає конкретній довжині хвилі. Деякі приклади довжин хвиль, що відповідають величинам енергії, необхідним для активації переходу електронів з орбіталей з нижчою енергією на орбіталі з вищою енергією, наведені у табл. 1.1.

Таблиця 1.1

Довжини хвиль, необхідні для активації деяких молекул та хімічних груп [84]

Молекула, зв'язок	Перехід	Довжина хвилі, нм
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	135
$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$	$\pi \rightarrow \pi^*$	165
H_2O	$\pi \rightarrow \sigma^*$	167
$\text{C} - \text{H}$ або $\text{C} - \text{C}$	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	<180
$\text{C} = \text{C}$	$\pi \rightarrow \pi^*$	180
$\text{H}_3\text{C} - \text{OH}$	$\pi \rightarrow \sigma^*$	183
$\text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{C}$	$\pi \rightarrow \pi^*$	220
	$\pi \rightarrow \pi^*$	254

Слід зазначити, що світло з довжиною хвилі близько 254 нм активує ароматичні системи, але не одинарні зв'язки C–O і C–C. З іншого боку, гідроксильна група (ОН) буде активована хвилями світла, близькими до 185 нм.

Світло з довжинами хвиль 185 і 254 нм по-різному поводить себе у воді (рис. 1.4). Світло з $\lambda = 254$ нм досить добре поширюється через те, що молекули води не поглинають його енергію. Разом з тим інтенсивність світла з $\lambda = 185$ нм спадає дуже швидко, оскільки воно поглинається молекулами води.

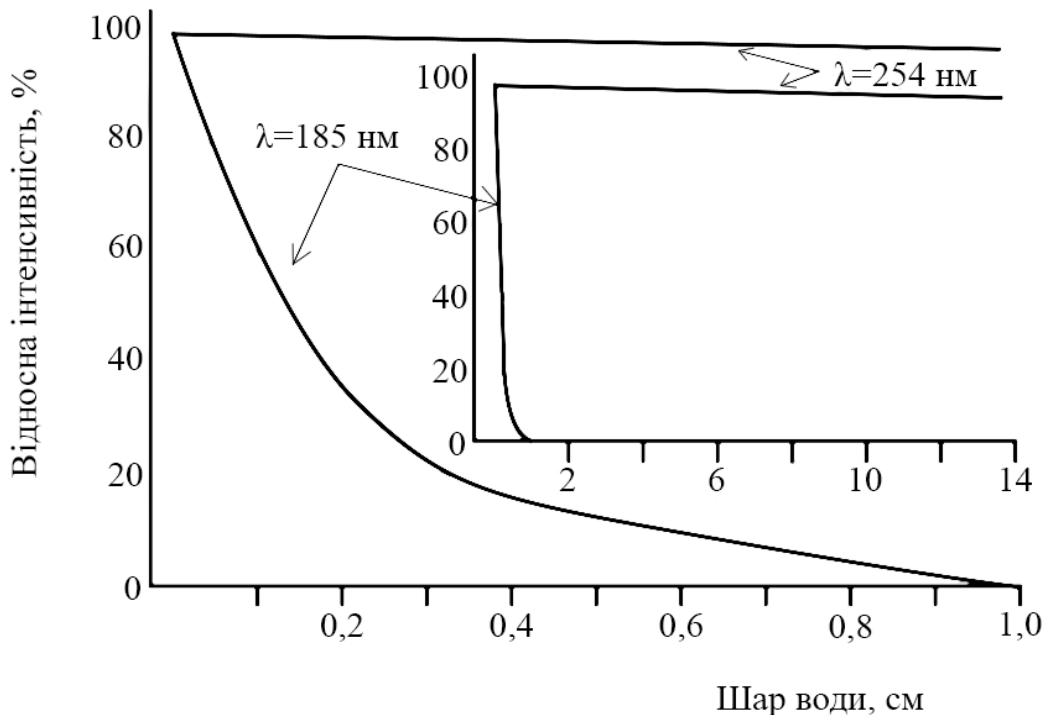


Рис. 1.4. Залежність розповсюдження світла з довжиною хвиль 185 нм та 254 нм у воді від товщини її шару [83].

Джерелами ультрафіолетового і видимого світла, які найчастіше використовуються на практиці для проведення фотохімічних експериментів, є ртутні лампи. Випромінювання, що виникає при роботі ртутних ламп, пов'язане з переходами між відповідними енергетичними рівнями збудженого атома ртуті. Залежно від тиску парів ртуті, що виникає при роботі, розрізняють лампи низького тиску – (0,1 – 100) Па (БУВ), середнього – (0,01 – 0,1) МПа і високого – більше 0,1 МПа (ДРШ і ПРК). У системах очищення води використовуються ртутні лампи

низького тиску. Ртуть герметизована всередині спеціальних трубок і збуджується електричними розрядами. Атоми ртуті повертаються до їх основного стану, випромінюючи рівень енергії, відповідний конкретним променям або довжинам хвиль. При низькому тиску ртуть випромінює енергію на трьох довжинах хвиль: 254 нм (точніше 253,7 нм), 185 нм (184,9 нм) – основне випромінювання, і 194 нм (194,2 нм) – смуга дуже низької інтенсивності. Оскільки звичайне скло поглинає всі хвилі з довжиною нижче 320 нм, то вказані вище хвилі не будуть проходити через нього. Для використання хвиль з такою довжиною ртутна лампа повинна бути виготовлена із кварцового скла [85].

Випромінювання з довжиною хвилі 254 нм спричиняє основну бактерицидну дію, а з довжиною 185 нм викликає розщеплення води та використовується в фотоокисненні органічних молекул [86].

УФ-опромінення може забезпечити ефективне видалення органічних забруднюючих речовин, які мають великий молярний коефіцієнт поглинання і високий квантовий вихід у спектрі випромінювання лампи [87]. Крім того, поглинута речовиною енергія повинна бути більшою за енергію найслабшого зв'язку в її молекулі [88]. Беручи до уваги дані фактори, джерело УФ-випромінювання має бути ретельно підібране для застосування у певних умовах. Низький квантовий вихід і відносно невеликий молярний коефіцієнт поглинання цільовими сполуками світла за межами діапазону випромінювання лампи є факторами, що обмежують ефективність, і, таким чином, можливість застосування процесу прямого фотолізу для очищення води від органічних забруднювачів [89].

1.3.2. Вдосконалені окисні процеси

Зі збільшенням використання УФ в обробці води значну увагу почали приділяти розвитку та модифікаціям процесів окиснення, основаних на використанні УФ-випромінювання [89].

Вдосконалені окисні процеси, які одержали назву Advanced Oxidation Processes (AOP) були розроблені в якості нових технологій для очищення вод, що

містять небезпечні забруднюючі речовини. Ці методи можуть бути успішно застосовані для видалення ароматичних сполук, таких як фенол і його похідні, які є широко розповсюдженими забруднювачами поверхневих вод. Можливості АОР для видалення органічних і неорганічних сполук з води або повітря в даний час інтенсивно вивчаються.

Перспективність технологій АОР у порівнянні з традиційними полягає в їх більш високій ефективності (особливо при очищенні від органічних домішок і патогенних мікроорганізмів), менших операційних витратах і гнучкості включення в існуючі технологічні схеми водоочищення [90].

АОР базуються на утворенні вільних радикалів, таких як гідроксил-радикал ($\text{OH}\cdot$), які призводять до повного окиснення (або мінералізації) органічних сполук з утворенням CO_2 , H_2O і відповідних солей. АОР, основані на використанні УФ-випромінювання, потребують додавання окисника або каталізатора (наприклад, O_3 , H_2O_2 , TiO_2), що активує утворення $\text{OH}\cdot$ радикалів [91, 92].

Гідроксильний радикал є однією з найбільш активних і найменш селективних форм серед кисневмісних радикалів. Він характеризується величиною окисно-відновного потенціалу 2,73 В, що більше, ніж у озону (2,07 В), але менше, ніж у токсичного фтору (3,6 В). Величини окисно-відновних потенціалів деяких окисників представлені в табл. 1.2.

Таблиця 1.2

Значення окисно-відновних потенціалів деяких окисників [93]

Окисник	Окисно-відновний потенціал (В)
$\text{F}\cdot$	3,6
$\text{OH}\cdot$	2,73
$\text{Cl}\cdot$	2,6
O_3	2,07
H_2O_2	1,78
Cl_2	1,36

За останні роки значна кількість робіт присвячена використанню АОР для деструкції широкого спектру небезпечних органічних речовин у воді [94 – 99]. У тому числі були проведені дослідження по очищенню води, забрудненої фенолом.

Технології, що використовують у якості каталізатору TiO_2 , досить ефективні при деструкції органічних речовин, однак не позбавлені ряду технологічних недоліків. Зокрема відділення дрібних часток TiO_2 повільне та потребує значних витрат, а глибина проникнення УФ-випромінювання обмежена через його сильне поглинання TiO_2 .

Технології, що використовують поєднання озону і УФ-випромінювання, довели свою ефективність при деструкції багатьох типів аліфатичних і ароматичних сполук. Основним недоліком подібних технологій є необхідність використання озону – нестабільного газу, який повинен бути отриманий на місці та перенесений в рідку фазу, що є досить дорогим процесом для невеликих виробництв.

Уникнути цих труднощів дозволяє використання вакуумного ультрафіолетового (ВУФ) фотолізу [100].

1.3.3. Вакуумний ультрафіолет

До вакуумного ультрафіолету відносять область ультрафіолетового випромінювання з довжиною хвилі від 10 до 200 нм. Випромінювання цього діапазону сильно поглинається повітрям. Такі короткі хвилі можуть поширюватись тільки у вакуумі або у непоглинаючих газах, їх дослідження проводять за допомогою вакуумних спектральних приладів.

Збудження, викликане поглинанням у ВУФ спектральній області, призводить у більшості випадків до гомолізу хімічних зв'язків у речовині [101].

У діапазоні 100 – 200 нм коефіцієнт поглинання УФ дистильованою водою (рис. 1.5) має високі значення ($10^3 - 10^4 \text{ см}^{-1}$) [102], що призводить до ефективного розкладу її молекул.

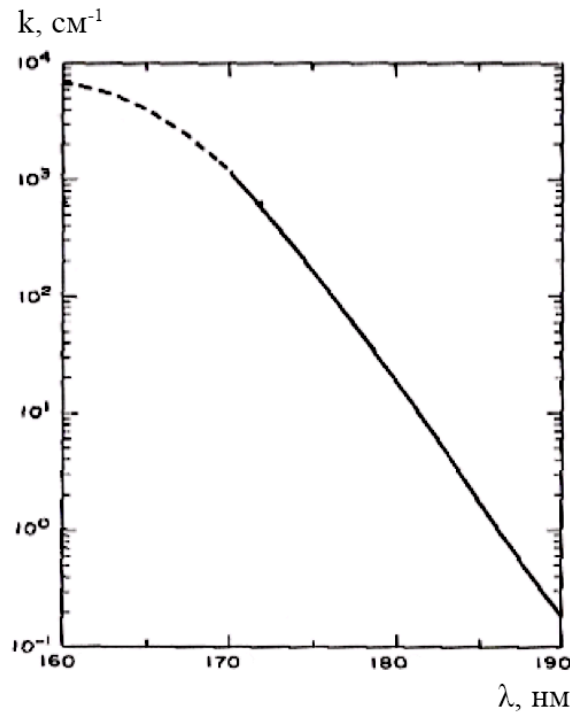


Рис. 1.5. Залежність коефіцієнта поглинання УФ-випромінювання дистильованою водою від довжини хвилі [102].

Основними реакціями розкладу води є гомоліз (рівняння 1.2) та іонізація (рівняння 1.3) [97, 103, 104] в діапазоні $100 < \lambda < 190$ нм:



При цьому квантовий вихід гідроксильних радикалів при ВУФ-фотолізі води при довжині хвилі $\lambda = 185$ нм дорівнює 0,33, а для отримання гідратованих електронів – значно нижчий (0,02 – 0,04) [105].

У присутності кисню атом водню і гідратований електрон беруть участь у наступних реакціях (рівняння 1.4 – 1.6):



Хвилі з довжиною 185 нм також спричиняють утворення озону з кисню через синглетний кисень (рис. 1.6).

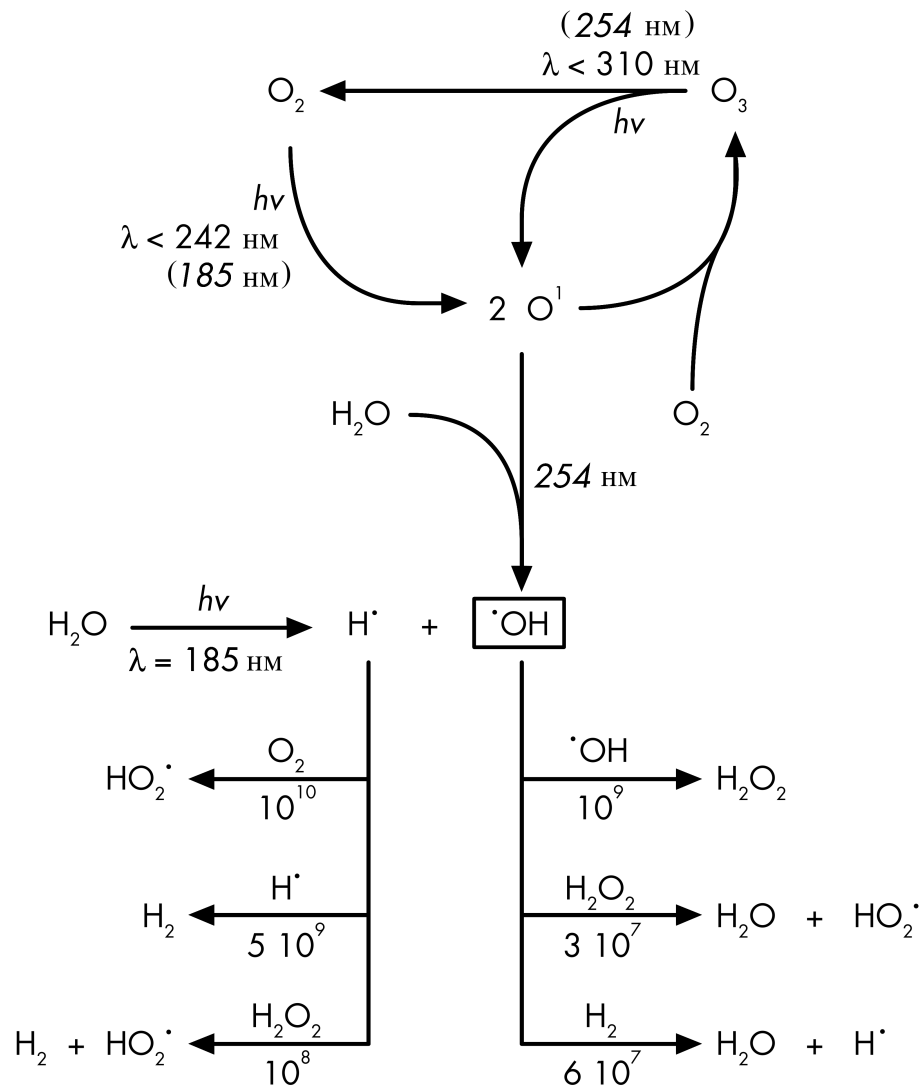


Рис. 1.6 – Вплив УФ-випромінювання на молекули кисню та води [104].

Таким чином, вплив ВУФ-випромінювання забезпечує утворення ряду активних форм, таких як гідроксильний радикал ($\bullet OH$), водневий радикал (H^\bullet), гідратований електрон (e_{aq}^-), супероксид радикал ($O_2^{\bullet -}$), пероксидний радикал (HO_2^\bullet), які знімають необхідність використання додаткових реагентів-окисників для деструкції екотоксикантів, що в свою чергу обумовлює перспективність H_2O -ВУФ процесу для вирішення цілого спектру наукових і прикладних задач, зокрема очищення водних об'єктів від органічних забруднювачів. Деякі дані про ВУФ-фотоліз води і РОР приведені в роботах [101, 106, 107]. Крім того, поява ексимерних ламп розширила діапазон використання УФ фотолізу [108].

Після утворення активних форм найшвидше проходять хімічні реакції за участю водневих радикалів та кисню, реакції гідроксильного радикалу з органічними молекулами або реакція його комбінації з іншим гідроксильним радикалом з утворенням пероксиду водню. Важко визначити конкретний механізм проходження реакції, оскільки кілька шляхів можуть конкурувати між собою: на прикладі метанолу (рис. 1.7) показано кілька можливих реакцій окиснення органічних молекул.

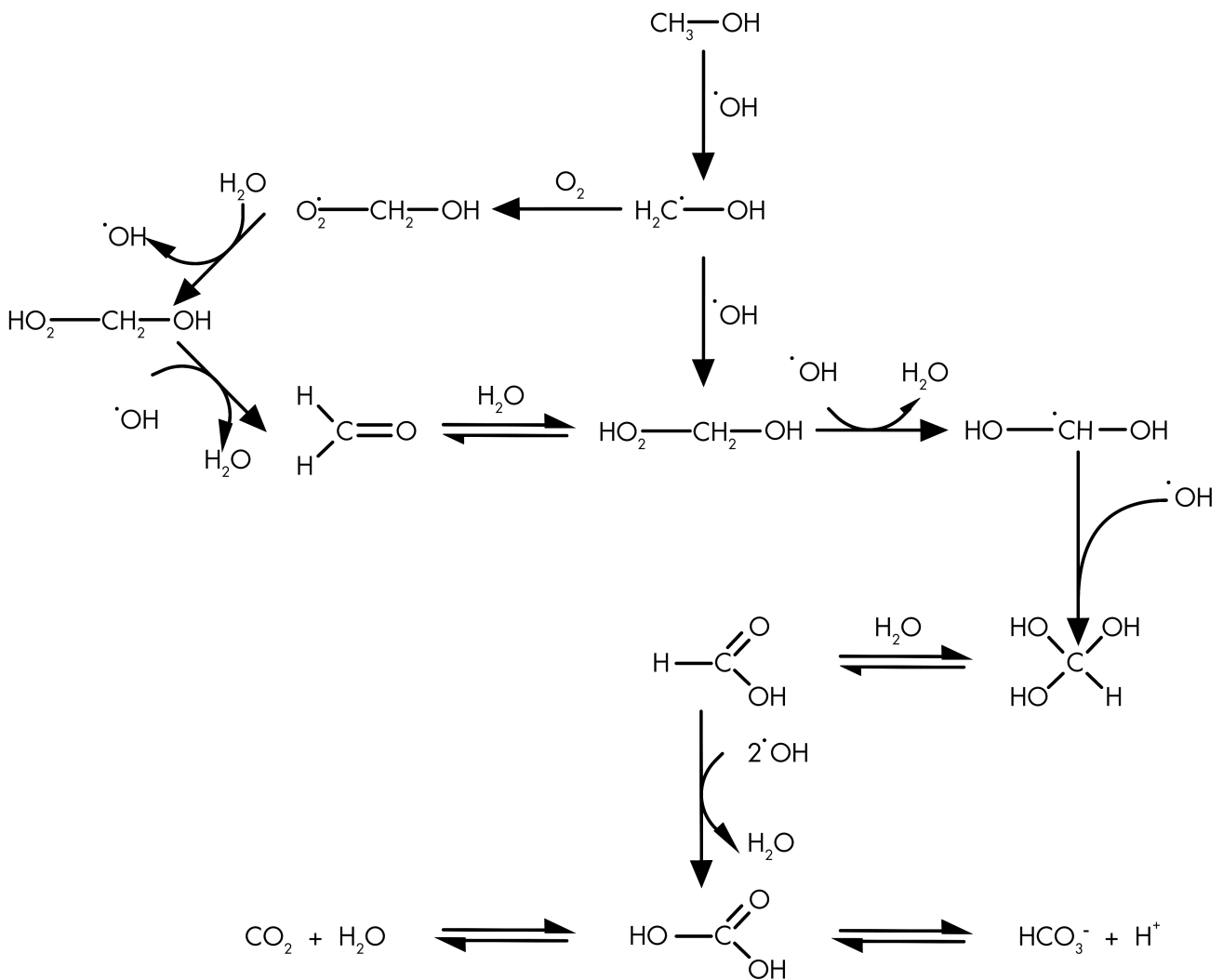


Рис. 1.7. Можливі хімічні реакції окиснення метанолу [83].

При деструкції ароматичних сполук першим кроком, як правило, є нуклеофільне приєднання $\cdot\text{OH}$ радикала до ароматичного кільця [101]. На рис. 1.8

представлено схему фотокаталітичної деструкції фенолу $\cdot\text{OH}$ радикалами [109]. Реакція деструкції фенолу ініціюється приєднанням гідроксильних радикалів у орто- і пара-положеннях з подальшим окисненням до хінонів та розривом бензольного кільця. При певних умовах може відбуватися повна мінералізація.

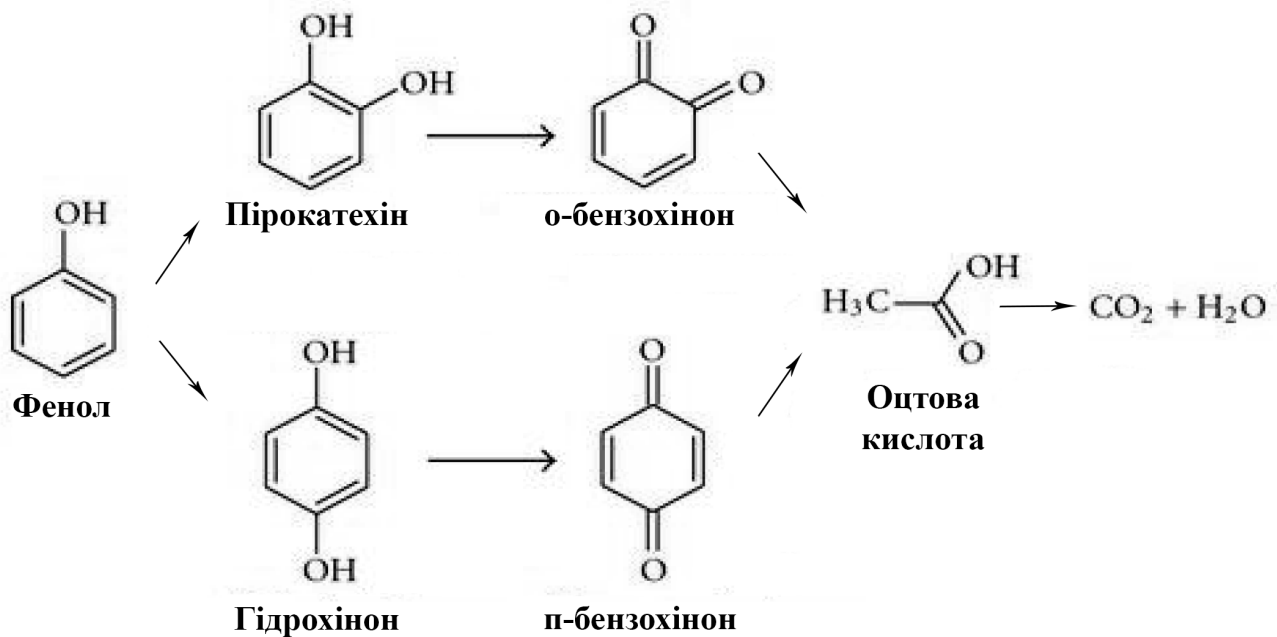


Рис. 1.8. Схема фотокаталітичної деструкції фенолу УФ-випромінюванням [109].

Розрахована ймовірність приєднання гідроксильного радикалу $\cdot\text{OH}$ до певного положення у бензольному кільці відповідає відношенню пара:орто:мета = 9 : 6 : 1 [110]. Утворення продуктів реакції фенолу з $\cdot\text{OH}$ ретельно вивчено у [111] шляхом використання методу імпульсного радіолізу. Отриманий експериментально розподіл утворених ізомерів фенолу показано на рис. 1.9. Відхилення від розрахованої ймовірності пояснюється авторами [112] занадто високою реакційною здатністю пара-ізомеру для його коректного визначення даним методом.

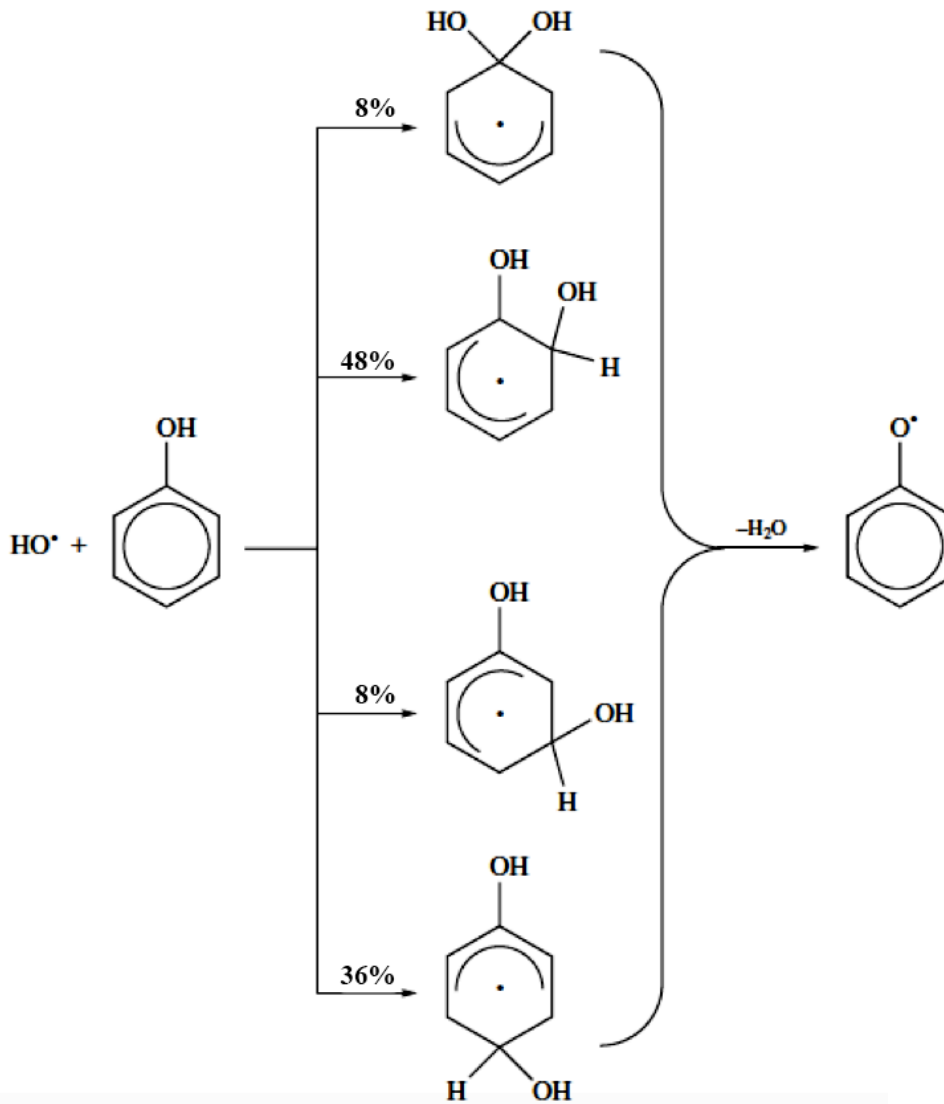


Рис. 1.9. Розподіл продуктів реакції фенолу з HO^\bullet [111].

Деструкція органічних речовин під впливом УФ-випромінювання суттєво залежить від умов проходження процесу. На її ефективність може впливати присутність домішок як неорганічної, так і органічної природи [87]. Зокрема, завислі частинки і деякі органічні речовини (наприклад, гумінові і фульвокислоти) здатні поглинати УФ-випромінювання. Це особливо важливо при застосуванні УФ-обробки для очищення води.

1.4. Вплив гумінових речовин на фотодеструкцію екотоксикантів

При дослідженні процесів фотодеструкції екотоксикантів у водних об'єктах має обов'язково враховуватися наявність ГР, оскільки вони складають 60 – 80 % розчиненої органічної речовини поверхневих вод [113, 114].

Гумінові речовини – це сукупність сполук, що утворюються в процесі розкладу і трансформації рослинних і тваринних решток, які не мають аналогів у живих організмах і характеризуються темним забарвленням, полідисперсністю, високими молекулярними масами і біотермодинамічною стійкістю [115].

Найважливішими представниками гумінових речовин є гумінові- (ГК) та фульвокислоти (ФК), які загальноприйнято поділяти за ознакою розчинності в кислотах. До ГК відносять сполуки, що осаджуються мінеральними кислотами. Розчинна у кислотах фракція ГР відноситься до ФК [116, 117]. В якості узагальнюючої назви для ГК та ФК застосовують термін гумусові кислоти (ГФК).

За даними [118], на частку ГК і їх сполук з катіонами і дисперсними мінеральними домішками в природних водах припадає всього 10 – 20 % загальної кількості ГФК, присутніх у воді. Решту (80 – 90 %) складають розчинні ФК, їх солі та комплекси, асоціати ФК з глинистими мінералами, гідроксидом заліза, погано розчинні комплекси ФК з катіонами заліза і алюмінію. Для розчинених у природних водах ГФК була показана можливість їх агрегування з утворенням міцел [119, 120]. Концентрація ГК в природних водах може перебувати в межах 0,01 – 30 мг/дм³, ФК – 1 – 100 мг/дм³ і більше [11], хоча зазвичай співвідношення ФК : ГК становить 10 : 1.

ГК містять такі основні елементи (мас. %): 53,8 – 58,7 % С, 0,8 – 5,5 % N, 3,2 – 6,2 % H, 32,7 – 38,3 % O і 0,1 – 1,5 % S. Для ФК характерний більш низький вміст вуглецю – 40,7 – 53,1 %. Вони містять 0,9 – 3,3 % N, 3,2 – 7,0 % H, 43,1 – 49,8 % O і 0,1 – 3,6 % S. Таким чином, ФК відрізняються від ГК зниженим вмістом вуглецю і підвищеним – кисню. Крім цих чотирьох елементів, ГК і ФК практично завжди містять сірку, фосфор і катіони різних металів [118, 121].

Для визначення фрагментного складу ГФК використовують різні методи: деструктивні (метод гідролізу, окиснення, піролітичний), у результаті яких руйнуються молекули ГФК з утворенням фрагментів молекул, дещо видозмінених у порівнянні з вихідними молекулами ГК і ФК, а також недеструктивні фізичні методи (наприклад, ІЧ, ЯМР) [122].

До складу ГФК входять амінокислоти, а також залишки наступних моносахаридів: глюкози, галактози, манози, арабінози, ксилози, рибози, рамнози. Амінокислоти і моносахариди входять до складу периферійної (аліфатичної) частини ГФК. Крім моносахаридів і амінокислот у продуктах розщеплення гумусових кислот знайдені нормальні алкани, жирні кислоти та деякі інші сполуки, але їх вміст незначний [121, 123].

Однією з найважливіших характеристик ГФК є їх молекулярна маса. Опубліковані величини молекулярних мас ГК і ФК варіюють у досить широких межах [124]. Дослідження, проведені за допомогою гель-хроматографії, показали, що нижня межа молекулярних мас ГК визначається величинами 1500 – 5000 Да; молекули меншого розміру виявляються в невеликих кількостях тільки в деяких типах ґрунтів. Верхня межа лежить в діапазоні 400000 – 650000 Да, однак великі частки зустрічаються тільки в невеликих кількостях. Основна маса речовини – це молекули середніх розмірів з молекулярними масами від 20000 до 80000 Да. ФК всіх типів представлені однією або двома фракціями з молекулярними масами 300 – 60000 Да. У той же час слід зазначити, що неможливо провести чітку межу між істинно розчиненими і колоїдними формами ФК.

Повної і однозначної формули ГК і ФК не існує, тому що ГФК відносяться до сполук змінного складу і заміна в їх молекулах окремих структурних фрагментів, кінцевих ланцюгів і функціональних груп істотно не змінює хімічні і фізичні властивості молекули в цілому. До запропонованої блок-схеми ГК [118] входить так зване «ядро», представлене ароматичними шестичленними кільцями, які несуть хінонні і карбоксильні групи. «Ядро» оточене периферійними аліфатичними ланцюгами, в тому числі вуглеводного і пептидного характеру. За рахунок процесів комплексоутворення і сорбції ГК містять також мінеральні компоненти – в першу

чергу залізо, алюміній, кальцій, фосфати. Багато дослідників [117, 121, 125] пропонували в тій чи іншій мірі видозмінені схеми будови ГК та ФК, враховуючи виділені фрагменти амінокислот і моносахаридів.

ГФК містять близько 15 різних видів функціональних груп, серед яких найбільше значення мають карбоксильні групи, фенольні групи і аміногрупи. Встановлено, що ГФК містять такі функціональні групи: аміногрупи, амідні, спиртові, альдегідні, карбоксильні, карбонільні, кетонні, метоксильні, фенольні, хінонні [121].

Найбільш загальну характеристику кислотності ГФК можна отримати за кривими потенціометричного титрування [121]. Сумарна кількість кислотних груп ГФК, виділених з природних вод, змінюється в межах (мг-екв/г) 6,4 – 14,2 для ФК і 5,6 – 8,9 для ГК; карбоксильних груп $-\text{COOH}$ – 6,1 – 11,2 для ФК і 1,5 – 5,7 для ГК; фенольних OH груп – 1,2 – 5,7 для ФК і 2,1 – 5,7 для ГК; спиртових OH груп – 2,6 – 9,5 для ФК і 0,2 – 4,9 для ГК; хінонних груп $>\text{C}=\text{O}$ – 0,3 – 2,0 для ФК і 1,4 – 2,6 для ГК; кетонних груп $>\text{C}=\text{O}$ – 1,6 – 2,7 для ФК і 0,3 – 1,7 для ГК; метоксильних $-\text{O}-\text{CH}_3$ груп – 0 – 1,2 для ФК і 0 – 0,8 для ГК [118, 121, 126].

Наявність в молекулах ГФК широкого спектру функціональних груп у поєднанні з присутністю ароматичних фрагментів обумовлює їх здатність вступати у взаємодії з різними неорганічними і органічними катіонами в природних екосистемах [123, 126, 128].

З точки зору Зіхмана [129], ГФК представляють собою \bar{e} -донорно-акцепторні комплекси. Гумусові кислоти можуть виступати у якості донорів і акцепторів електронів, а також приймати участь у окисно-відновних реакціях [130]. Вони здатні як окиснювати елементи в низьких ступенях окиснення (Cu(I) , Sn(II)) [131], так і відновлювати елементи з високих ступенів окиснення – Fe(III) , Mn(IV) , V(V) , Hg(II) , Pu(V, VI) , U(VI) , Cr(VI) , I_2 та ін. [131 – 140].

Багато досліджень присвячено вивченню зв'язування водорозчинними ГФК різних неорганічних [141, 142] та органічних сполук [143, 144]. Однак взаємодії ГФК з фенолами в літературі приділено надзвичайно мало уваги. Тому більш поглиблені систематичні дослідження, спрямовані на встановлення ряду факторів,

які можуть впливати на процеси зв'язування фенолу ГФК, є актуальним завданням екологічної безпеки.

Екологічними наслідками такої взаємодії можуть бути зміни форм знаходження екотоксикантів у природних об'єктах [16 – 19], їх міграційної здатності та біодоступності [22, 23], що в свою чергу істотно впливає на фотохімічні перетворення екотоксикантів у природних водах [22, 25, 145 – 149].

Суміш природних ГК може залишатись стійкою у навколишньому середовищі протягом тривалого часу. Здатність до саморегулювання і стабілізації структури ГК пояснюється тим, що лінійні поліспражені фрагменти стабілізуються міжмолекулярними взаємодіями, обумовленими наявністю полярних груп і особливостями вуглець-вуглецевих зв'язків у циклах і лінійних структурах [150]. Однак, вплив сонячного випромінювання може порушити цю природну стабілізацію і призвести до різноманітних взаємодій ГК з оточенням, у тому числі і з ксенобіотиками, присутніми у водних середовищах.

З огляду на неймовірно складну будову макромолекул ГК, різноманітність молекулярних фрагментів та функціональних груп, що входять до їх складу, можна уявити, яка кількість фотохімічних реакцій відбувається в системі, що містить ГК, у процесі УФ-опромінення.

У літературних джерелах зустрічається ряд суперечливих даних про взаємний вплив ГК і органічних екотоксикантів у процесі УФ-опромінення. Опромінення деяких токсичних органічних речовин, таких як поліциклічні ароматичні вуглеводні чи гербіциди [151] в присутності ГК, сприяє фотохімічній конверсії цих сполук. Автори [152] встановили, що низькомолекулярна фракція ГК чорнозему та дерново-карбонатних ґрунтів ефективно сприяє фотохімічній трансформації фенолону при опроміненні світлом з довжиною хвилі 365 нм. Відомо, що ГК значно збільшують швидкість фотодеструкції 4-хлор-2-метилфенолу [153] і 2,4,6-триметилфенолу [154], однак зменшують ефективність фоторозкладу метилбенсульфурону [155].

Фотохімічні властивості ГК вивчені мало, хоча і відомо, що вони характеризуються інтенсивним поглинанням сонячного випромінювання з

довжинами хвиль від 220 до 750 нм, при цьому зі збільшенням довжини хвилі поглинання плавно зменшується [156]. Крім того, ГК здатні переносити світлову енергію до інших компонентів водних середовищ [157, 158], у результаті чого у ряді випадків сильно впливають на фотофізичні і фотохімічні процеси перетворення екотоксикантів [147].

У статті [4] автори висунули гіпотезу про те, що опромінення органічних речовин, що містяться в природних водах, призводить до появи вільних радикалів RO_2^{\cdot} , HO^{\cdot} , а також синглетного кисню 1O_2 . Ця гіпотеза пояснювала окиснення деяких синтетичних органічних сполук у природних водах після опромінення, зазначене авторами [159]. Експериментальну перевірку гіпотези про появу вільних радикалів в опроміненіх природних водах здійснили Купер та Зіка [160]. Вони виявили збільшення концентрації пероксиду водню в природних і підземних водах різного походження після опромінення сонячним світлом. Подальші дослідження дозволили їм зробити висновок про те, що основним радикалом, що призводить до утворення пероксиду водню в фотохімічних процесах, є супероксид-аніон $O_2^{\cdot-}$. Його фотохімічне утворення в прісних водах підтвердили Бакстер і Кері [161], а в прибережних морських водах – Петасн і Зіка [162].

Гумінові речовини, як відомо [163 – 175], збагачені стабільними вільними радикалами, які відіграють важливу роль у фотохімічних реакціях. Концентрація вільних радикалів в ГК і ФК може складати від $1,4 \cdot 10^{17}$ до $37,4 \cdot 10^{17}$ спін/г речовини [176].

Таким чином, ГФК можуть утворювати активні форми кисню після опромінення [177], що, імовірно, дозволяє гумусовим кислотам у певних випадках виступати у якості фотосенсибілізатора перетворення екотоксикантів.

Висновки до розділу 1

Аналіз наукової літератури показав, що феноли є одним з найбільш поширених класів метаболітів у природі і розповсюджені майже повсюдно. Вони утворюються у водоймах природним шляхом унаслідок біохімічного розкладу органічних речовин. Проте основна частка фенольних сполук генерується у результаті людської діяльності та надходить до природних водойм з побутовими стічними водами та стоками промислових підприємств. Зокрема, фенол широко використовується для виробництва алкілфенолів, крезолів, ксиленолів, фенольних смол, аніліну, пластмас, вибухових речовин, барвників і текстильних виробів, а також при переробці вугілля та у металургійній промисловості. Фенольні сполуки мають істотне застосування в сільському господарстві в якості гербіцидів, інсектицидів, фунгіцидів, речовин для боротьби зі слизом та загальних дезінфікуючих засобів. Крім того, фенол широко застосовують у фармацевтичній промисловості для виробництва лікарських препаратів, таких як ополіскувачі та антисептичні засоби.

У природному водному середовищі проходить ряд взаємопов'язаних процесів самоочищення, що призводить до деструкції та виведення фенолу із системи, основними з яких є транспорт до інших середовищ, біо- та фотохімічна деструкція. У залежності від частоти та об'ємів надходження фенолу до природних водойм, а також темпів його деструкції, концентрації фенолу в поверхневих водах можуть бути різними. У чистих природних водах його кількості складають близько 0,01 – 2,0 мкг/дм³, у той час як води річок, забруднених промисловими стоками, можуть містити більше 40 мг/дм³.

Згідно з дослідженнями різних авторів, фенол і його похідні можуть здійснювати негативний вплив на водні об'єкти навіть при концентрації нижче за 0,1 мг/дм³. Скид фенольних вод у водойми та водотоки різко погіршує їх загальний санітарний стан, впливає на живі організми та режими біогенних елементів і розчинених газів (кисню, вуглекислого газу). Надходження фенолу до водойм призводить до зменшення здатності водного об'єкта до самоочищення за

допомогою наявного геобіоценозу і унеможлиблює в подальшому дезактивацію інших забруднень.

У зв'язку з постійним ростом антропогенного навантаження на навколишнє середовище ефективності процесів самоочищення недостатньо для того, щоб уникнути накопичення фенолу у водному об'єкті. Тому підвищена увага фахівців у всьому світі приділяється розробці методів деструкції фенолу. До найбільш перспективних методів сьогодні відносять процеси, основані на використанні УФ-випромінювання.

Деструкція органічних речовин під впливом УФ-випромінювання суттєво залежить від умов проходження процесу. На її ефективність може впливати якість води та присутність домішок як неорганічної, так і органічної природи.

У літературних джерелах зустрічається ряд суперечливих даних про взаємний вплив ГФК, які є найбільш розповсюдженими природними органічними сполуками, і органічних екотоксикантів у процесі УФ-опромінення. Збудження ГФК, як головного поглинача світла в природних водах, у багатьох випадках ініціює утворення активних форм кисню, таких як гідроксильні радикали, атомарний кисень, пероксидні радикали, та збуджених триплетних станів ГФК, які відіграють значну роль у деструкції органічних речовин. Таким чином, ГФК, завдяки своїй складній хімічній структурі, можуть виступати у якості сенсibilізатора деструкції органічних речовин. Проте у ряді випадків вони зменшують ефективність цього процесу. Механізм цієї двоякої дії ГФК невідомий. Крім того, структура і амфолітна природа гумусових кислот обумовлює їх здатність зв'язувати забруднюючі речовини, впливаючи на їх міграційну здатність та біодоступність, що в свою чергу істотно впливає на фотохімічні перетворення екотоксикантів у природних водах. Багато досліджень присвячено вивченню зв'язування водорозчинними ГФК різних неорганічних та органічних забруднювачів, однак взаємодії ГФК з фенолами в літературі приділено надзвичайно мало уваги. Вирішенню вищезазначених питань і присвячена ця дисертаційна робота.

РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Об'єкти дослідження

Об'єкти дослідження: процес УФ-деструкції фенолу у гумусовмісних водних розчинах; взаємодія летких з водяною парою фенолів з гумусовими кислотами в природних водних середовищах.

2.1.1. Матеріали та реагенти, використані в роботі

У роботі було використано модельні розчини фенолу, його хлор- та нітропохідних, а також пара-, мета- та орто-крезолів.

Модельні розчини фенолу з концентрацією 0,05 – 12 мг/дм³ готували зі стандартного зразку МСО 0579:2003 (ДСЗУ 022.96-98) шляхом розбавлення стандартного розчину фенолу (1 г/дм³) дистильованою водою, а також із препарату кваліфікації ч.д.а. розчиненням точної наважки фенолу у дистильованій воді.

Концентрації фенолу в модельних розчинах, використаних для дослідження, дещо вищі, ніж у забруднених поверхневих водах, де його вміст коливається в межах від десятків до сотень мікрограм [178], проте вони зручні для отримання надійних результатів.

Модельні розчини крезолів готували шляхом розбавлення стандартних розчинів (1 г/дм³) дистильованою водою. Для цього використовували стандартні зразки: орто-крезол (ДСЗУ 162.41-03), мета-крезол (ДСЗУ 162.42-03), пара-крезол (ДСЗУ 162.43-03).

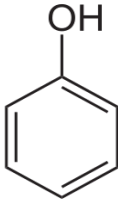
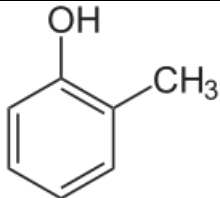
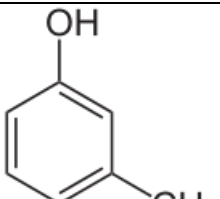
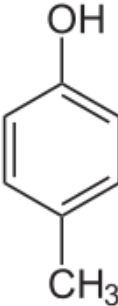
Для приготування модельних розчинів хлор- та нітропохідних фенолу використовували стандартні зразки (1 г/дм³): 2-хлорфенол (ДСЗУ 022.133-02), 3-хлорфенол (ДСЗУ 022.134-02), 4-хлорфенол (ДСЗУ 022.135-02), 2,4-дихлорфенол (ДСЗУ 022.136-02), 2,4,6-трихлорфенол (ДСЗУ 022.137-02), 2-нітрофенол (ТУ 6-09-3973-75), 3, 4-динітрофенол (ТУ 6-09-1883-86).

Формули фенолу, крезолів, хлор- та нітропохідних фенолу, які було використано в роботі, наведено в табл. 2.1 – 2.2.

Вибір модельних компонентів летких з водяною парою фенолів ґрунтувався на відмінностях їх фізико-хімічних властивостей.

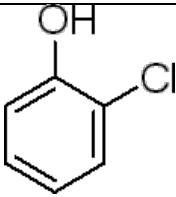
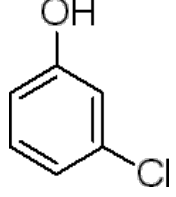
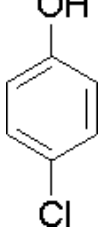
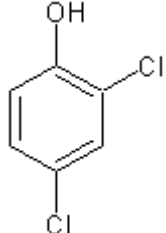
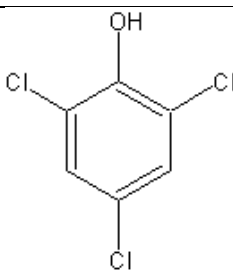
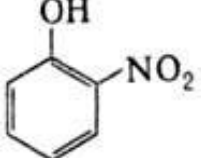
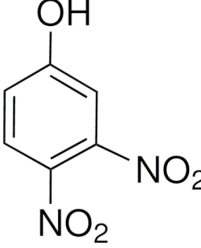
Таблиця 2.1

Формули фенолу та крезолів, використаних у роботі

Сполука	Формула	
Фенол	C_6H_5OH	
о-крезол	C_7H_8O	
м-крезол	C_7H_8O	
п-крезол	C_7H_8O	

Таблиця 2.2

Формули хлор- та нітропохідних фенолу, використаних у роботі

Сполука	Формула	
2-хлорфенол	C_6H_4OHCl	
3-хлорфенол	C_6H_4OHCl	
4-хлорфенол	C_6H_4OHCl	
2,4-дихлорфенол	$C_6H_3OHCl_2$	
2,4,6-трихлорфенол	$C_6H_2OHCl_3$	
2-нітрофенол	$C_6H_4OHNO_2$	
3, 4-динітрофенол	$C_6H_3OH(NO_2)_2$	

У роботі використані комерційні препарати натрієвих солей гумінових кислот (ГК) фірми "Aldrich" і фульвокислот (ФК) фірми Леорданіт (Угорщина). Робочі розчини ГФК, що містили 1 – 10 мг/дм³ та 10 – 100 мг/дм³ комерційних препаратів ГК і ФК відповідно, готували розчиненням точних наважок у дистильованій воді. Вибір досліджуваних концентрацій гумусових кислот обумовлений їх вмістом, характерним для природних вод [179]. Крім того, при дослідженні взаємодії гумінових та фульвокислот з фенолом було використано природну воду із вмістом ГК 15,3 мг/дм³ та ФК 33,5 мг/дм³.

Методом високотемпературного каталітичного окиснення органічних речовин на платиновому каталізаторі з використанням аналізатору загального органічного вуглецю ТОС – V_{CSN} (Shimadzu) встановлено, що 1 мг/дм³ ГК містить 0,535, а 1 мг/дм³ ФК – 0,508 мг С/дм³.

Для дослідження структури води та вивчення впливу УФ-випромінювання ($\lambda = 185$ нм) на її фотоліз було використано зразки деіонізованої високоомної, важкої та легкої води. Деіонізована високоомна вода (не менше 18 МОМ·см при 25°C) була отримана в результаті очищення дистильованої води комбінацією зворотнього осмосу та іонного обміну. Вміст дейтерію у важкій воді D₂O становив 99,9 % (ТУ 95-1893-89). У процесі дослідження важку воду розбавляли деіонізованою водою, після чого зразки важкої води містили 1,999 % і 3,999 % по D₂O. Вміст дейтерію у легкій воді становив 54 ppm або 0,0054 %. Легка вода при її додаванні зменшувала вміст дейтерію в деіонізованій воді до рівня концентрації $0,108 \cdot 10^{-3}$ %.

У якості добавок неорганічних солей у роботі були використані хлорид натрію, фториди та гідрокарбонати калію і натрію. Застосовані препарати були кваліфікації "х.ч.". Робочі розчини препаратів готували шляхом розчинення точної наважки сухої речовини у дистильованій воді.

У роботі використано водопровідну воду м. Києва, показники якості якої наведено в табл. 2.3.

Таблиця 2.3

Результати дослідження якості водопровідної води, використаної у роботі

Показник	Значення показника
Органолептичні властивості та узагальнені показники	
Мутність, мг/дм ³	< 0,2 – 1,7
Мінералізація, г/дм ³	0,25 – 0,35
Жорсткість, мг-екв/дм ³	3,7 – 4,9
Окиснюваність перм., мгО/дм ³	3,0 – 6,2
Лужність, мг-екв/дм ³	2,0 – 4,5
Органічний вуглець, мг/дм ³	5,5 – 8,0
Синтетичні поверхнево-активні речовини, мг/дм ³	< 0,05
Нафтопродукти (загальні вуглеводні), мг/дм ³	< 0,01
Неорганічні компоненти	
Алюміній, мг/дм ³	0,15 – 0,75
Амоній (NH ₄ ⁺), мг/дм ³	0,08 – 0,30
Барій, мг/дм ³	0,025
Бор, мг/дм ³	< 0,05
Бром, мг/дм ³	< 0,02
Залізо, мг/дм ³	0,05 – 0,045
Йодид, мг/дм ³	0,004
Калій, мг/дм ³	3,0 – 7,4
Кальцій, мг/дм ³	< 80
Кремній, мг/дм ³	3 – 4
Магній, мг/дм ³	11 – 17
Марганеці, мг/дм ³	0,03 – 0,20
Мідь, мг/дм ³	0,001
Натрій, мг/дм ³	14 – 18
Нікель, мг/дм ³	< 0,001
Нітрати, мг/дм ³	2,5 – 3,5
Фосфат / поліфосфат, мг/дм ³	0,04 / 0,016
Pb, Cd, As, Be, Tl, Cr, Hg, мг/дм ³	Відсутні на рівні 0,1 ГДК
Сірководень, сульфід, мг/дм ³	< 0,01
Стронцій, мг/дм ³	0,45
Сульфати, мг/дм ³	20 – 30
Фториди, мг/дм ³	0,25 – 0,33
Хлориди, мг/дм ³	12 – 22
Цинк, мг/дм ³	0,009 – 0,015

2.2. Методи дослідження

2.2.1. Екстракційно-фотометричний метод визначення концентрації летких з водяною парою фенолів у водних розчинах

Екстракційно-фотометричний метод визначення масової концентрації летких з водяною парою фенолів заснований на взаємодії фенолів з 4-аміноантипірином у присутності гексаціаноферата (III) калію та подальшій екстракції утвореної забарвленої сполуки хлороформом [180].

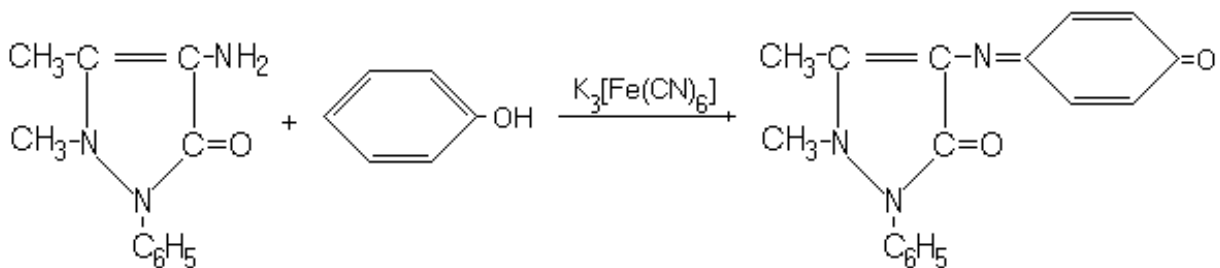


Рис. 2.1. Схема реакції фенолу з 4-аміноантипірином.

Методика визначення концентрації фенолу: в мірну колбу ємністю 25 см³ вносили аліквоту розчину фенолу, додавали 10 см³ буферного розчину з рН 10, 3 см³ 2 % розчину 4-аміноантипірину і 3 см³ 8 % розчину гексаціаноферату (III) калію, перемішуючи розчин після додавання кожного компонента, розбавляли дистильованою водою до мітки і залишали на 10 – 15 хв. Потім двічі екстрагували пробу хлороформом, використовуючи для першої екстракції 20 см³, для другої – 10 см³ хлороформу. Першу екстракцію виконували протягом 2 хв, другу – 1 хв. Після розшарування фаз хлороформні екстракти фільтрували через бавовняну або скляну вату в мірну колбу або градувальну пробірку місткістю 25 см³ і доводили об'єм до мітки хлороформом. Оптичну густину екстракту вимірювали на спектрофотометрі при довжині хвилі 460 нм у кюветах з товщиною поглинаючого шару 50 мм. Концентрацію фенолу знаходили за градувальним графіком, побудованим у координатах: оптична густина розчину — концентрація фенолу (рис. 2.2).

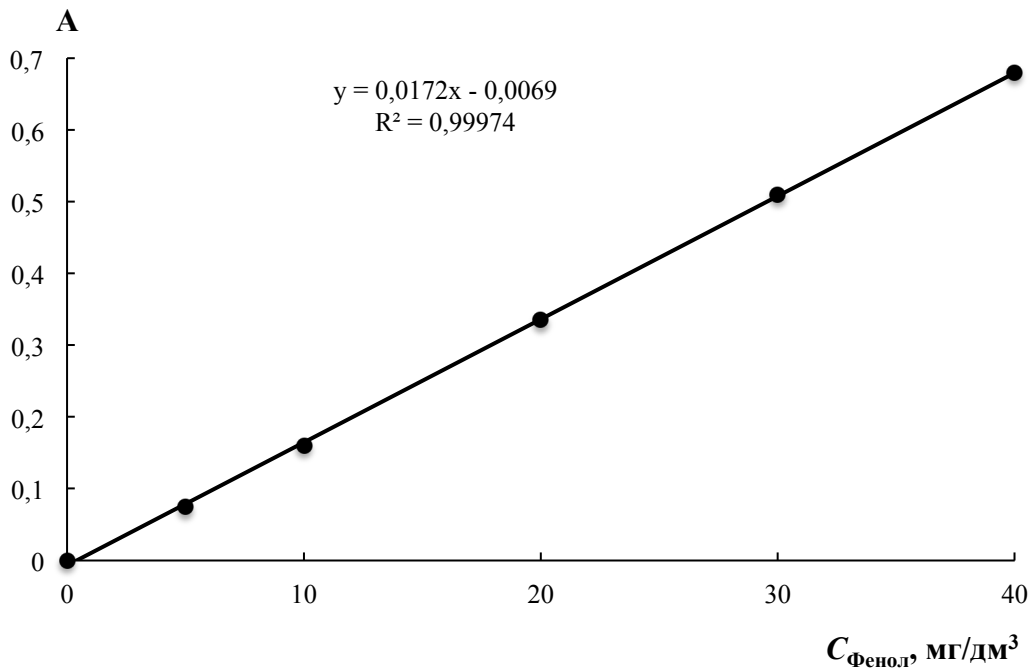


Рис. 2.2. Градувальний графік для визначення концентрації фенолу екстракційно-фотометричним методом. $\lambda = 460$ нм; $l = 50$ мм.

Розчини для побудови градувального графіка, які містили 0 – 40 мг/дм³ фенолу, готували зі стандартного зразка фенолу (МСО 0579:2003).

2.2.2. Флуориметричний метод визначення концентрації летких з водяною парою фенолів у водних розчинах

Визначення летких з водяною парою фенолів флуориметричним методом проводили за допомогою аналізатора рідини ФЛЮОРАТ 02-3М, який останнім часом набув широкого поширення і рекомендований для аналізу забарвлених, каламутних, а також вод із значним вмістом органічних речовин [181].

Флуориметричний метод заснований на вимірюванні масової концентрації за інтенсивністю флуоресценції фенолів. У процесі вимірювання відбувається збудження флуоресценції фенолу, його реєстрація та автоматичне обчислення

концентрації фенолу за допомогою градуювальної характеристики, закладеної в пам'яті аналізатора.

Концентрацію фенолу знаходили за градуювальним графіком, побудованим у координатах: інтенсивність флуоресценції — концентрація фенолу (рис. 2.3).

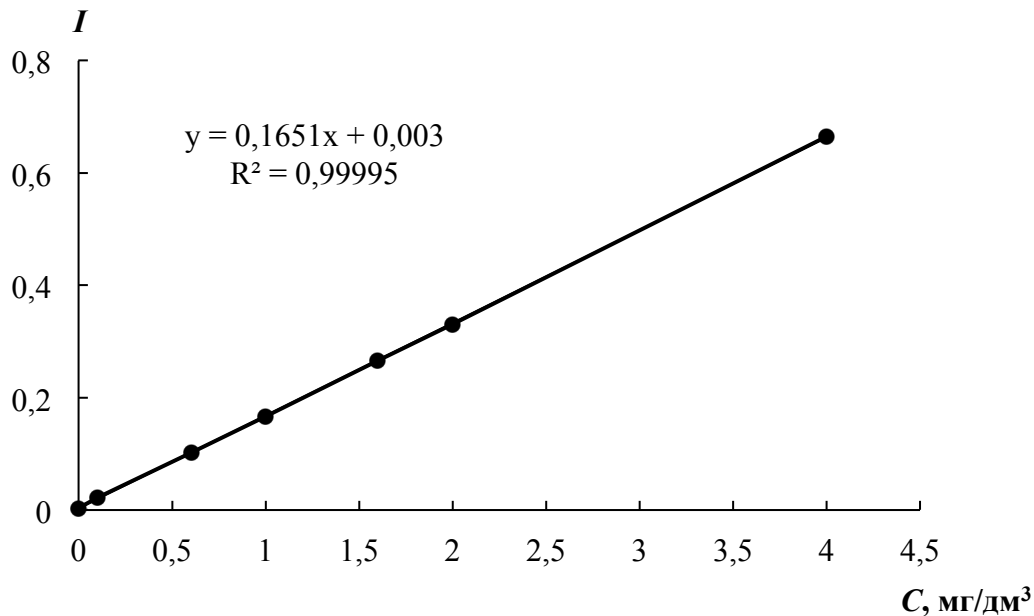


Рис. 2.3. Градувальний графік для визначення концентрації фенолу флуориметричним методом.

Розчини для побудови градуювального графіка, які містили (0; 0,1; 0,6; 1,0; 1,6; 2,0; 4,0) мг/дм³ фенолу готували зі стандартного зразка фенолу (МСО 0579:2003).

Методика визначення концентрації фенолу: відбирали аліквотну порцію проби, об'єм якої регулювали залежно від передбачуваного значення концентрації фенолу згідно з рекомендаціями, наведеними в табл. 2.4. Відбір проб для аналізу здійснювали мірним циліндром (100 і 250 см³) або піпеткою (10 см³). При очікуваній концентрації фенолу вище 1 мг/дм³ пробу розбавляли до концентрації фенолу від 0,1 до 1,0 мг/дм³.

До аліквотної порції проби додавали розчин соляної кислоти до досягнення значення рН 3 – 6 (контроль за універсальним індикатором). Потім до водного шару доливали екстрагент – діетиловий ефір або бутилацетат. Вміст воронки

перемішували протягом 30 сек шляхом її перевертання. Після відстоювання і розділення нижній (водний) шар відкидали, а до верхнього (органічного) додавали реекстрагент – 10 % розчин гідроксиду натрію, і проводили реекстракцію протягом 30 сек. Об'єми екстрагента та реекстрагента обирали згідно табл. 2.4. Нижній (водний) шар поміщали в сухий стаканчик місткістю 25 – 50 см і додавали по краплях розчин соляної кислоти. Перемішували і контролювали рН розчину після додавання кожної краплі за допомогою універсального індикатора. Необхідне значення рН 3 – 6. Оброблена таким способом проба готова до проведення вимірювань на аналізаторі «Флюорат 02-3М».

Таблиця 2.4

Рекомендовані об'єми проби, екстрагенту, реекстрагенту та ступінь концентрування проби залежно від передбачуваної концентрації фенолу

Діапазон вимірюваних концентрацій, мг/дм ³	Об'єм проби, см ³	Об'єм екстрагенту, см ³	Об'єм реекстрагенту, см ³	Ступінь концентрування
0,0005 – 0,1	250	25	5	50
0,01 – 0,1	100	10	10	10
0,1 – 1,0	10	10	10	1

Допускається злити реекстракт безпосередньо в кювету аналізатора, додати 1 – 2 краплі розчину соляної кислоти і перемішати вміст кювети тонкою скляною паличкою, а потім проконтролювати рН розчину за допомогою універсального індикатора. При необхідності додавання кислоти продовжують до досягнення рН розчину 3 – 6.

Холосту пробу необхідно готувати тільки при роботі з пробами в діапазоні концентрацій 0,0005 – 0,01 мг/дм³. В якості холостої проби використовували дистильовану воду; об'єми органічного розчинника і гідроксиду натрію збігаються з об'ємами, використаними при аналізі проб. Всі операції з холостою пробою проводять аналогічно до аналізованої проби.

Масову концентрацію фенолів у пробі води розраховували за формулою:

$$X = \frac{C_{\text{в}} - C_{\text{хол}}}{N} \cdot Q, \quad (2.1)$$

де X – концентрація фенолів у пробі води, яку аналізували, мг/дм³;

$C_{\text{в}}$ – виміряна концентрація фенолів у розчині, отриманому з проби, яку аналізували, мг/дм³; $C_{\text{хол}}$ – виміряна концентрація фенолів у розчині, отриманому з холостої проби, мг/дм³;

N – ступінь концентрування (див. табл. 2.4);

Q – ступінь розбавлення проби, якщо пробу не розбавляли, то $Q = 1$. Якщо холосту пробу не готували, то $C_{\text{хол}} = 0$.

При вимірюванні масової концентрації летких з водяною парою фенолів відбирали аліквотну порцію проби, яку аналізували, підкислювали її до рН 1 – 2 розчином фосфорної кислоти, додавали 5 см³ розчину сірчаної кислоти і проводили перегонку. У приймач слід додати 5 см³ гідроксиду натрію і погрузити в нього кінець алонжа. Відганяли не менше 80 % об'єму взятої проби. Відгон переносили у ділильну воронку і двічі оброблювали 10 – 25 см³ гексану. Гексан відкидали, а у водному шарі визначали феноли.

У якості кількісної характеристики, що оцінює можливості флуориметричного методу, було обрано ступінь визначення фенолу (R , %), який розраховували за формулою:

$$R = \frac{C_0 - C_{\text{в}}}{C_0} \cdot 100 \%, \quad (2.2)$$

де C_0 , $C_{\text{в}}$ – введена зі стандартного розчину і визначена концентрації фенолу у водному розчині, мг/дм³.

2.2.3. Проведення магнітної обробки водних розчинів

Магнітну обробку проводили шляхом пропускання досліджуваних водних розчинів через магнітну воронку (ТУ 4932-041-21664678-2006), яка містить ферритобарієву магнітну систему з магнітною індукцією (40±10) мТл, що вмонтована в пластиковий корпус.

2.2.4. Методи визначення концентрації та фізико-хімічних властивостей гумусових кислот

Визначення концентрацій ГФК у водних розчинах проводили спектрофотометричним методом [182]. Концентрацію ГК та ФК знаходили за градувальними графіками, побудованими у координатах оптична густина розчину – концентрація ГК або ФК. Оптичну густина розчинів вимірювали на спектрофотометрі СФ – 26 у кюветах з товщиною оптичного шару 10 мм при довжині хвилі $\lambda = 277$ і 340 нм для ГК і ФК відповідно. Вимірювання проводили при рН 10. Діапазон визначення концентрацій без розбавлення становить (0,1 – 10) мг/дм³ та (0,5 – 10) мг/дм³ для ГК і ФК, відповідно.

Для визначення масового коефіцієнту світлопоглинання ГК оптичну густина розчинів вимірювали на спектрофотометрі СФ – 26 при довжині хвилі $\lambda = 277$ нм у кюветах з товщиною оптичного шару 10 мм. Значення масового коефіцієнту світлопоглинання розраховували за формулою:

$$\varepsilon = \frac{A}{C \cdot l} \quad (2.3)$$

де A – оптична густина розчину,

C – концентрація ГК у водному розчині, мг/дм³,

l – товщина оптичного шару, см.

При дослідженні фізико-хімічних властивостей ГФК значення рН вимірювали за допомогою рН-метра рН-262, окисно-відновний потенціал – приладом mV ORP фірми “HANNA”, електропровідність – портативним кондуктометром ЕС-2.

2.2.5. Аналіз зв’язування летких з водяною парою фенолів гумусовими кислотами

При дослідженні взаємодії гумусових кислот з леткими з водяною парою фенолами модельні розчини фенолів з відповідними добавками ГК та ФК зберігали відповідно до ISO6439:1990 при температурі ~ 5 °С в затемнених скляних конічних

колбах з притертими корками. Протягом 21 доби через певні проміжки часу (1 – 3 доби) у досліджуваних розчинах проводили визначення фенолів. Ступінь зв'язування летких з водяною парою фенолів ГФК оцінювали за зміною концентрації фенолів у зразках.

Кількісною характеристикою зв'язування ЛПФ гумусовими кислотами вибрано константу зв'язування (K , $\text{дм}^3/\text{кг С}$), яку зазвичай використовують [183] при оцінці зв'язування гідрофобних органічних сполук.

Зв'язування органічних екотоксикантів (ЕТ) гумусовими кислотами можна спрощено описати наступним рівнянням реакції [184].



Кількісною характеристикою такої взаємодії є константа зв'язування:

$$K = \frac{[\text{ЕТ} - \text{ГФК}]}{[\text{ЕТ}][\text{ГФК}]}, \quad (2.5)$$

де $[\text{ЕТ} - \text{ГФК}]$ – рівноважна концентрація молекулярного аддукту ЕТ – ГФК; $[\text{ГФК}]$ і $[\text{ЕТ}]$ – рівноважні концентрації не зв'язаних ГФК і ЕТ відповідно.

Враховуючи стохастичний характер гумусових кислот, реакція (2.4) не відображає дійсної стехіометрії їх взаємодії з ЕТ. Цілком імовірно, що одна макромолекула гумусових кислот здатна зв'язувати кілька молекул ЕТ. Через це рівняння (2.4) описує, очевидно, взаємодію однієї молекули ЕТ з одним реакційним центром гумусових кислот.

У зв'язку з тим, що кількість реакційних центрів, що припадають на один моль гумусових кислот, невідома, для розрахунку константи зв'язування використовували не молярну, а масову концентрацію гумусових кислот, виражену у кілограмах органічного вуглецю (кг С) на дм^3 розчину. В цьому випадку процес (2.4) можна розглядати як сорбцію ЕТ гумусовими кислотами. Таку константу позначають за допомогою підстрокового індексу ОС ($K_{\text{ОС}}$), при цьому її розмірність – $\text{дм}^3/\text{кг С}$ – співпадає з розмірністю константи сорбції [183]. Як правило, у природних водних середовищах загальна концентрація гумусових кислот ($C_{\text{ГФК}}$) значно більша за концентрацію ЕТ ($C_{\text{ЕТ}}$). Тому рівноважну концентрацію гумусових кислот можна прийняти рівною загальній: $[\text{ГФК}] \cong C_{\text{ГФК}}$.

Таким чином формула для розрахунку константи зв'язування фенолу гумусовими кислотами має вигляд:

$$K_{OC} = \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot \frac{1}{C_{ГФК}}, \quad (2.6)$$

де K_{OC} – константа зв'язування фенолу гумусовими кислотами у розрахунку на масову концентрацію ГФК, що виражена у кг органічного вуглецю (кг С) на дм^3 ; $\alpha = [\text{ЛПФ}] / C_{\text{ЛПФ}}$ – частка незв'язаного фенолу або ізомерів крезолу в розчині; $C_{ГФК}$ – загальна концентрація гумусових кислот.

2.2.6. Аналіз загального органічного вуглецю

Аналіз загального органічного вуглецю проводили методом високотемпературного каталітичного окиснення органічних речовин на платиновому каталізаторі з використанням аналізатору загального органічного вуглецю $\text{TOC} - V_{\text{CSN}}$ (Shimadzu).

Аналізатор призначений для визначення основних фракцій показника загального органічного вуглецю: ТС (загальний вуглець), ІС (неорганічний вуглець), NPOC (вуглець, що не видувається або розчинений органічний), POC (вуглець, що видувається або леткий органічний). У даному приладі реалізований термокatalітичний метод визначення органічного вуглецю.

Принцип визначення вмісту загального вуглецю.

Пробу, яку аналізують, вприскують у заповнену каталізатором реакційну трубку, нагріту до температури $680\text{ }^\circ\text{C}$. В якості каталізатора використовують платину, нанесену на алюмінієву підкладку. В результаті згорання органічних речовин проби утворюється вода і цільовий аналітичний продукт – діоксид вуглецю. Відпрацьовані гази транспортуються потоком газу-носія з витратою $130\text{ см}^3/\text{хв}$ і надходять в електронний осушувач, де охолоджуються і звільняються від водяної пари. Потім газ проходить через вловлювач галогенів, в якому відбувається поглинання хлору та інших галогенів, що спричиняють шкідливий вплив на детектор. Нарешті, суміш газу-носія і продуктів згорання надходить в ІЧ-

детектор, в якому проводять вимір ступеню поглинання ІЧ-випромінювання утвореним діоксидом вуглецю. Основні вузли та потоки рідини і газу у приладі наведено на рис. 2.4.

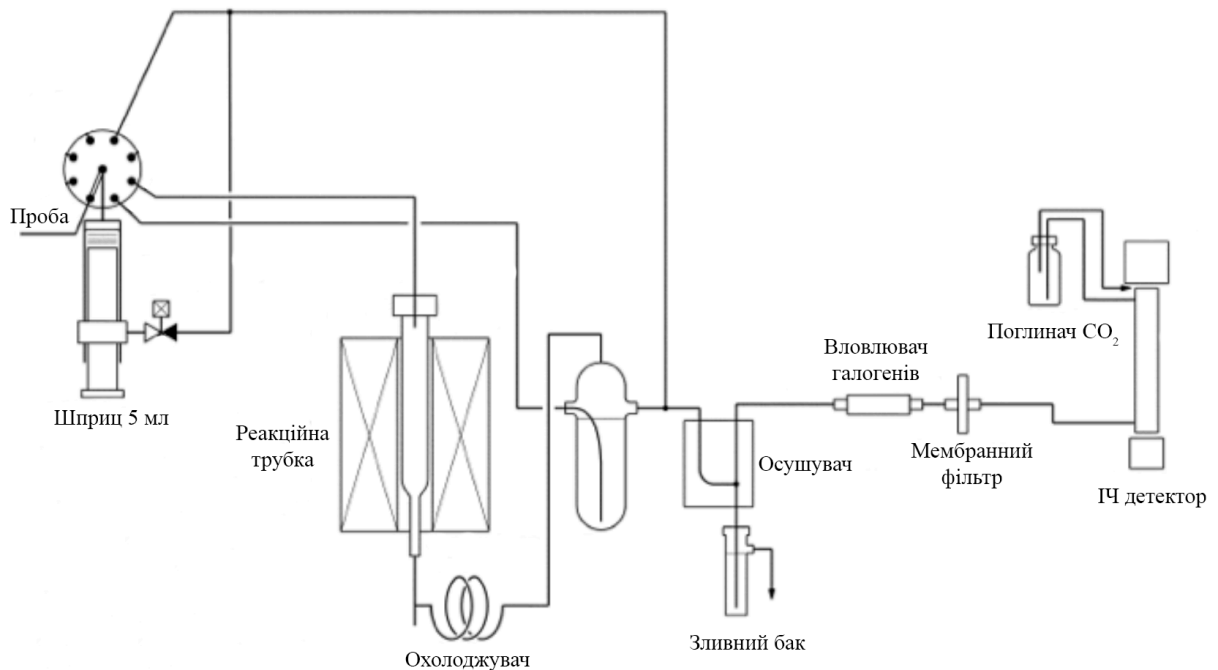


Рис. 2.4. Блок-схема аналізатору загального органічного вуглецю TOC – V_{CSN} (Shimadzu) [185].

З виходу ІЧ-детектора знімають аналоговий сигнал, який формує аналітичний пік, що відображається на дисплеї або представляється як площа піку. Площа піку пропорційна вмісту в пробі ТС. На підставі градуовальної кривої розраховують концентрацію ТС у пробі в одиницях масової концентрації (мг/дм³).

При визначенні фракції NPOC усувають заважаючу дію неорганічної фракції вуглецю в пробі (в основному розчинений діоксид вуглецю, карбонати і бікарбонати). З цією метою пробу підкислюють соляною кислотою до рН = 2 і продувають потоком газу-носія. В іншому процедура визначення NPOC аналогічна описаній процедурі визначення ТС.

Метрологічні характеристики приладу: межа виявлення – 0,04 мг/дм³; стандартне відхилення – 0,1; коефіцієнт варіації – 2,0 %.

2.2.7. Проведення ультрафіолетової обробки водних розчинів

При проведенні фотохімічних досліджень у якості ВУФ-випромінювача із спектральною областю випромінювання 185 – 254 нм використовували кварцову аргонно-ртутну лампу низького тиску ДРБ-20 в дуже малому шарі рідини.

Лампа має тільки дві інтенсивні лінії випромінювання при $\lambda \approx 254$ нм і $\lambda \approx 185$ нм. Потік випромінювання при $\lambda = 185$ нм становить до 9 % від $\lambda = 254$ нм в вакуумі [186].

Установка для проведення УФ-опромінення розчинів лампою ДРБ-20 сконструйована співробітником Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України О.О. Самсоні-Тодоровим. Схема даної установки представлена на рис. 2.5.

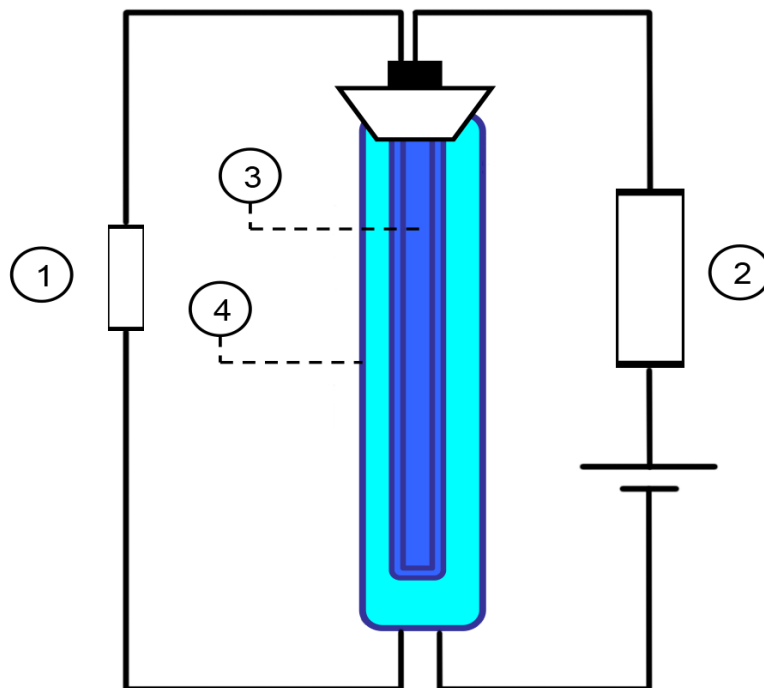


Рис. 2.5. Схема установки для проведення УФ-опромінення розчинів лампою ДРБ-20: 1 – стартер, 2 – дросель, 3 – кварцова аргонно-ртутна лампа низького тиску ДРБ-20, 4 – кварцовий кожух.

Конструктивно лампа представляє собою протяжну циліндричну трубку з кварцового скла. Діаметр лампи – 17, довжина – 470 мм. Трубка вертикально занурена у кварцовий кожух із внутрішнім діаметром 19 мм. Опромінюваний водний зразок об'ємом 65 см³ розміщали у просторі між лампою та кожухом товщиною 2 мм, що забезпечувало рівномірне опромінення тонкого шару рідини.

Лампа живиться від електричної мережі напругою 220 В з частотою змінного струму 50 Гц. Включення лампи в мережу проводиться через пускорегулюючий апарат, що забезпечує необхідний режим запалювання, розгоряння і нормальної роботи лампи.

У якості УФ-випромінювача з піковим значенням $\lambda_{\max} = 254$ нм застосовували ртутну газорозрядну лампу низького тиску ДБ-8 (ГОСТ 17516-72, ТУ16-535.273-75). Лампа виготовлена з увіолевого скла та має довжину 302,5 мм і діаметр 16 мм.

Для проведення опромінення лампа була закріплена у штативі вертикально. На відстані 5 мм від лампи розміщували закріплену у штативі кварцову пробірку діаметром 18 мм, у яку наливали досліджуваній водний зразок. Для забезпечення рівномірного опромінення зразку конструкція поміщалася у циліндр із шару металеві фольги. Основні технічні параметри ламп представлено у табл. 2.5.

Таблиця 2.5

Технічні параметри ламп ДРБ-20 та ДБ-8

Параметри	Тип лампи	
	ДРБ - 20	ДБ-8
Потужність, Вт	20	8
Напруга на лампі, В	60	56
Потік випромінювання УФ-С, Вт	5,6	2,1
Матеріал корпусу	кварц	увіолеве скло
Сила струму, А	0,37	0,15
Термін служби, год	3000	8000

Для дослідження процесів, що мають місце у водних розчинах внаслідок УФ-опромінення, зразки водних розчинів об'ємом 40 – 65 см³ опромінювали на протязі 2 – 90 хвилин. До і після проведення ультрафіолетової обробки вимірювали наступні характеристики розчинів: концентрацію пероксиду водню, рН середовища, окисно-відновний потенціал, електропровідність. Значення рН вимірювали за допомогою рН-метра рН-262, окисно-відновний потенціал – приладом mV ORP фірми “HANNA”, електропровідність – портативним кондуктометром ЕС-2. Концентрацію пероксиду водню визначали за фотометричною методикою. У випадку опромінення зразків, що містили леткі з водяною парою феноли, їх рівноважні концентрації визначали за флуориметричною методикою.

Для встановлення закономірностей, що мають місце у зразках водних розчинів внаслідок фотохімічних процесів, було побудовано кінетичні криві у координатах: величина вимірюваної характеристики – тривалість опромінення.

2.2.8. Визначення концентрації пероксиду водню

Концентрацію пероксиду водню визначали за фотометричною методикою, яка базується на окисненні відновленої форми фенолфталеїну пероксидом водню в присутності іонів міді (II) в якості каталізатора [187].

Проведення аналізу. До 25 см³ досліджуваної проби води послідовно додавали 0,01 см³ безбарвного 2 % розчину фенолфталеїну у відновленій формі та 0,01 см³ сульфату міді (II) з концентрацією 1,88 мг/дм³, після чого перемішували та залишали на 10 хв для формування стійкого пурпурового забарвлення.

Оптичну густину розчину вимірювали на спектрофотометрі СФ-26 при довжині хвилі $\lambda = 550$ нм у кюветах з товщиною оптичного шару 10 – 30 мм, використовуючи у якості розчину порівняння дистильовану воду.

Концентрацію пероксиду водню знаходили за градувальним графіком, побудованим у координатах: оптична густина розчину – концентрація пероксиду водню (рис. 2.6).

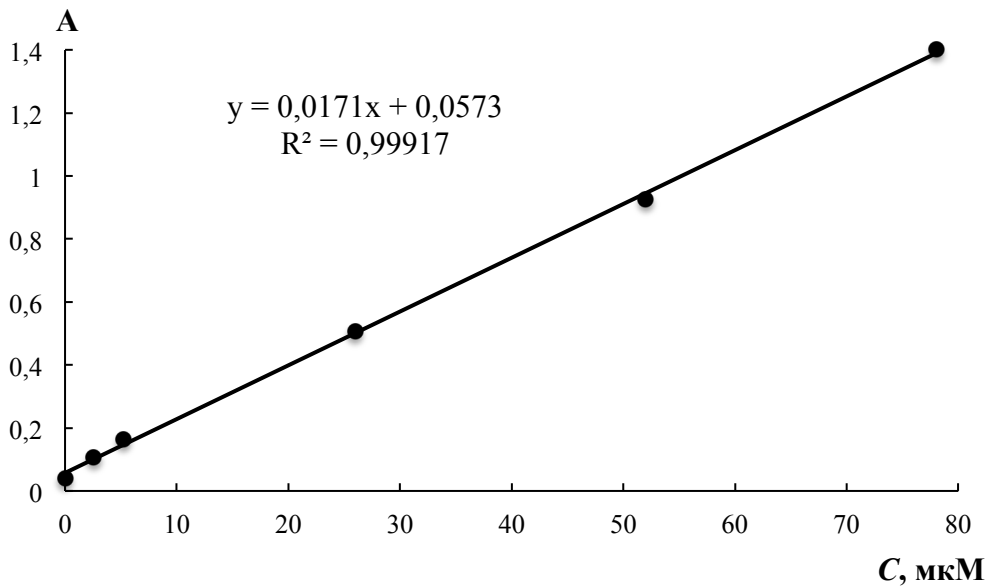


Рис. 2.6. Градувальний графік для визначення концентрації пероксиду водню фотометричним методом. $\lambda = 550$ нм; $l = 10$ мм.

Розчини для побудови градувального графіка готували шляхом розбавлення 33 % розчину H_2O_2 [188] дистильованою водою.

2.2.9. Метод динамічного світлорозсіювання

Для визначення розмірів часток у водних розчинах використовували метод динамічного світлорозсіювання (МДС). Вимірюваною величиною в методі є спектр (або кореляційна функція) флуктуацій фотоструму на виході фотореєструючого приладу. Це дозволяє провести вимірювання і аналіз флуктуацій інтенсивності розсіяного світла в об'ємі рідини в різні моменти часу. Завдяки випадковому руху частинок, викликаному нескомпенсованими поштовхами молекул розчинника (броунівський рух), інтенсивність світла осцилює щодо свого середнього значення. За частотою цих осциляцій можна отримати інформацію про коефіцієнт дифузії частинок, який, в свою чергу, залежить від розмірів частинок. Крім того, МДС відноситься до методів дослідження, які не порушують цілісності зразків. Тому його широко застосовують для дослідження процесів агрегації і дисоціації макромолекул, визначення їх розмірів та оцінювання молекулярної маси. Зокрема,

МДС успішно використовують при аналізі агрегатів біологічних молекул [189, 190].

Аналіз зразків водних розчинів проводили на аналізаторі Zetasizer ZS (Malvern Instruments, Великобританія) з He-Ne лазером ($\lambda = 633$ нм, максимальна потужність 4 мВт) при використанні програмного забезпечення Vertion 6.20. З використанням методу динамічного світлорозсіювання аналізатор дозволяє проводити вимірювання розмірів часток у діапазоні від 0,3 нм до 10 мікрон. Крім того, з використанням методу електрофоретичного світлорозсіювання аналізатор визначає дзета-потенціал часток, молекул та поверхонь.

Вимірювання проводили при температурі 25 °С. Для контролю повторюваності результатів для кожного зразка вимірювання проводили не менше п'яти разів, отримані результати усереднювали для подальшого аналізу.

Отримані криві розподілу мали наступний вигляд (рис. 2.7, 2.8).

	Size (d.n...	% Intensity:	St Dev (d.n.
Z-Average (d.nm): 586,9	Peak 1: 317,5	78,1	87,33
Pdl: 0,681	Peak 2: 70,56	21,9	16,02
Intercept: 0,430	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality Refer to quality report			

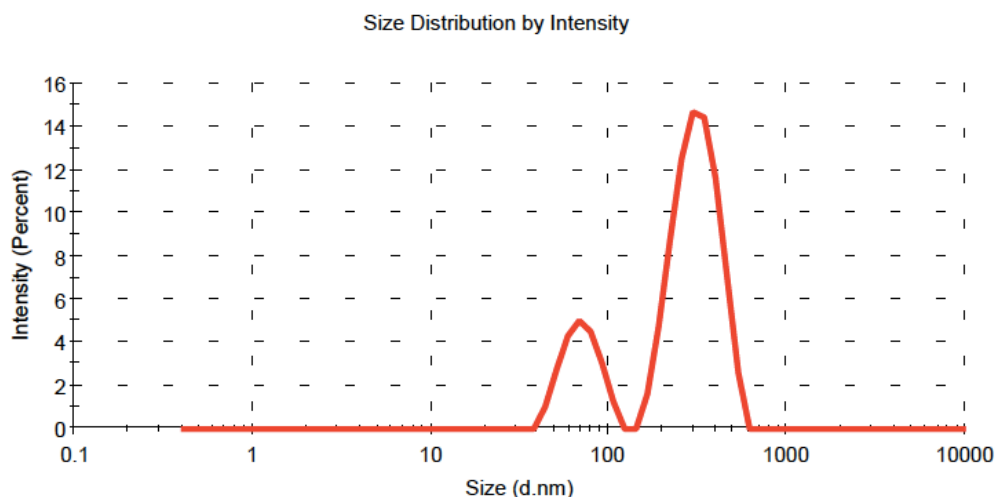


Рис. 2.7. Типова крива розподілу розмірів часток дистильованої води, отримана на приладі ZetasizerVer 6.20. $T = 25$ °С.

	Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)
Zeta Potential (mV): -6,16	Peak 1: -11,9	82,2	11,6
Zeta Deviation (mV): 18,0	Peak 2: 15,8	9,4	4,03
Conductivity (mS/cm): 0,126	Peak 3: 35,0	8,4	4,87
Result quality See result quality report			

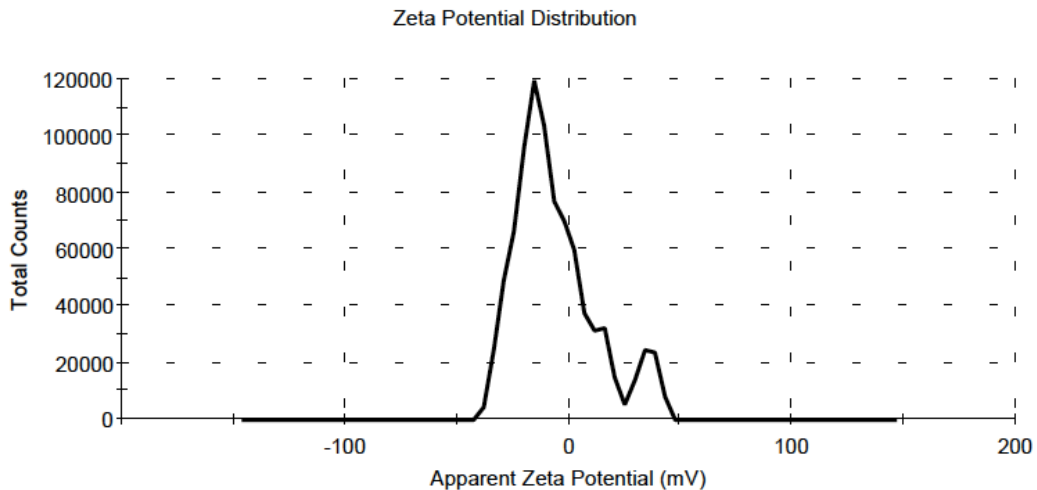


Рис. 2.8. Типова крива розподілу дзета-потенціалу дистильованої води, отримана на приладі ZetasizerVer 6.20. $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.2.10. Оцінка достовірності результатів експериментів

Для оцінки достовірності отриманих експериментальних даних використовували статистичні методи обробки результатів.

Кількість визначень (n) у середньому дорівнювала 5 при статистичній вірогідності $P = 0,95$. Для оцінки достовірності розраховували відносне квадратичне відхилення (S_r) та інтервал довіри (μ).

Відносне квадратичне відхилення отриманих величин розраховували за формулою:

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}}, \quad (2.7)$$

де S – стандартне відхилення, \bar{x} – середнє арифметичне значення величини, що визначається.

Стандартне відхилення розраховували за формулою:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (2.8)$$

де \bar{x} – середнє арифметичне значення величини, що визначається, x_i – її поточне значення, n – кількість визначень.

Інтервал довіри (μ) визначали за формулою:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}, \quad (2.9)$$

де t_p – критерій Стьюдента для статистичної вірогідності $P = 0,95$.

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ ЛЕТКИХ З ВОДЯНОЮ ПАРОЮ ФЕНОЛІВ З ГУМУСОВИМИ КИСЛОТАМИ

У поверхневих водах феноли знаходяться в основному в розчиненому вільному стані у вигляді фенолят-іонів і вільних фенолів, оскільки їх адсорбція донними відкладеннями і суспензіями в умовах природних водойм незначна. Однак на форми знаходження фенолу у водному об'єкті суттєво впливають гумусові кислоти, які є найбільш розповсюдженими природними органічними сполуками. Це, в свою чергу, істотно впливає на ряд взаємопов'язаних процесів перетворення та деструкції фенолу, які протікають у природних поверхневих водах. Саме тому нами було досліджено взаємодію летких з водяною парою фенолів з ГФК в природних водних системах.

У даному розділі на прикладі модельних розчинів наведено результати дослідження впливу рН водного розчину, природи і концентрації ЛПФ та ГФК, тривалості контакту та магнітної обробки досліджених розчинів на результати визначення фенолу і його похідних фотометричним та флуориметричним методами.

3.1. Вибір методу визначення концентрації летких з водяною парою фенолів у гумусовмісних водах

В Україні відсутні Державні стандарти визначення фенолу та його похідних на рівні ГДК у природних і питних водах. При аналізі питної води контролюючі організації використовують методи визначення, наведені в нормативних документах по аналізу вод, міжнародних стандартах та наукових статтях [191 – 199]. На практиці у більшості лабораторій, зазвичай, використовують екстракційно-фотометричний метод, що дозволяє визначати «фенольний індекс» – сумарну масову концентрацію фенолів, які відганяються з водяною парою і утворюють забарвлені сполуки з 4-аміноантипірином. В якості екстрагенту

використовують хлороформ (при екстракції забарвленої сполуки), або бутилацетат (при екстракції фенолів) [200].

Останнім часом набув широкого поширення флуориметричний метод визначення масової концентрації фенолів (загальних і летких) у зразках природних, питних та стічних вод з використанням аналізатора рідини «ФЛЮОРАТ 02-3М». Цей метод полягає у виділенні летких з водяною парою фенолів із проби з використанням бутилацетату у якості екстрагенту, подальшій реекстракції у водний розчин гідроксидом натрію, вимірюванні інтенсивності флуоресценції підкисленого реекстракту на аналізаторі «ФЛЮОРАТ 02-3М» та автоматичному обчисленні масової концентрації фенолів за допомогою градуювальної залежності, попередньо закладеної в пам'ять аналізатора.

При виборі методу визначення фенолів важливими критеріями були простота та експресність проведення аналізу. Тому нами фотометричний та флуориметричний методи визначення фенолів адаптовано для вирішення поставлених у роботі задач. В якості кількісної характеристики, як оцінки можливості методів, було обрано відсоткову міру правильності визначення, або ступінь визначення (R, %).

3.1.1. Оцінка можливості використання екстракційно-фотометричного методу для визначення фенолу у гумусовмісних водних розчинах

У даній роботі було досліджено можливість використання екстракційно-фотометричного методу для визначення фенолів, оскільки він є доступним, не потребує дорогого і складного обладнання та дефіцитних реактивів. Метод заснований на взаємодії фенолів з 4-аміноантипірином у присутності гексаціаноферату (III) калію та подальшій екстракції утвореної забарвленої сполуки хлороформом. Методика проведення аналізу наведена у пункті 2.2.1

Для оцінки впливу гумусових кислот на фотометричне визначення фенолу його проводили в присутності різних концентрацій ГК та ФК. З цією метою готували концентраційні серії гумусових кислот при двох концентраціях фенолу,

які складали 0,1 та 1,0 мг/дм³. Оскільки мінімальна концентрація фенолу, яку дозволяє визначити безекстракційний варіант фотометричного методу, складає 1 мг/дм³ [201], перевірку впливу гумусових кислот на визначення фенолу проводили в екстракційному варіанті. Обрані для дослідження концентрації фенолу типові для природних вод [50]. Концентрації ГФК встановлювали в діапазонах 1 – 10 та 10 – 100 мг/дм³ для ГК та ФК, відповідно. Для дослідження концентраційних залежностей були використані більш високі концентрації ФК у порівнянні з ГК, що характерно для поверхневих природних вод.

Було показано, що без використання операції відгонки з парою, яку зазвичай використовують для усунення заважаючого впливу матриці, добавки ГК та ФК до модельних розчинів фенолу значно завищують результати його визначення (у 1,7 – 2,9 рази) у зв'язку з тим, що ГФК утворюють з 4-аміноантипірином забарвлені сполуки (рис. 3.1).

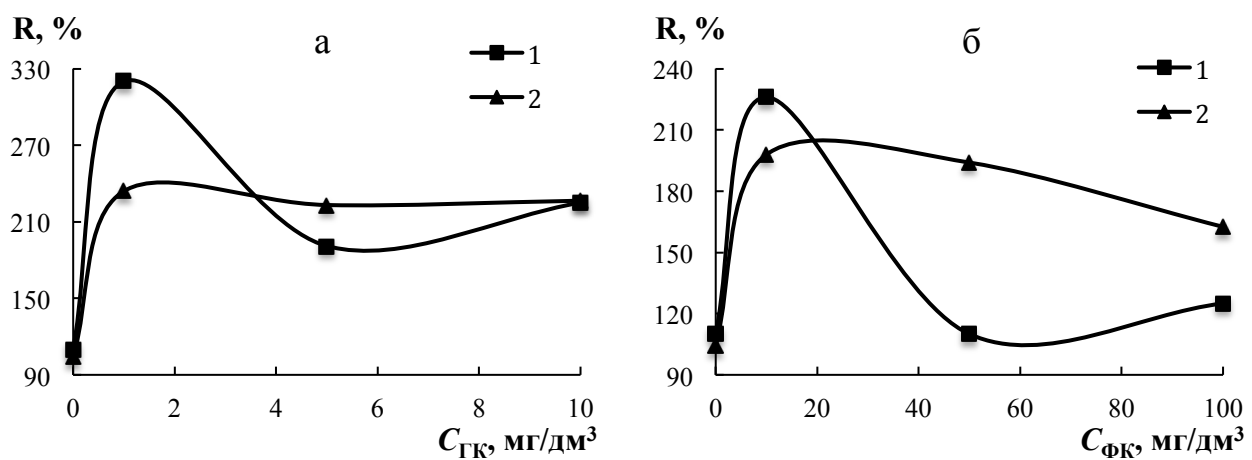


Рис. 3.1. Вплив концентрації ГК (а) та ФК (б) на ступінь визначення фенолу екстракційно-фотометричним методом. $C_{\text{фенол}}$, мг/дм³: 0,1 (1), 1,0 (2); рН 5,8

Таким чином, на модельних розчинах показано, що даний метод не може бути використаний для визначення фенолів у гумусовмісних водах без застосування попередньої відгонки з парою, що суттєво ускладнює проведення експериментального дослідження та збільшує похибку визначення. Останнє

особливо важливо для надійного визначення малих концентрацій фенолів, тому даний метод не використовували в подальших дослідженнях.

3.1.2. Оцінка можливостей використання флуориметричного методу для визначення фенолу та його похідних

Флуориметричний метод визначення масової концентрації фенолів (загальних і летких) у зразках природних, питних та стічних вод з використанням аналізатора рідини «ФЛЮОРАТ 02-3М» дозволяє визначати суму фенолів в інтервалі концентрацій (0,001 – 25,0) мг/дм³ з похибкою (50 – 10) %. Однак у методиці [181] не встановлено можливість та межі визначення окремих похідних фенолу. У зв'язку з цим на прикладі модельних розчинів фенолу, його хлор- і нітропохідних, а також ізомерів крезолу було проведено дослідження щодо перевірки принципової можливості застосування даної методики. Методику було використано в спрощеному вигляді без застосування попереднього концентрування бутилацетатом. Результати досліджень представлено в табл. 3.1 – 3.3.

Таблиця 3.1

Визначення фенолу в модельних розчинах на аналізаторі «ФЛЮОРАТ 02-3М»

№,п/п	Введено, мг/дм ³	Знайдено, мг/дм ³	Ступінь визначення, %
1	0,013	0,0155±0,005	119
2	0,026	0,031±0,01	119
3	0,05	0,052±0,003	104
4	1,2	1,22±0,009	102
5	2,0	2,06±0,008	103
6	4,0	3,98±0,009	99,5

Встановлено, що без попереднього концентрування можна надійно визначати $\geq 0,010$ мг/дм³ фенолу з похибкою (0,5 – 19) %.

Таблиця 3.2

Визначення хлор- та нітропохідних фенолу в модельних розчинах на аналізаторі «ФЛЮОРАТ 02-3М»

№, п/п	Сполука	Введено, мг/дм ³	Знайдено, мг/дм ³	Ступінь визначення, %
1	2-хлорфенол	1,2	0,011±0,004	0,99
2		2,4	0,016±0,003	0,67
3		30	0,031±0,005	0,10
4	3-хлорфенол	1,2	0,003±0,004	0,00
5		2,4	0,005±0,006	0,00
6		30	0,008±0,003	0,00
7	4-хлорфенол	1,2	0,086±0,004	7,17
8		2,4	0,192±0,003	8,00
9		30	2,41±0,007	8,03
10	2,4-дихлорфенол	1,2	0,004±0,007	0,00
11		2,4	0,011±0,006	0,46
12		30	0,006±0,007	0,00
13	2,4,6-трихлорфенол	1,2	0,009±0,005	0,00
14		2,4	0,005±0,006	0,00
15		30	0,007±0,006	0,00
16	нітрофенол	1,0	0,001±0,004	0,00
17		2,0	0,001±0,005	0,00
18	динітрофенол	1,0	0,003±0,004	0,00
19		2,0	0,005±0,006	0,00

При цьому 3-хлорфенол, 2,4-дихлорфенол та 2,4,6-трихлорфенол в інтервалі концентрацій (1,2 – 30) мг/дм³ та досліджені нітрофеноли при їх концентрації менше 2,0 мг/дм³ взагалі не визначаються даним методом.

Таблиця 3.3

Визначення ізомерів крезолу на аналізаторі «ФЛЮОРАТ 02-3М»

№,п/п	Сполука	Введено, мг/дм ³	Знайдено, мг/дм ³	Ступінь визначення, %
1	о-крезол	0,132	0,117±0,004	89
2		0,396	0,0387±0,003	98
3		0,792	0,747±0,006	94
4		1,5	1,51±0,008	101
5		1,98	1,88±0,009	95
6		2,7	2,7±0,008	100
7		3,6	3,62±0,009	101
8	м-крезол	0,1344	0,133±0,002	99
9		0,4032	0,376±0,005	93
10		0,8064	0,79±0,006	98
11		1,6	1,62±0,007	101
12		2,5	2,51±0,008	100
13		3,6	3,62±0,009	101
14	п-крезол	0,48	0,616±0,006	128
15		1,2	1,41±0,007	118
16		2,4	2,84±0,007	118
17		3,6	4,00±0,009	111

Чутливість визначення о- і м-крезолів відповідає чутливості, характерній для незаміщеного фенолу (див. табл. 3.1). Ступінь визначення п-крезолу завищений на 11 – 28 % у залежності від вихідної концентрації, що зумовлює необхідність введення поправочного коефіцієнту для його визначення при використанні аналізатора «ФЛЮОРАТ 02-3М».

Таким чином, даний аналізатор дозволяє надійно визначати незаміщені феноли та ізомери крезолу, що було використано в подальшій роботі.

3.1.3. Дослідження можливості використання флуориметричного методу для визначення фенолу у гумосовмісних водних розчинах

З метою дослідження можливості використання флуориметричного методу для визначення фенолу у гумосовмісних водних розчинах готували концентраційні серії гумусових кислот при постійній концентрації фенолу та проводили його флуориметричне визначення. Концентрація фенолу складала 0,1 та 1,0 мг/дм³. Концентрації гумусових кислот встановлювали в діапазонах 1 – 10 та 10 – 100 мг/дм³ для ГК та ФК, відповідно.

Попередньо було проведено дослідження фонового впливу ГФК на визначення фенолу флуориметричним методом у водних розчинах. З цією метою готували розчини, які містили 1 – 10 та 10 – 100 мг/дм³ для ГК та ФК, відповідно, та проводили визначення інтенсивності їх флуоресценції на аналізаторі «ФЛЮОРАТ 02-3М». Отримані дані наведено у табл. 3.4. З табл. 3.4 видно, що ГК у дослідженому діапазоні концентрацій не впливають на результати визначення фенолу флуориметричним методом, а у випадку ФК у діапазоні концентрацій (10 – 100 мг/дм³) надійне визначення досягається шляхом врахування результату холостого дослідження.

Таблиця 3.4.

Фоновий вплив ГФК на визначення фенолу при використанні флуориметричного методу

Тип ГФК	$C_{ГФК}$, мг/дм ³	Фонові концентрації «фенолу», мг/дм ³
ГК	1	0±0,0001
	5	0,0001±0,0001
	10	0,0002±0,0001
ФК	10,3	0,063±0,003
	50	0,218±0,004
	100	0,321±0,004

Було встановлено, що добавки ГК та ФК (рис. 3.2) до модельних розчинів фенолу знижують результати його визначення. Причому вплив ГК на меншу концентрацію фенолу ($0,1 \text{ мг/дм}^3$) виражений сильніше (рис. 3.2, криві 1).

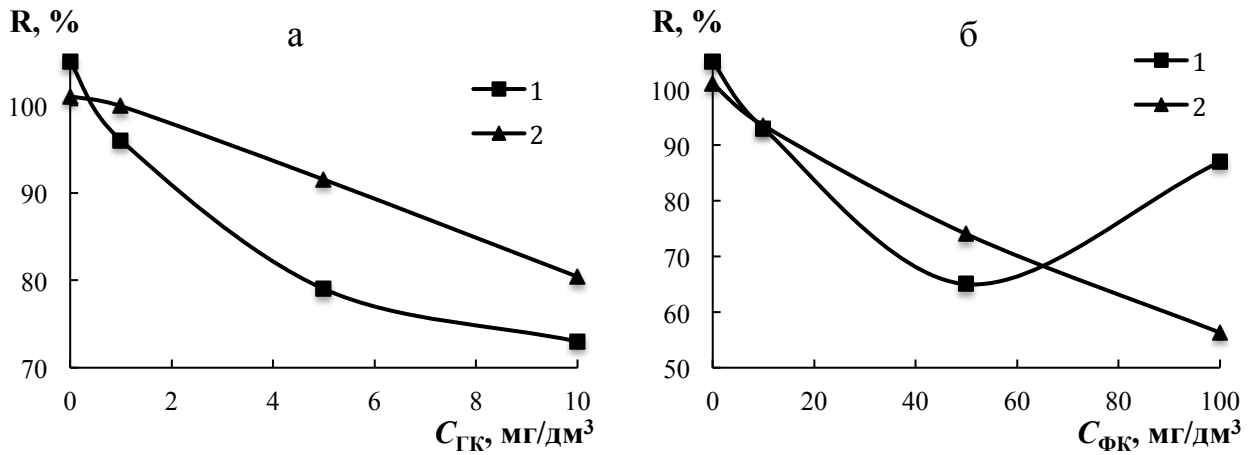


Рис. 3.2. Залежність ступеню визначення фенолу флуориметричним методом від концентрації ГК (а) та ФК (б). $C_{\text{фенол}}$, мг/дм^3 : 0,1 (1), 1,0 (2); pH 5,8

Для усунення відміченого негативного впливу ГК на визначення фенолу шляхом його відгонки з водяною парою, яку необхідно проводити при аналізі реальних об'єктів, готували концентраційні серії ГК при постійній концентрації фенолу. Концентрації ГК у модельних розчинах становили 1 та 5 мг/дм^3 , а фенолу – $0,1$ та $1,0 \text{ мг/дм}^3$. Досліджувані зразки розчинів фенолу в присутності ГК аналізували через 15 хв та після їх контакту на протязі 7 діб. Після відгонки за стандартною методикою [180] проводили подальше визначення вмісту фенолу у розчинах флуориметричним методом.

Встановлено, що добавки ГК при невеликій тривалості контакту (менше 15 хв) не впливають на леткість фенолу з модельних розчинів, тобто як у відсутності, так і в присутності ГК він повністю відганяється з водяною парою. Однак показано, що при збільшенні тривалості контакту даних розчинів до 7 діб спостерігається значна втрата леткості у присутності ГК (рис. 3.3). За даних умов відганяється $\sim (1 - 15) \%$ фенолу.

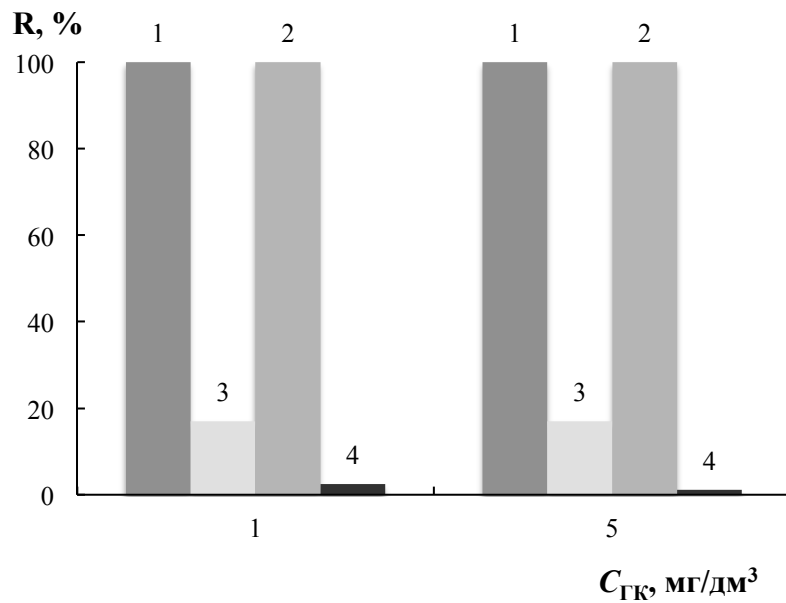


Рис. 3.3. Залежність ступеню визначення фенолу флуориметричним методом від концентрації ГК після відгонки з водяною парою при попередньому контакті на протязі 15 хвилин (1, 2) та 7 дБ (3, 4). Вихідна концентрація фенолу, мг/дм³: 0,1 (1, 3), 1,0 (2, 4). рН 5,8.

При цьому за відсутності ГК ступінь визначення фенолу за даних умов не змінюється. Цей факт особливо важливий для аналізу природних вод, де встановлення рівноваги між ГФК та екотоксикантами відбувається на протязі значно триваліших проміжків часу. Отже відгонка з водяною парою не усуває вплив ГФК на визначення фенолу.

Занижені результати визначення фенолу у присутності ГФК можуть бути обумовлені процесами взаємодії летких з водяною парою фенолів з гумусовими кислотами. Так, структура і амфолітна природа гумусових кислот обумовлює їх здатність зв'язувати феноли, впливаючи на форми їх знаходження, і, таким чином, на правильність їх визначення у гумусовмісних водах. Крім того, під дією сонячного світла гумусові кислоти можуть утворювати активні форми кисню, що імовірно дозволяє їм у певних випадках виступати в якості фотосенсибілізатора деструкції фенолів. Таким чином, вплив гумусових кислот на результати

визначення фенолу обумовлений або зв'язуванням фенолу, або прискоренням його деструкції завдяки окисно-відновним властивостям ГФК.

На практиці для аналізу гумусовмісних вод використовується попереднє підкислення проби. Тому було підкислено залишок після відгону і проведено в ньому визначення фенолу. Дана операція не дозволила виявити фенол у розчині. Проте через 7 діб ступінь визначення фенолу у підкисленому залишку після відгону склав $\sim (90 - 95) \%$ від його вихідного вмісту, що підтверджує припущення про зв'язування фенолу ГК. Збільшення ступеню визначення фенолу після підкислення розчину вказує на зворотність процесу зв'язування, що за певних несприятливих умов стану водних об'єктів може бути причиною вторинного забруднення природних вод. Тому важливо дослідити вплив природи і концентрації розчинів ЛПФ та ГФК, рН і тривалості контакту на процеси їх взаємодії.

3.2. Вплив тривалості зберігання та рН модельних розчинів фенолу на його визначення

При проведенні аналізу природних вод відібраний зразок має зберігати властивості розчину, притаманні йому на момент відбору. Умови та тривалість зберігання проби виявляють значний вплив на результати визначення. При зберіганні розчинів протягом тривалого часу може відбуватися процес окисного розкладу летких з водяною парою фенолів, а також їх взаємодія з компонентами розчину, у тому числі із водорозчинними ГФК, що істотно впливає на результати визначення фенолу у природних водах. У зв'язку з цим, для отримання достовірних результатів визначення згідно [180], аналіз води повинен проводитися після відбору зразків протягом 4 год при кімнатній температурі або 24 год при охолодженні до $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для зберігання зразків протягом більш тривалого часу їх підкислюють фосфорною кислотою до рН ~ 4 . Однак в літературі відсутня інформація про допустиму тривалість зберігання підкислених розчинів, як за умов відсутності, так і в присутності гумусових кислот.

Тому проведено дослідження впливу рН модельних розчинів фенолу та тривалості їх зберігання на ступінь його визначення флуориметричним методом. З цією метою готували серію розчинів фенолу з концентраціями $0,1 - 3 \text{ мг/дм}^3$ і зберігали відповідно [180] при температурі $\sim 5 \text{ }^\circ\text{C}$ у затемнених скляних колбах з притертими корками. Дослідження впливу рН проводили при його значеннях 4 та 5,8. Необхідну кислотність створювали фосфорною кислотою.

Показано, що ступінь визначення фенолу за відсутності ГФК після зберігання зразків протягом 21 доби залежить від його концентрації у розчині (рис. 3.4).

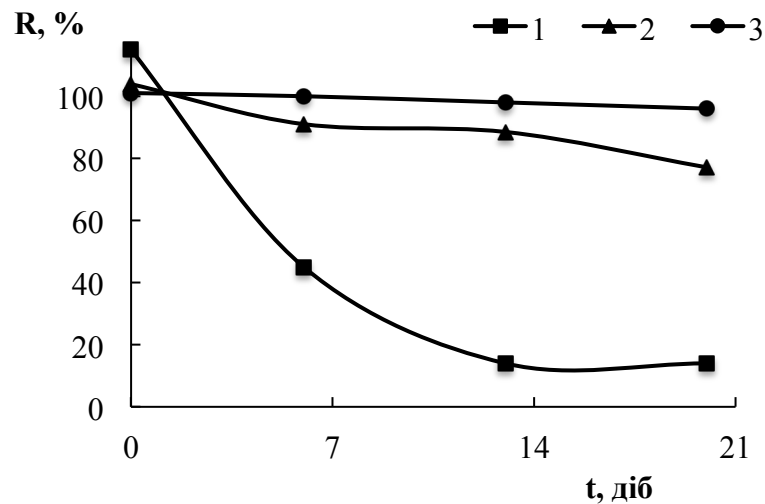


Рис. 3.4. Вплив тривалості зберігання зразка та концентрації фенолу в модельних розчинах на ступінь його визначення. $C_{\text{фенол}}$, мг/дм^3 : 0,1 (1); 1,0 (2); 3,0 (3); рН 5,8; $T = (18 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$.

Встановлено, що для невисоких концентрацій фенолу ($0,1 \text{ мг/дм}^3$) збільшення терміну зберігання призводить до зниження ступеню його визначення даним методом (рис. 3.4, крива 1). Вищі концентрації фенолу ($1 - 3 \text{ мг/дм}^3$) стабільніші протягом довшого інтервалу зберігання (рис. 3.4, криві 2, 3). Зменшення ступеню визначення для $0,1 \text{ мг/дм}^3$ фенолу до $\sim 14 \%$ може бути обумовлено більш істотним впливом фотохімічних процесів на його розклад.

Показано, що на протязі 18 діб, незалежно від рН, зі збільшенням тривалості зберігання спостерігається зменшення ступеню визначення фенолу до $\sim 70\%$ при рН 4 і $\sim 40\%$ при рН 5,0 (рис. 3.5).

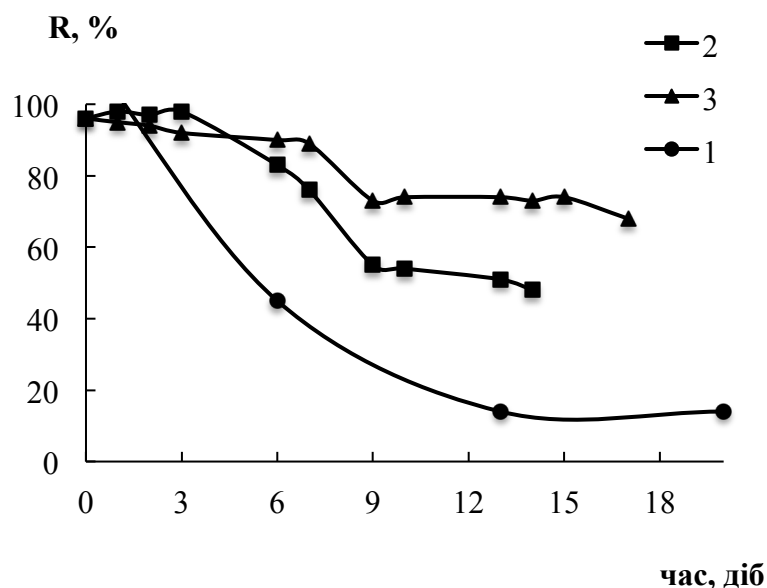


Рис. 3.5. Вплив тривалості зберігання та рН розчину на ступінь визначення $0,1 \text{ мг/дм}^3$ фенолу. рН: 5,8 (1), 5,0 (2), 4 (3); $T = (25 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$.

Отримані результати підтверджують, що фенол під впливом кисню повітря досить швидко окиснюється, і при підвищенні рН реакція окиснення фенолу істотно прискорюється. При цьому для рН 5,0 різке зниження ступеню визначення фенолу спостерігається після 3-х діб зберігання (рис. 3.5, крива 2), а для рН 4 ступінь визначення на рівні $(93 \pm 3)\%$ зберігається протягом 7 діб (рис. 3.5, крива 3). Таким чином, підкислення зразків фенольних розчинів до рН 4 дозволяє запобігати їх розкладу на протязі 7 діб.

3.3. Вплив рН, природи і концентрації ГФК та тривалості їх контакту з фенолом на його визначення

З метою дослідження впливу ГФК на визначення фенолу готували концентраційні серії гумусових кислот при концентрації фенолу 0,1 та 1,0 мг/дм³ і зберігали досліджувані зразки при температурі ~ 5 °С у затемнених скляних колбах з притертими корками протягом 21 доби. Концентрації гумусових кислот встановлювали в діапазонах 1 – 10 та 10 – 100 мг/дм³ для ГК та ФК, відповідно.

Як було показано у пункті 3.1.3, присутність гумусових кислот у водних розчинах фенолу впливає на його визначення, причому ступінь впливу залежить від їх концентрації і тривалості контакту з фенолом в розчині.

Встановлено, що підвищення концентрації ГК протягом першої доби для двох досліджених концентрацій фенолу призводить до незначного – не більше (10 – 20) %, зниження ступеню його визначення (рис. 3.6, криві 1). При збільшенні тривалості контакту характер впливу змінюється і стає залежним від концентрації фенолу в розчині (рис. 3.6, криві 2 – 4).

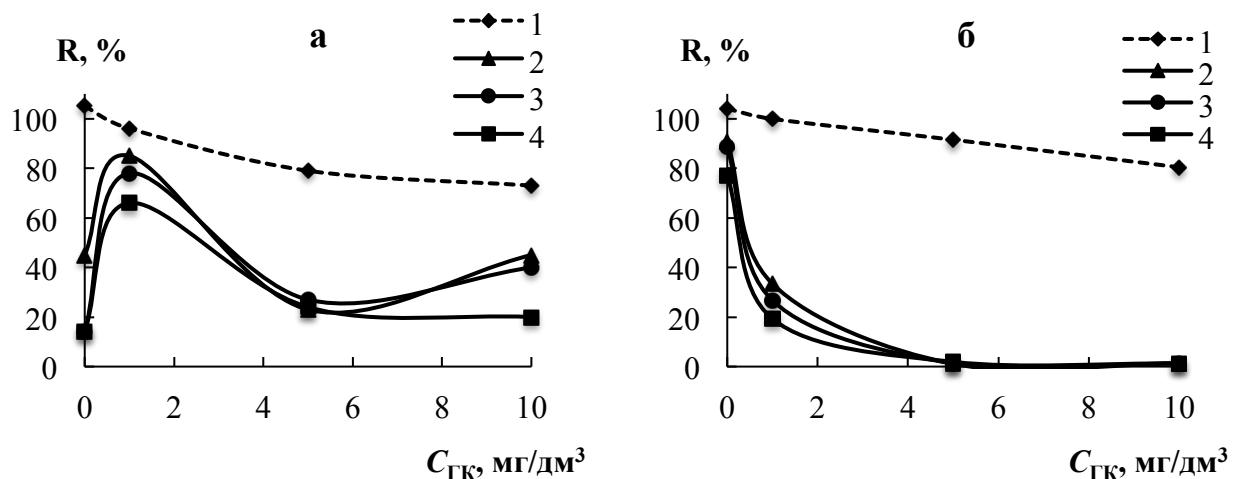


Рис. 3.6. Вплив концентрації ГК та тривалості їх контакту з фенолом на ступінь його визначення флуориметричним методом в модельних розчинах. $C_{\text{фенол}}$, мг/дм³: 0,1 (а), 1,0 (б); t , діб: 1 (1), 6 (2), 13 (3), 21 (4); рН 5,8

При тривалості контакту більше 6 діб для 1 мг/дм³ фенолу в присутності невисоких концентрацій ГК (1,0 мг/дм³) спостерігається різке зниження ступеню визначення, в той час як для 0,1 мг/дм³ фенолу дані залежності мають екстремальний характер. Спостерігається максимум при 1 мг/дм³ і мінімум при 5 мг/дм³ ГК.

При концентрації ГК 1 мг/дм³ і фенолу 0,1 мг/дм³ у модельному розчині фенол стабілізується, тобто практично не відбувається його фотохімічного розкладу (рис. 3.6 а). Ступінь визначення фенолу в цьому розчині практично не змінюється протягом 10 діб і становить ~ (95 – 80) %. При збільшенні концентрації фенолу до 1 мг/дм³ при такій же концентрації ГК, навпаки, істотно знижується ступінь визначення фенолу – до ~ 30 % (рис. 3.6 б).

Характер впливу ФК на ступінь визначення фенолу аналогічний впливу ГК (рис. 3.7). Однак їх помітний вплив спостерігається при концентраціях на порядок вищих – більше 10 мг/дм³. Тому для дослідження концентраційних залежностей ФК та фенолу були використані більш високі концентрації ФК, які характерні для природних вод нашого регіону.

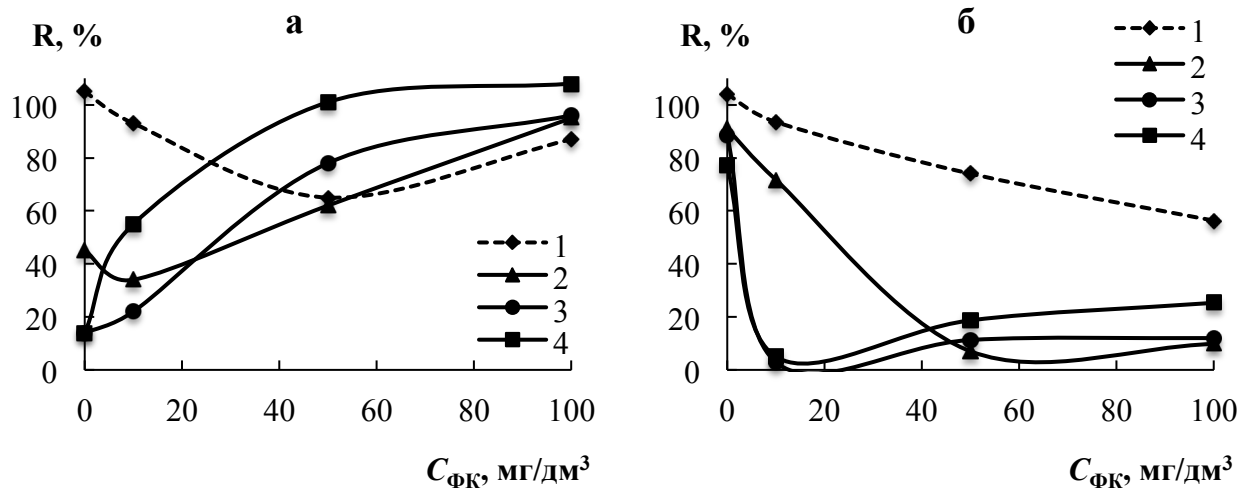


Рис. 3.7. Вплив концентрації ФК та тривалості їх контакту з фенолом на ступінь його визначення флуориметричним методом у модельних розчинах. $C_{\text{фенол}}$, мг/дм³: 0,1 (а), 1,0 (б); t, діб: 1 (1), 6 (2), 13 (3), 21 (4); рН 5,8

Так, при концентрації ФК 10 мг/дм^3 ступінь визначення 1 мг/дм^3 фенолу через 7 діб (рис. 3.7 б, крива 2) зменшується до $\sim 75\%$, що не настільки істотно, порівняно з впливом зазначених добавок ГК (див. рис. 3.6 б), при яких ступінь визначення зменшується до $\sim 1\%$. Подальше збільшення концентрації ФК при тій же тривалості зберігання (рис. 3.7 б, крива 2) призводить до більш істотного зниження ступеню визначення 1 мг/дм^3 фенолу ($\sim 10\%$).

Для концентрації фенолу $0,1 \text{ мг/дм}^3$ у присутності ФК (рис. 3.7 а), як і при малих концентраціях ГК (до 1 мг/дм^3), спостерігається збільшення ступеню визначення. Так, у випадку 50 мг/дм^3 і 100 мг/дм^3 ФК після 6 діб ступінь визначення фенолу зростає з $\sim 45\%$ до $\sim 65 - 95\%$ (рис. 3.7 а). Таким чином, показано, що ступінь визначення $0,1 \text{ мг/дм}^3$ фенолу в присутності добавок ФК зростає і при концентрації ФК більше 50 мг/дм^3 при тривалості контакту ~ 20 діб досягає $\sim 100\%$. Це може бути пов'язано з окисно-відновними властивостями молекул ГФК, які, згідно з [130], обумовлені наявністю в їх структурі фенольних груп, що оборотно окиснюються до фенокисильних радикалів і далі до хіноїдних фрагментів. Останні при одноелектронному відновленні утворюють вільні радикали (семіхінони). Фенольні групи ГФК поступово витрачають свої електрони і протони, перетворюючись в хінон, захищаючи при цьому від окиснення фенол, зв'язаний з ГФК (речовину – сусіда). Окиснення фенолу починається після витрачання ресурсів ГФК. Таким чином показано, що ФК при концентрації $\sim 50 \text{ мг/дм}^3$ можуть бути використані в якості ефективних консервантів фенолів у водних розчинах протягом тривалого проміжку часу (21 доба).

На прикладі ГК показано, що зміна ступеню визначення фенолу у водах, що містять ГФК, залежить також від рН середовища (рис. 3.8). Як видно, ступінь визначення фенолу вищий у розчинах з $\text{pH} \leq 5$, ніж у більш лужному середовищі. При цьому в кислій області рН у дослідженому інтервалі часу ступінь визначення фенолу практично не залежить від тривалості контакту фенолу і ГК в умовах експерименту. Разом з тим при $\text{pH} > 7$ зі збільшенням тривалості контакту спостерігається різке зниження ступеню визначення фенолу у розчині – з $\sim 75\%$ до $\sim 15\%$.

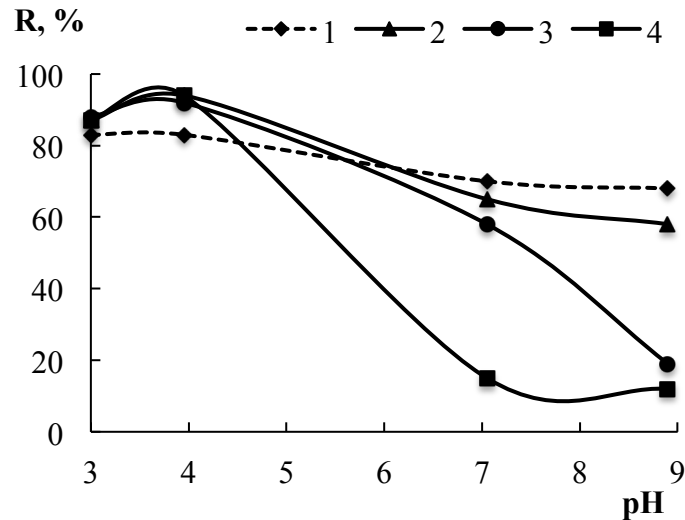


Рис. 3.8. Вплив рН середовища та тривалості контакту фенолу з ГК на ступінь його визначення в модельних розчинах. $C_{\text{фенол}} = 0,1 \text{ мг/дм}^3$; $C_{\text{ГК}} = 4,8 \text{ мг/дм}^3$. Тривалість контакту ГК і фенолу: 15 хв (1), 2 доби (2), 3 доби (3), 7 діб (4).

Для крезолів отримані залежності мають подібний характер (рис. 3.9). Однак при рН 7, наприклад, для о-крезолу спостерігається більш різке зменшення ступеню визначення, що обумовлено наявністю метильної групи в молекулі фенолу, яка підсилює його зв'язування молекулами ГФК.

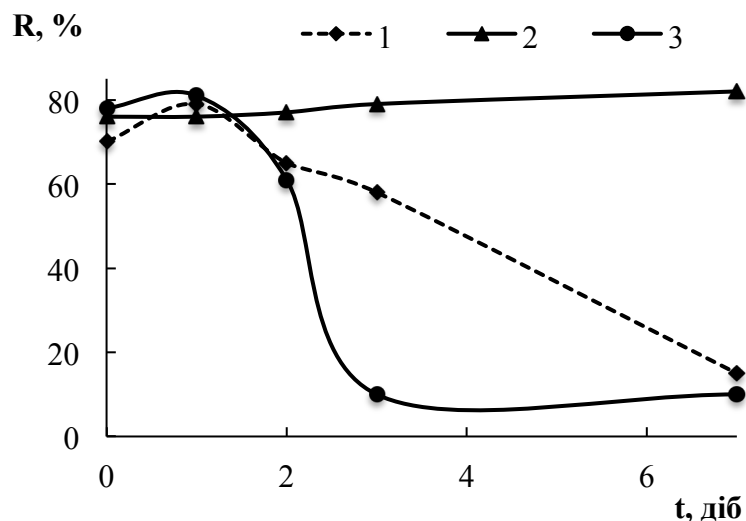


Рис. 3.9. Вплив тривалості контакту фенолу (1) та о-крезолу (2, 3) з ГК на ступінь їх визначення в модельних розчинах. $C_{\text{фенол}} = C_{\text{крезол}} = 0,1 \text{ мг/дм}^3$; $C_{\text{ГК}} = 4,8$ (1), 0,8 (2, 3) мг/дм^3 ; рН: 4 (2), 7 (1, 3).

Таким чином, встановлено, що ГФК впливають на визначення фенолу у водних розчинах. Причому характер впливу залежить від рН середовища, тривалості контакту та природи компонентів. Показано, що вплив ГФК обумовлений їх здатністю до зв'язування летких фенолів, а не деструкцією останніх через окисно-відновні властивості гумусових кислот.

3.4. Вплив магнітної обробки на визначення летких з водяною парою фенолів у гумусовмісних розчинах

Для підтвердження того, що причиною впливу ГФК на молекули фенолу і о-крезолу є зв'язування, а не їх деструкція за рахунок окисно-відновних властивостей гумусових кислот, проведено магнітну обробку розчинів постійним магнітним полем. Принципова можливість використання цього прийому обумовлена здатністю магнітного поля впливати на структуру молекул, а саме руйнувати великі асоціати, що буде детально розглянуто в розд. 4.

З цією метою готували концентраційні серії гумінових кислот (0,8 та 4,8 мг/дм³) при постійній концентрації фенолу та о-крезолу (0,1 мг/дм³). Досліджувані зразки фенолів у присутності ГК зберігали на протязі 7 діб, після чого проводили магнітну обробку розчинів і подальше визначення вмісту ЛПФ у розчинах флуориметричним методом. Магнітну обробку проводили шляхом пропускання дослідженого модельного розчину через комерційну магнітну воронку з полем силою (40±10) мТл, характеристики якої наведено у пункті 2.2.3.

Встановлено, що обробка постійним магнітним полем розчинів ЛПФ з концентрацією 0,1 мг/дм³ після їх контакту з ГК на протязі 7 діб при рН 5, 7 і 9 дозволяє збільшити ступінь визначення фенолу – з ~ (10 – 15) % до ~ (85 – 95) %, а крезолу – з ~ (7 – 12) % до ~ (55 – 95) % (рис. 3.10, криві 1 – 5). При цьому з рис. 3.10, крива 6 видно, що обробка магнітним полем модельних розчинів фенолу за відсутності ГК не впливає на результати його визначення.

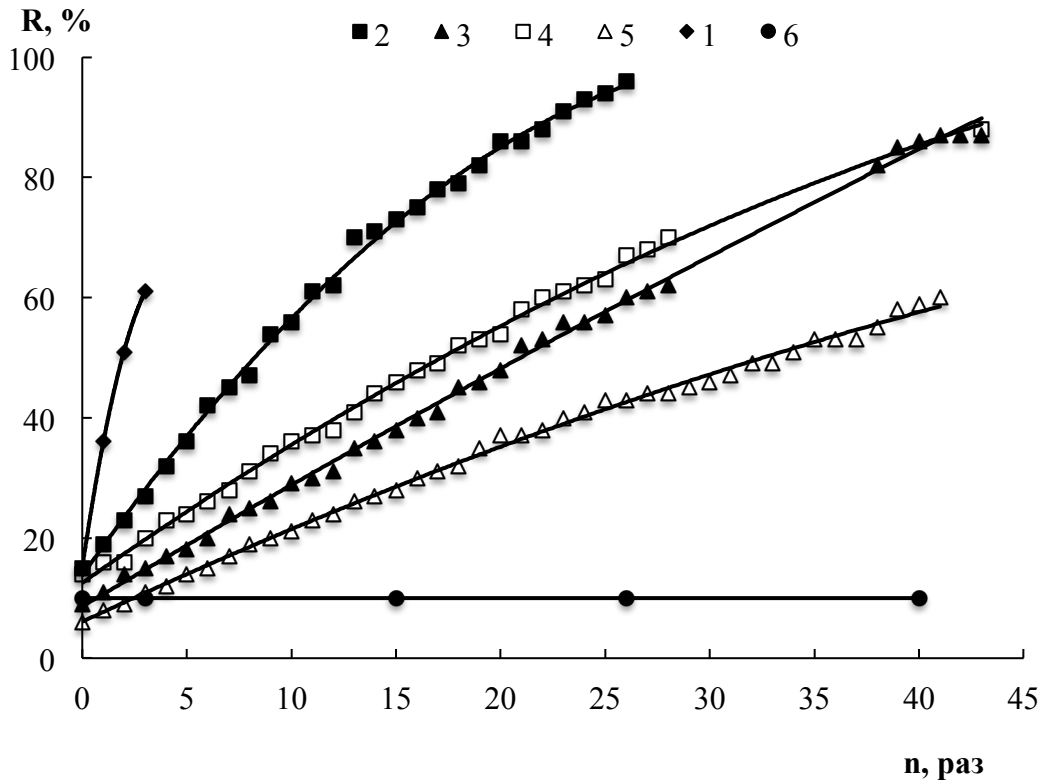


Рис. 3.10. Вплив кратності магнітної обробки (n), рН та концентрації ГК на ступінь визначення фенолу (1, 2, 3, 6) і о-крезолу (4, 5) в модельних розчинах. Тривалість контакту – 7 діб. $C_{ГК} = 0$ (6), 0,8 (4, 5), 4,8 (1, 2, 3) мг/дм³; $C_{фенол} = C_{крезол} = 0,1$ мг/дм³; рН: 5 (1), 5,8 (6), 7 (2, 4), 9 (3, 5).

Крім того, показано, що поява вільних (не зв'язаних ГФК) фенолів у процесі магнітної обробки відбувається швидше для ГК при більш низьких значеннях рН (рис. 3.11), що вказує на різні механізми зв'язування досліджених сполук. Процес «розкомплексовування» фенолів залежить також від їх природи: відносно більш гідрофобний крезол зв'язаний з ГФК міцніше, ніж фенол, тому для о-крезолу «розкомплексовування» відбувається повільніше. Швидкість «розкомплексовування» відображає показник $\alpha = \frac{dR}{dn}$, що дорівнює тангенсу кута нахилу прямих на рис. 3.10.

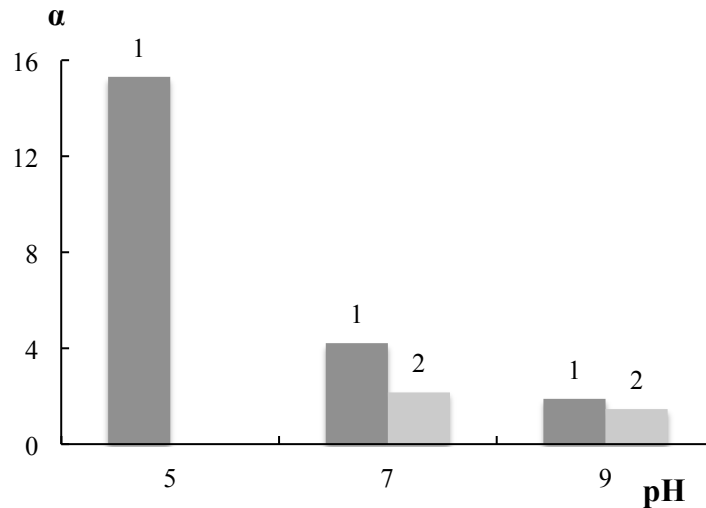


Рис. 3.11. Залежність швидкості «розкомплексування» фенолу (1) та о-крезолу (2) від рН середовища. $C_{\text{фенол}} = C_{\text{крезол}} = 0,1 \text{ мг/дм}^3$; $C_{\text{ГК}} = 4,8$ (1), $0,8$ (2) мг/дм^3 .

Даний ефект може бути використаний на етапі пробопідготовки при аналізі природних вод, що було додатково досліджено. Для цього до природної води з вмістом $15,3 \text{ мг/дм}^3$ ГК і $23,5 \text{ мг/дм}^3$ ФК було введено $0,1$ та 1 мг/дм^3 фенолу. Визначення фенолу проводили через 21 добу (рис. 3.12).

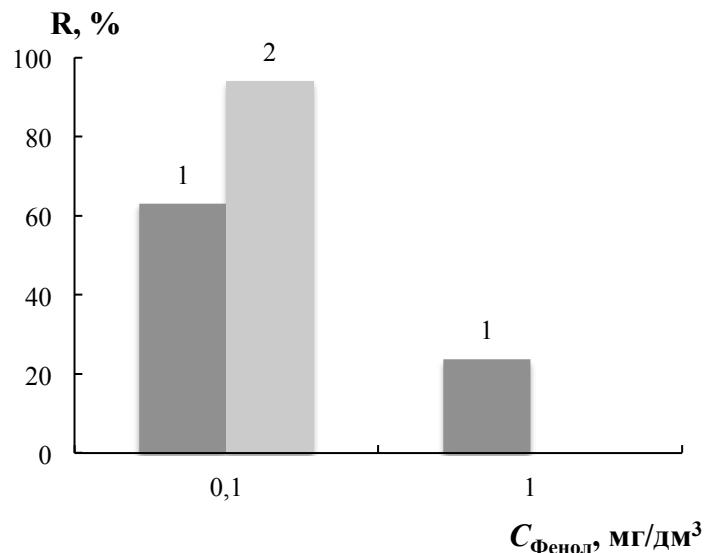


Рис. 3.12. Залежність ступеню визначення фенолу у природній воді флуориметричним методом від концентрації добавок фенолу. Тривалість контакту: 21 доба. рН 5,8; $T = (22 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$. 1 – без впливу магнітного поля; 2 – після впливу магнітного поля.

Як видно з рис. 3.12, ступінь визначення добавок фенолу в природній воді також зменшується і в умовах експерименту досягає $\sim (25 - 65) \%$. При цьому, на прикладі зразка води із вмістом фенолу $0,1 \text{ мг/дм}^3$ показано, що магнітна обробка дозволяє збільшити ступінь визначення фенолу у природній воді. Так, після магнітної обробки досліджуваного зразка ступінь визначення фенолу виріс з 63% до 94% .

Таким чином, збільшення ступеню визначення ЛПФ у гумусовмісних водах у результаті обробки досліджуваних зразків постійним магнітним полем дозволяє зробити висновок стосовно механізму впливу ГФК на леткі з водяною парою феноли. Показані у підрозд. 3.3 занижені результати визначення вмісту фенолів зумовлені тим, що при тривалому контакті сполуки фенолу зв'язуються ГФК, а розкладу за окисно-відновним механізмом не відбувається. Крім того, отримані результати вказують на зворотність процесу зв'язування летких з водяною парою фенолів ГФК.

3.5. Константи зв'язування летких з водяною парою фенолів ГФК

Вище було показано, що на ступінь визначення фенолу у гумусовмісних водних розчинах впливають рН середовища, тривалість контакту та природи компонентів. Для кількісної оцінки впливу даних параметрів нами була розрахована константа зв'язування фенолу гумусовими кислотами K_{OC} , принципова можливість використання якої впливає з попереднього підрозділу. Формула для розрахунку K_{OC} наведена у пункті 2.2.5.

На прикладі модельних розчинів із вмістом фенолу $0,1$ і 1 мг/дм^3 та гумусових кислот у діапазонах $1 - 10$ та $10 - 100 \text{ мг/дм}^3$ для ГК та ФК, відповідно, досліджено вплив концентрації компонентів розчину на зв'язування фенолу ГФК.

Як видно з рис. 3.13, 3.14 досліджені концентрації гумусових кислот краще зв'язують $1,0 \text{ мг/дм}^3$ фенолу. Так, при однаковій тривалості контакту величини K_{OC} при концентрації фенолу в розчині $1,0 \text{ мг/дм}^3$ приблизно в $10 - 20$ разів більші, ніж при $0,1 \text{ мг/дм}^3$. Усі залежності величин констант зв'язування фенолу гумусовими

кислотами носять екстремальний характер. Показано, що максимальне зв'язування фенолу ГФК, незалежно від його концентрації в розчині, спостерігається при 5 та 10 мг/дм³ для ГК та ФК, відповідно. При подальшому збільшенні вказаних концентрацій K_{OC} зменшується практично до нуля. Крім того, на зв'язування фенолу також впливає тривалість контакту компонентів у розчині. Так, при незначній тривалості контакту (15 хв) ГФК майже не зв'язують фенол (рис 3.13, 3.14, крива 1). Зі збільшенням тривалості контакту величини констант зв'язування зростають, досягаючи максимального значення через різні проміжки часу, в залежності від природи ГФК і їх концентрації. Так, для ГК максимальна величина K_{OC} спостерігається через 6 діб та при концентрації 5 мг/дм³ становить $1,3 \cdot 10^6$ і $35,4 \cdot 10^6$ дм³/кг С для концентрацій фенолу 0,1 і 1 мг/дм³, відповідно.

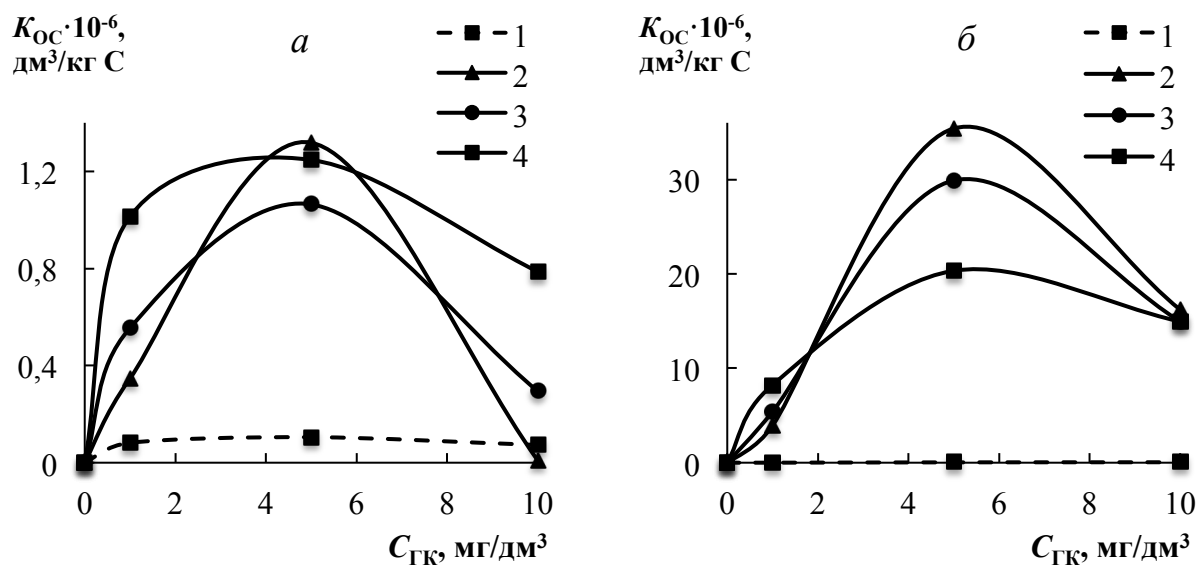


Рис. 3.13. Вплив концентрації ГК на K_{OC} фенолу при тривалості контакту: 15 хв (1), 6 діб (2), 13 діб (3), 21 доба (4). $C_{\text{фенол}}$, мг/дм³: 0,1 (а), 1,0 (б).

Для ФК максимальне зв'язування спостерігається через 14 діб і при їх концентрації 10 мг/дм³ константи зв'язування фенолу становлять $0,66 \cdot 10^6$ та $6,26 \cdot 10^6$ дм³/кг С для концентрацій фенолу 0,1 і 1 мг/дм³, відповідно (рис. 3.14).

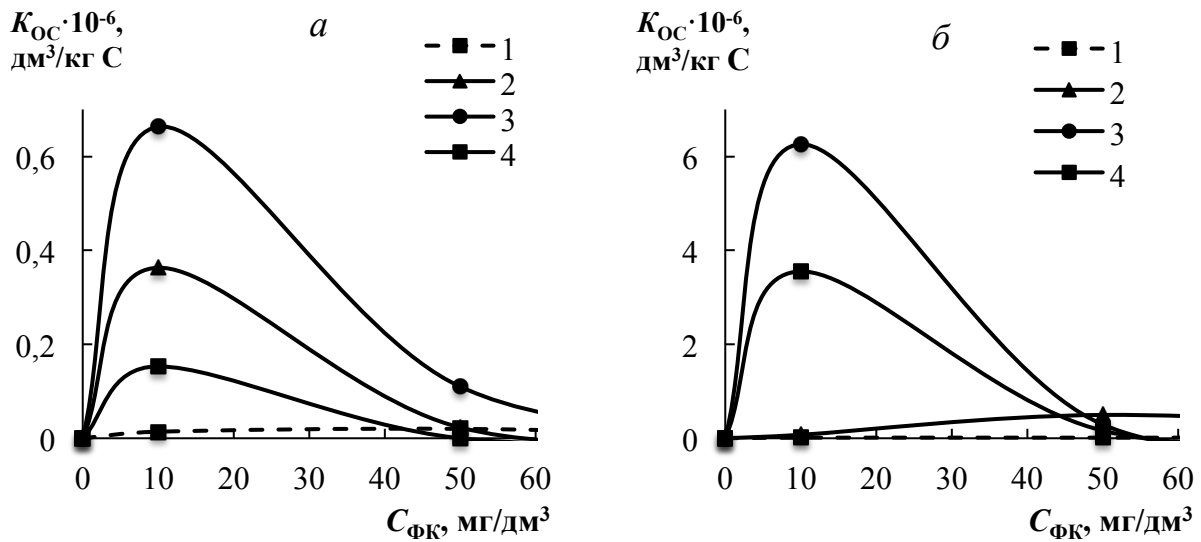


Рис. 3.14. Вплив концентрації ФК на величини K_{OC} фенолу при тривалості контакту: 15 хв (1), 6 діб (2), 13 діб (3), 21 доба (4). $C_{\text{фенол}}$, мг/дм³: 0,1 (а), 1,0 (б).

Встановлено також, що величини K_{OC} різні для фенолу і його метилпохідних. Наявність однієї метильної групи в молекулі фенолу призводить до того, що максимальне зв'язування крезолів спостерігається вже при $C_{ГК} = 1$ мг/дм³ (рис. 3.15). При цьому характер залежності K_{OC} від концентрації ГК не змінюється – спостерігається екстремальна залежність, як і для фенолу.

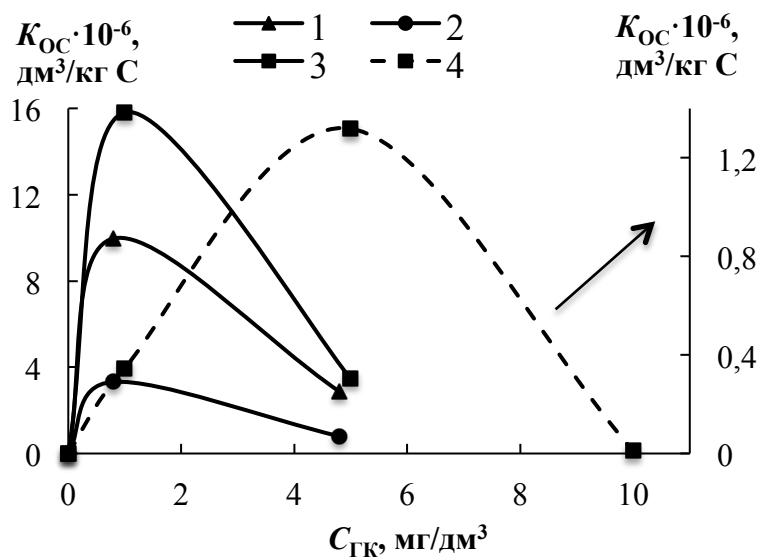


Рис. 3.15. Вплив концентрації ГК на K_{OC} : п-крезолу (1), м-крезолу (2), о-крезолу (3) та фенолу (4), при тривалості контакту 6 діб. $C_{\text{фенол}} = 0,1$ мг/дм³, рН 5,8.

Показано, що на величину K_{OC} також впливає положення метильної групи в молекулі крезолу. В початковий момент часу при концентрації ГК 1 мг/дм^3 досліджувані крезולי можна розташувати в наступний ряд за збільшенням величини K_{OC} : п- ($0,135 \cdot 10^6$) < м- ($0,229 \cdot 10^6$) < о- ($0,321 \cdot 10^6$) (рис. 3.16 а). Зі збільшенням тривалості контакту величини K_{OC} зростають і нівелюється вплив положення метильної групи. При збільшенні концентрації ГК до 5 мг/дм^3 положення метильної групи не впливає на величину K_{OC} (рис. 3.16 б).

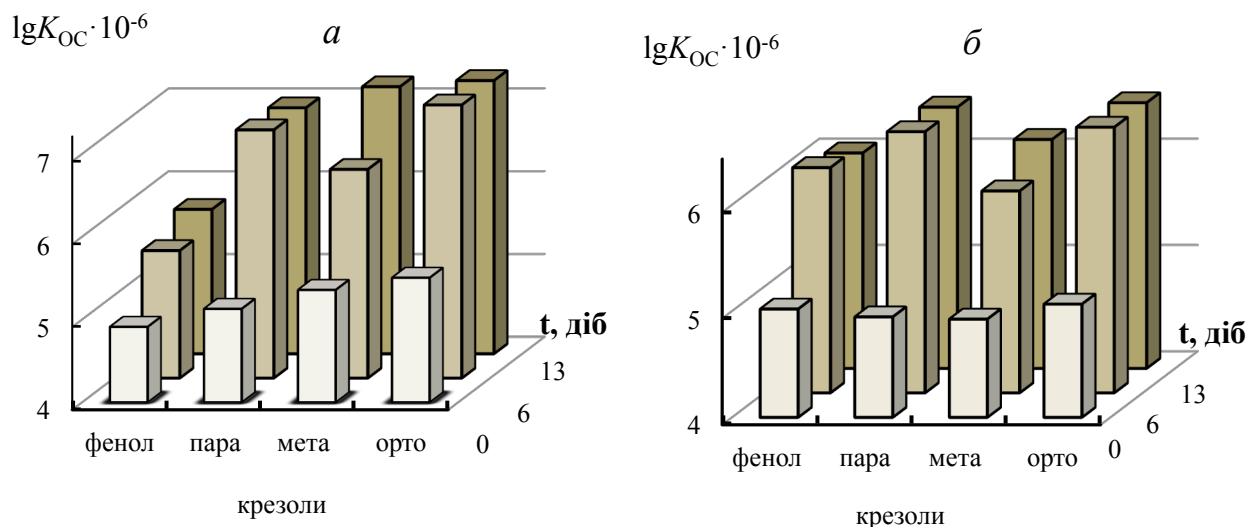


Рис. 3.16. Залежність констант зв'язування ЛПФ гуміновими кислотами від тривалості контакту компонентів. $C_{\text{фенол}} = C_{\text{крезол}} = 0,1 \text{ мг/дм}^3$; $C_{\text{ГК}} = 1,0$ (а), $5,0$ (б) мг/дм^3 ; рН 5,8.

Від розташування метильної групи в молекулі крезолу також залежить швидкість досягнення величини їх максимального зв'язування ГК (рис. 3.17). Так, при взаємодії крезолів з ГК концентрацією 1 мг/дм^3 максимальне зв'язування п-крезолу спостерігається через 4 доби, о-крезолу – через 7 діб, а м-крезолу – через 12 діб (рис. 3.17 а). При цьому максимальне зв'язування крезолів більшою концентрацією ГК (5 мг/дм^3) відбувається раніше – через ~ 5 днів і практично не залежить від розташування CH_3 групи (рис. 3.17 б).

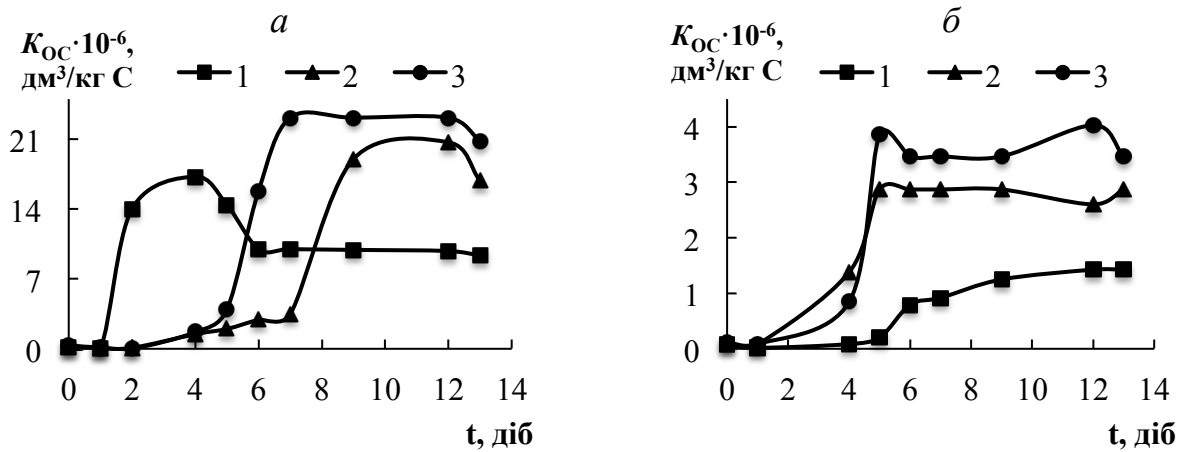


Рис. 3.17. Залежність констант зв'язування крезолів гуміновими кислотами при їх концентраціях, mg/dm^3 : 1,0 (а) і 5,0 (б) від тривалості контакту компонентів: п-крезол (1), м-крезол (2), о-крезол (3). $C_{\text{крезол}} = 0,1 \text{ mg}/\text{dm}^3$, $\text{pH} 5,8$.

Таким чином, величина константи зв'язування фенолів гумусовими кислотами залежить від pH середовища, тривалості контакту та природи компонентів. Усі залежності величини констант зв'язування фенолів гумусовими кислотами носять екстремальний характер. Максимальне зв'язування фенолу ГФК, незалежно від його концентрації в розчині, спостерігається при 5 та 10 mg/dm^3 для ГК та ФК, відповідно. Тому для пояснення даних екстремальних концентрацій досліджено залежності фізико-хімічних параметрів ГФК від їх концентрації, що буде представлено у наступному підрозділі.

3.6. Вплив концентрації ГФК на їх фізико-хімічні параметри

З метою дослідження залежності фізико-хімічних параметрів ГФК від їх концентрації було обрано наступні властивості: окисно-відновний потенціал, pH , електропровідність.

Показано, що інтервал концентрацій ($5 \leq C_{\text{ГФК}} \leq 10$) mg/dm^3 критичний також при зміні досліджених фізико-хімічних параметрів ГФК, зокрема, спостерігається стрибкоподібна зміна електропровідності, окисно-відновного потенціалу та pH (рис. 3.18 – 3.20).

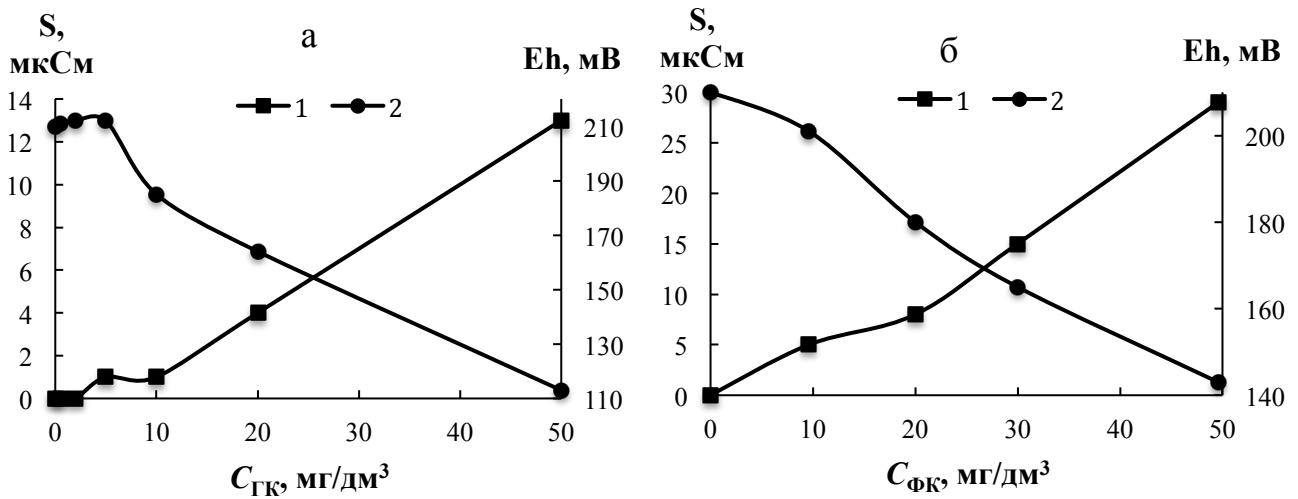


Рис. 3.18. Залежність окисно-відновного потенціалу (1) і електропровідності (2) розчину ГФК від концентрації ГК (а) та ФК (б) у розчині.

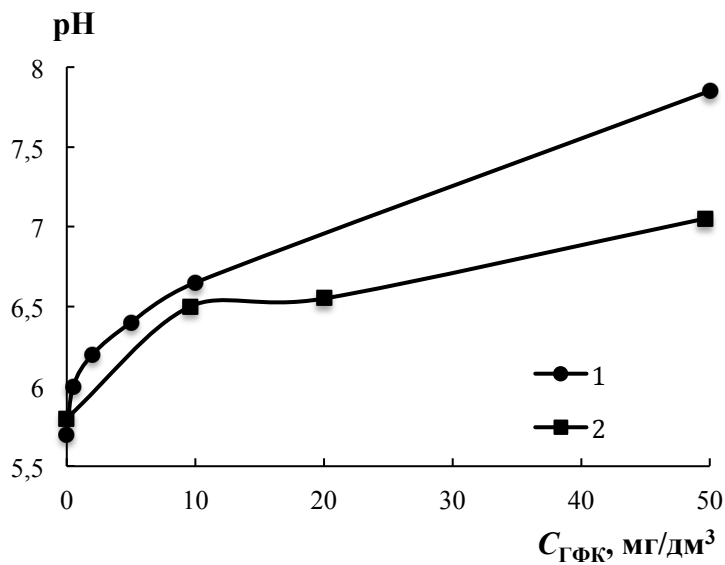


Рис. 3.19. Залежність рН розчину ГФК від концентрації ГК (1) та ФК (2) у розчині.

Встановлено, що при зазначених концентраціях ГК змінюється також масовий коефіцієнт світлопоглинання (ϵ), який, зазвичай, є константою для певної речовини (рис. 3.20, крива 1).

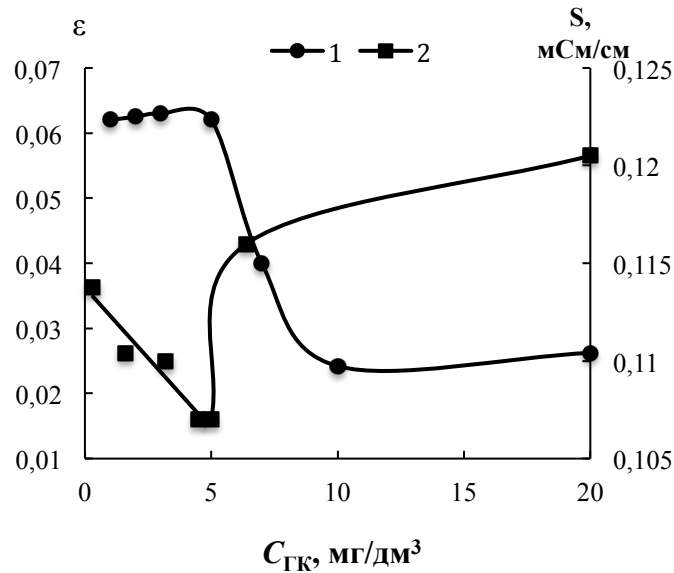


Рис. 3.20. Залежність масового коефіцієнта світлопоглинання ($\epsilon_{\lambda=277\text{нм}}^{l=1\text{см}}$) (1) та питомої електропровідності розчину ГК (2) від їх концентрації. $T = 18^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 5,8$.

Зміна коефіцієнта світлопоглинання при підвищенні концентрації ГК у розчині може бути результатом структурних перетворень молекул гумусових кислот, викликаних їх асоціацією. Відповідно до [202] ϵ мономерних молекул органічних сполук вищий, ніж їх асоціатів. Отже, на ділянках, де домінують моно- або поліформи ГК, величина ϵ постійна. А на ділянці, де спостерігається процес асоціації ГК, величина ϵ зменшується з ростом концентрації, оскільки співвідношення вмісту асоціатів різного складу залежить від загальної концентрації молекул в розчині.

Підтвердженням даного факту є також зміна електропровідності розчину ГК (рис. 3.20, крива 2): зменшення електропровідності до $C_{ГК} \leq 5 \text{ мг/дм}^3$ вказує на процес асоціації мономерів ГК; зростання електропровідності при $C_{ГК} > 10 \text{ мг/дм}^3$ відображає збільшення частки поліформ ГК у розчині. Стрибкоподібна зміна величини електропровідності при $C_{ГК} \approx 5 \text{ мг/дм}^3$ вказує на те, що дана концентрація є критичною концентрацією структурних перетворень. Таким чином, до $C_{ГК} < 5 \text{ мг/дм}^3$ молекули ГК знаходяться в розчині у вигляді практично тільки мономерів, а вище 10 мг/дм^3 – тільки асоціатів. Процес асоціації протікає у

вужькому концентраційному інтервалі ($5 \div 10$ мг/дм³), в якому і спостерігається максимальне зв'язування фенолу (див. рис. 3.6).

ФК притаманні ті самі закономірності, проте вони мають менш виражений характер і проявляються при концентрації ~ 10 мг/дм³.

У зв'язку з цим зв'язування фенолів в інтервалі концентрацій ($5 \leq C_{\text{ГФК}} \leq 10$) мг/дм³ може бути викликано утворенням змішаних асоціатів, яке спостерігається в тому ж концентраційному діапазоні. При концентрації ГФК, достатній для утворення їх гомоасоціатів, а саме вище критичної концентрації їх асоціації, добавки фенолу не впливають на процес асоціації ГФК, і, відповідно, не зв'язуються гумусовими кислотами.

Висновки до розділу 3

Проведені дослідження взаємодії летких з водяною парою фенолів з гумусовими кислотами показали, що ЛПФ у водних гумусовмісних розчинах головним чином зв'язуються ГФК, а не піддаються окисно-відновній деструкції, як прийнято було вважати раніше. Обробка таких розчинів постійним магнітним полем підтвердила, що процес зв'язування є зворотнім (у певних умовах).

Шляхом розрахунку констант зв'язування летких з водяною парою фенолів ГФК проведено кількісну оцінку цього процесу. Отримані константи зв'язування дозволили встановити, що максимальне зв'язування спостерігається в інтервалі концентрацій ($5 \leq C_{\text{ГФК}} \leq 10$) мг/дм³. У даному інтервалі також спостерігаються зміни досліджених у роботі фізико-хімічних параметрів ГФК. Зв'язування фенолів у даному концентраційному інтервалі може бути обумовлене утворенням змішаних асоціатів фенолів з ГФК, яке спостерігається в тому ж концентраційному діапазоні. При концентрації ГФК, достатній для утворення їх гомоасоціатів, а саме вище критичної концентрації асоціації, добавки фенолу не впливають на процес асоціації ГФК, і, відповідно, не зв'язуються гумусовими кислотами.

РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ ФОТОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ТА ІНШИХ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ФАКТОРІВ НА ДЕСТРУКЦІЮ ФЕНОЛУ У ПРИРОДНИХ ГУМУСОВМІСНИХ ВОДАХ

У водному середовищі проходить ряд взаємопов'язаних процесів самоочищення, що призводить до деградації та виведення фенолу із природної системи. Одним із механізмів самоочищення води у відкритих водоймах є фотодеструкція органічних речовин, яка протікає у опромінюваних сонячним світлом водах. Фотохімічні реакції можуть проходити двома шляхами: у вигляді прямого та непрямого (сенсibiliзованого) фотолізу.

У випадку прямого фотолізу молекули речовини збуджуються через поглинання фотону світла, в результаті чого проходить трансформація органічних сполук, руйнування хімічних зв'язків у молекулі або навіть повна деструкція сполуки. Пряма деструкція відбувається за умови, коли сполука здатна поглинати енергію світла зі спектру сонячного випромінювання. При цьому поглинута речовиною енергія повинна бути більшою, ніж енергія найслабшого зв'язку в її молекулі, щоб розпочалась фотохімічна реакція.

При непрямому фотолізі деструкція органічних речовин відбувається в результаті їх взаємодії з вільними радикалами, які генеруються внаслідок поглинання сонячної енергії компонентами водної системи. Останні, в свою чергу, виступають у якості фотосенсибілізаторів цього процесу. При цьому ступінь та швидкість деструкції речовин залежатиме від кількості утворених у системі активних форм кисню.

Гумусові кислоти відіграють важливе значення у цих процесах. Вони можуть залишатися стійкими у водному середовищі протягом тривалого часу. Однак вплив сонячного випромінювання може порушити цю природну стабілізацію і призвести до різноманітних взаємодій ГФК з оточенням. Так, гумусові кислоти здатні переносити світлову енергію до інших компонентів водних розчинів та можуть утворювати активні форми кисню після опромінення, здійснюючи суттєвий вплив

на проходження фотохімічних процесів у природних водах, зокрема на фотодеструкцію фенолу.

Тому нами було досліджено прямий і непрямий фотоліз фенолу при ультрафіолетовому опроміненні та вплив ГФК на ефективність даних процесів. Крім впливу фотохімічних процесів на деструкцію фенолу розглянуто вплив неорганічних компонентів, природи та концентрації гумусових кислот, рН, вмісту CO_2 та температури на фотоліз води і її структуру при ВУФ-опроміненні.

4.1. Дослідження фотодеструкції фенолу під впливом УФ-випромінювання з $\lambda = 254$ та $\lambda = 185$ нм

Згідно [86] ультрафіолетове випромінювання з довжиною хвилі близько 254 нм здійснює безпосередній вплив на ароматичне кільце та досить добре поширюється у воді через те, що її молекули не поглинають енергію, відповідну хвилі з такою довжиною. Тому саме такі хвилі найкраще підходять для моделювання процесу прямого фотолізу фенолу, що відбувається у природному водному середовищі. Світло з довжиною хвилі 185 нм відноситься до ВУФ частини ультрафіолетового спектру. ВУФ-випромінювання, згідно [101], викликає розщеплення води та утворення ряду активних форм, таких як гідроксильний радикал ($\cdot\text{OH}$), водневий радикал ($\cdot\text{H}$), гідратований електрон (e_{aq}^-), супероксид радикал ($\text{O}_2^{\cdot-}$), пероксидний радикал (HO_2^{\cdot}), які забезпечують деструкцію екотоксикантів. Таким чином, опромінення світлом з $\lambda = 185$ нм дозволить оцінити вплив вільних радикалів на деструкцію фенолу.

Для проведення експериментальних досліджень прямого фотолізу фенолу було використано ртутну газорозрядну лампу ДБ-8 з піком інтенсивності випромінювання при довжині хвилі $\lambda_{\text{max}} = 253,7$ нм. Для оцінки ефективності непрямого фотолізу фенолу при проведенні експериментальних досліджень було використано кварцову аргонно-ртутну лампу низького тиску ДРБ-20 у дуже малому шарі рідини. Лампа має дві інтенсивні лінії випромінювання при $\lambda \approx 254$ нм і $\lambda \approx 185$ нм. Потік випромінювання при $\lambda = 185$ нм становить до 9 % від потоку при

$\lambda = 254$ нм у вакуумі і відноситься до вакуумного ультрафіолету. Основні характеристики ламп та методику проведення опромінення наведено у пункті 2.2.7.

Дослідження процесу фотодеструкції фенолу проводили на модельних розчинах з концентрацією фенолу $0,1 - 10$ мг/дм³. Процес деструкції фенолу оцінювали за його залишковою концентрацією у розчині, яку визначали за флуориметричною методикою.

Встановлено, що ступінь деструкції фенолу при використанні обох досліджених ламп залежить від його концентрації у розчині та тривалості опромінення (рис. 4.1). Так, для $0,1$ мг/дм³ фенолу опромінення протягом 15 хв лампою ДБ-8 дозволяє досягти ступеню деструкції $\sim 60\%$. При вищих його концентраціях – 1 та 10 мг/дм³ та аналогічній тривалості опромінення ступінь деструкції знижується і складає $\sim 45\%$ та $\sim 20\%$, відповідно.

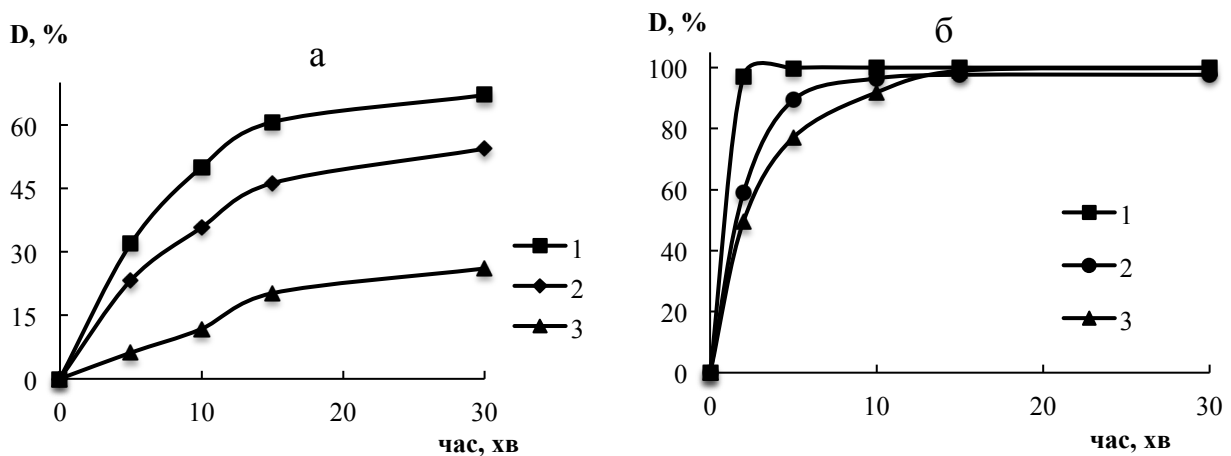


Рис. 4.1. Залежність ступеню деструкції фенолу від тривалості опромінення з використанням ламп ДБ-8 (а) та ДРБ-20 (б). $C_{\text{фенол}}$, мг/дм³: $0,1(1)$, $1(2)$, $10(3)$; рН₀ 5,5.

Використання лампи ДРБ-20 дозволяє досягти вищого ступеню деструкції фенолу для всіх досліджених концентрацій. При опроміненні розчинів на протязі 5 хв він досягає $\sim (80 - 100)\%$, а при 15 хв вже не залежить від концентрації фенолу та складає 100% . Таке збільшення ефективності деструкції фенолу ВУФ-випромінюванням з $\lambda = 185$ нм можна пояснити включенням у процес активних

форм кисню, утворених у результаті ВУФ-фотолізу води. Однак, окрім різниці у спектрах випромінювання лампи ДБ-8 та ДРБ-20 мають різну корисну потужність та, відповідно, ефективність деструкції фенолу. Тому доцільно порівняти ефективність фотодеструкції фенолу при УФ-опроміненні світлом з довжинами хвиль 185 та 254 нм з однаковою корисною потужністю та визначити вклад кожного із процесів, що буде проведено у наступному підрозділі.

4.2. Порівняльний аналіз ефективності фотодеструкції фенолу при УФ-опроміненні світлом з $\lambda = 185$ та 254 нм

Дослідження фотодеструкції фенолу з використанням ламп, що випромінюють світло з довжинами хвиль 185 та 254 нм, показали різну ефективність цього процесу. Враховуючи отримані результати, проведення порівняльного аналізу ефективності фотодеструкції фенолу під впливом як комбінованого випромінювання, так і окремо світлом з $\lambda = 185$ і 254 нм, становить значний науково-практичний інтерес.

З цією метою було побудовано математичні моделі ламп еквівалентних корисних потужностей як із комбінованим, так і з ізольованим випромінюванням у вказаних спектрах. Аналіз отриманих моделей дозволяє зробити висновки стосовно відносної ефективності різних видів випромінювання.

Згідно [202] у ртутних лампах низького тиску типу ДРБ-20 частка потоку випромінювання з $\lambda = 185$ нм становить $\sim 9\%$ від потоку з $\lambda = 254$ нм. Тому для порівняння ефективності впливу комбінованого випромінювання лампи ДРБ-20 ($\lambda = 185$ і $\lambda = 254$ нм; потік випромінювання УФ-С 5,6 Вт) з ізольованим випромінюванням лампи ДБ-8 ($\lambda = 254$ нм; потік випромінювання УФ-С 2,1 Вт) була змодельована лампа з ізольованим спектром випромінювання: $\lambda = 254$ нм, потік УФ-С 6,08 Вт, що відповідає загальній корисній потужності лампи ДРБ-20. Показники ефективності розкладу фенолу цією лампою розраховані з відповідних даних для лампи ДБ-8.

Результати порівняння цих типів випромінювання показують, що при концентрації фенолу $0,1 \text{ мг/дм}^3$ їх ефективність близька, проте зі збільшенням концентрації фенолу відносна ефективність комбінованого випромінювання зростає (рис. 4.2, а).

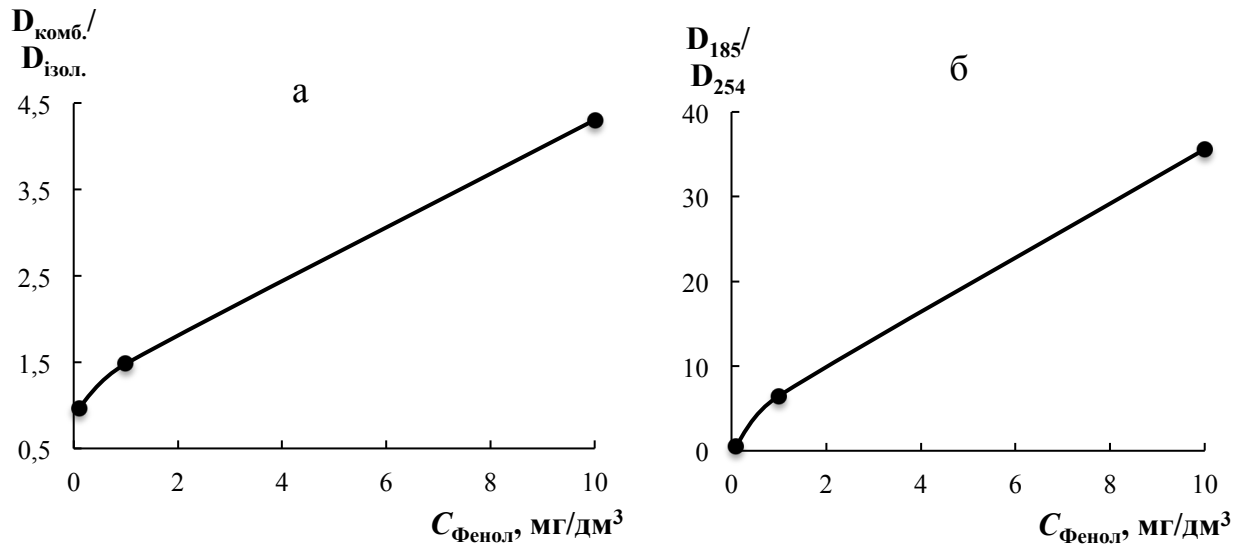


Рис. 4.2. Залежність відношення ступенів деструкції фенолу комбінованим випромінюванням до ізолюваного з $\lambda = 254 \text{ нм}$ (а) та ізолюваних з $\lambda = 185$ і 254 нм (б) від концентрації фенолу в розчині.

Для з'ясування причини більшої ефективності комбінованого впливу необхідно порівняти окремо вплив світла з довжинами хвиль 185 та 254 нм. З цією метою, виходячи із характеристик лампи ДРБ-20 ($\lambda = 185$ складає $\sim 9\%$ від $\lambda = 254 \text{ нм}$), а також показників лампи ДБ-8 була розрахована частка впливу випромінювання з $\lambda = 254 \text{ нм}$ у ДРБ-20, що надалі було використано для отримання частки для 185 нм (рис. 4.3). Отримані дані дали можливість змоделювати лампи з ізолюваним випромінюванням 185 та 254 нм однакових потужностей та провести їх порівняння. Встановлено, що опромінення світлом з $\lambda = 185 \text{ нм}$ може бути на порядок ефективнішим по відношенню до світла з $\lambda = 254 \text{ нм}$, і зі збільшенням концентрації екотоксиканту відносна ефективність застосування ВУФ-випромінювання для його деструкції зростає (рис. 4.2, б).

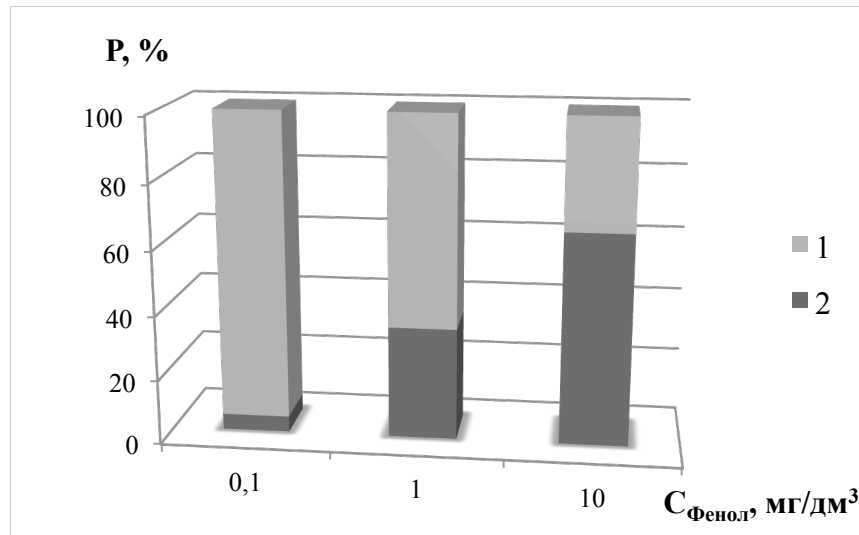


Рис. 4.3. Розподіл часток впливу опромінення світлом з довжинами хвиль 254 (1) та 185 нм (2) у загальній корисній потужності лампи ДРБ-20.

У результаті порівняння досліджуваних типів випромінювання (рис. 4.4) встановлено, що найбільш вагомий вклад у деструкцію фенолу вносить випромінювання з $\lambda = 185$ нм.

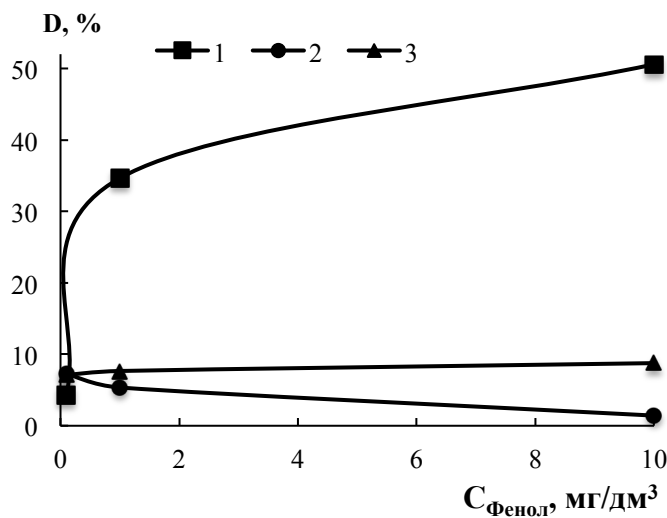


Рис. 4.4. Залежності ступенів деструкції фенолу ізольованим випромінюванням з $\lambda = 185$ нм (1), $\lambda = 254$ нм (2) та комбінованого (3), де потік при $\lambda = 185$ складає $\sim 9\%$ від потоку при $\lambda = 254$ нм, від концентрації фенолу. Загальна корисна потужність вказаних ламп – 0,5 Вт.

Тому більш поглиблені систематичні дослідження, спрямовані на встановлення ряду факторів, які можуть впливати на процес ВУФ-фотолізу води, є актуальним завданням екологічної безпеки.

4.3. Дослідження фотолізу води під впливом ВУФ-випромінювання

Дослідження фотолізу води проводили з використанням кварцової аргонно-ртутної лампи низького тиску ДРБ-20. Основні характеристики лампи та методику проведення опромінення наведено у пункті 2.2.7.

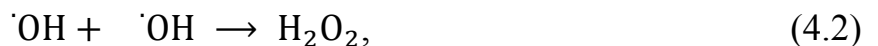
При УФ-обробці води у спрощеному варіанті протікає наступний процес [103]:



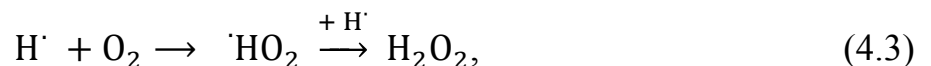
Оскільки поки що не існує способу детектування безпосередньо $\cdot\text{OH}$ радикалів, процес розкладу води в роботі досліджено через виявлення пероксиду водню, що утворюється з продуктів її гомолітичної дисоціації.

Утворення H_2O_2 відбувається при [104]:

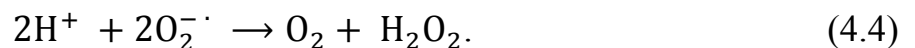
- рекомбінації гідроксил-радикалів:



- захопленні водневого радикалу молекулами розчиненого кисню:



- диспропорціонуванні $\text{O}_2^{\cdot-}$:



Концентрацію пероксиду водню, утвореного у процесі фотолізу води, визначали фотометрично.

На прикладі деіонізованої високоомної, дистильованої і водопровідної вод показано, що кінетичні криві утворення пероксиду водню при ВУФ-фотолізі мають різний характер (рис. 4.5). Водопровідна вода була використана у якості моделі реального об'єкту, її склад наведено у пункті 2.1.1.

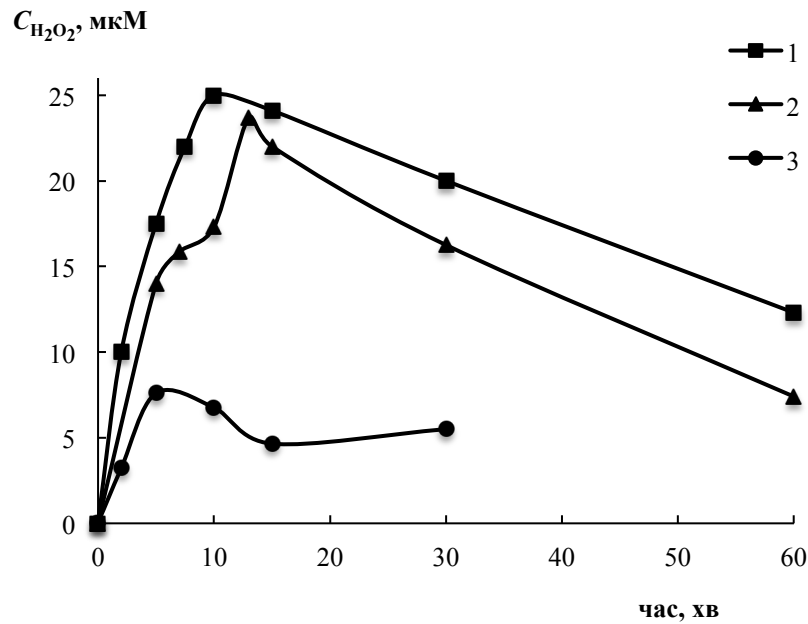


Рис. 4.5. Кінетичні криві утворення H_2O_2 при фотолізі високоомної (1), дистильованої (2) і водопровідної (3) вод при рН 6,3 (1), 5,75 (2), 7,2 (3); $T - (25 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Кінетичні криві утворення пероксиду водню проходять через максимум. Зменшення концентрації H_2O_2 після досягнення стаціонарної концентрації обумовлено його розкладом внаслідок окисно-відновних реакцій, що відбуваються у системі при ВУФ-фотолізі:



Низькі значення концентрацій пероксиду водню для водопровідної води, ймовірно, обумовлені впливом високого вмісту домішок (електропровідність становить ~ 330 мкСм). Для дистильованої і високоомної вод, які близькі за своїм хімічним складом, значення електропровідності менше за 1 мкСм.

Для дистильованої води (рис. 4.5, крива 2) висхідна ділянка кривої утворення H_2O_2 характеризується двома максимумами при 7 і 15 хв опромінення, що може бути обумовлено впливом рН (для високоомної води початкове значення рН – 6,3, а для дистильованої – 5,75) або розчиненого CO_2 .

4.3.1. Дослідження впливу рН та CO_2 на фотоліз води

Для дослідження впливу рН на кінетику утворення пероксиду водню було проведено ВУФ-фотоліз деіонізованої високоомної води при різних значеннях рН середовища. Необхідну кислотність та лужність створювали 0,01 М розчинами HCl та NaOH .

Як видно з рис. 4.6, при короткотривалому опроміненні (до 2 хв) рН не впливає на концентрацію H_2O_2 . Далі для кислих і лужних середовищ концентрації H_2O_2 знижуються в порівнянні з нейтральним. Для кислих розчинів дане явище може бути обумовлено конкуруючим впливом хлорид-йонів, присутніх у результаті підкислення розчином HCl . У [203] показано, що неорганічні аніони здатні взаємодіяти з $\cdot\text{OH}$ із утворенням відповідних аніон-радикалів. До того ж хід даної кривої подібний до кінетичної кривої утворення H_2O_2 для водопровідної води (див. рис. 4.5, крива 3), що в деякій мірі підтверджує дане припущення.

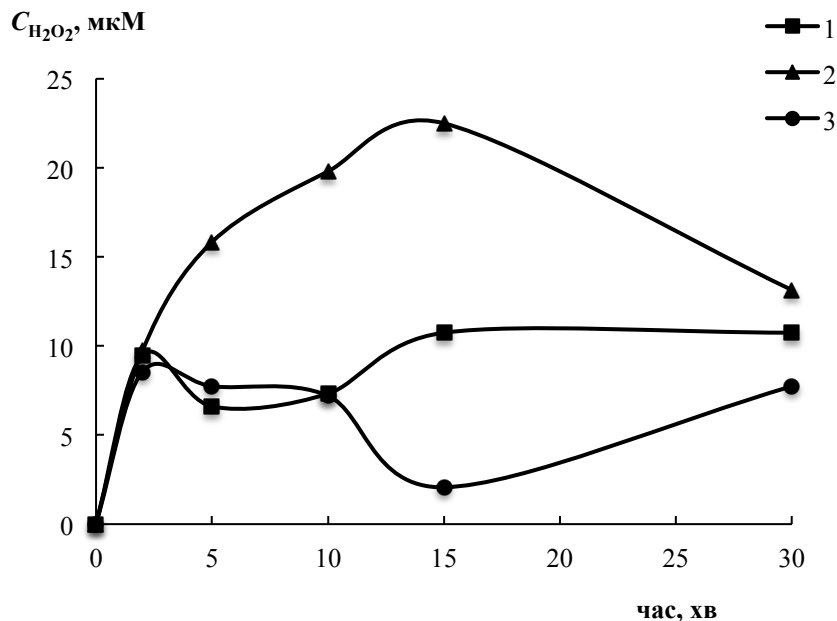


Рис. 4.6. Кінетичні криві утворення H_2O_2 у процесі фотолізу високоомної води при рН 3,15 (1), 5,75 (2), 11,5 (3); $T - (20 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

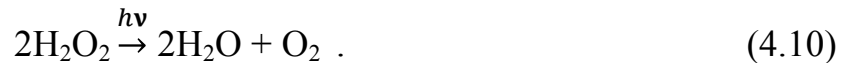
При високих значеннях рН у розчині також протікають реакції, які зменшують кількість $\cdot\text{OH}$ і, відповідно, H_2O_2 в системі. У лужному середовищі молекула H_2O_2 депротонується з утворенням спряженої основної форми – HO_2^- :



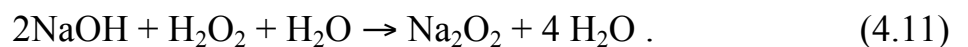
HO_2^- далі взаємодіє з H_2O_2 , знижуючи його концентрацію в розчині і, відповідно, концентрацію $\cdot\text{OH}$:



Крім того, в лужному середовищі H_2O_2 нестабільний і легко піддається розкладу з утворенням води і кисню, втрачаючи при цьому властивість продукувати $\cdot\text{OH}$ [205]:

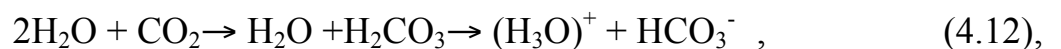


У роботі [206] було показано, що вміст пероксиду водню у розчині також може зменшуватися за рахунок взаємодії з NaOH :



Таким чином, комплекс реакцій, які конкурують між собою, сприяє зменшенню стаціонарної концентрації пероксиду водню при фотолізі води та, відповідно, $\cdot\text{OH}$ радикалів. Оцінити вплив рН для кислих середовищ на основі даного експерименту неможливо через конкуруючий вплив хлорид-йонів.

Зазвичай зміна рівня рН у процесі дистиляції пояснюється реакцією:



а співвідношення $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2]$ визначає рН дистильованої води. Так, при $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2] = 1/100$ значення рН дорівнює 4,5, що вважається нижньою межею для CO_2 -системи. Менші значення показника рН обумовлені присутністю не вугільної, а інших мінеральних кислот. При $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2] = 1/10$ рН = 5,5; при $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2] = 1$ рН = 6,5; при $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2] = 10$ рН = 7,5; при $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2] = 100$ рН = 8,5.

Для перевірки впливу CO_2 проведено два експерименти. У першому – дистильована вода була продута током азоту, в результаті чого її рН збільшився з

5,75 до 6,55 (рис. 4.7, а). При цьому характер кінетичної кривої утворення H_2O_2 при ВУФ-опроміненні практично не змінився (рис. 4.7, б).

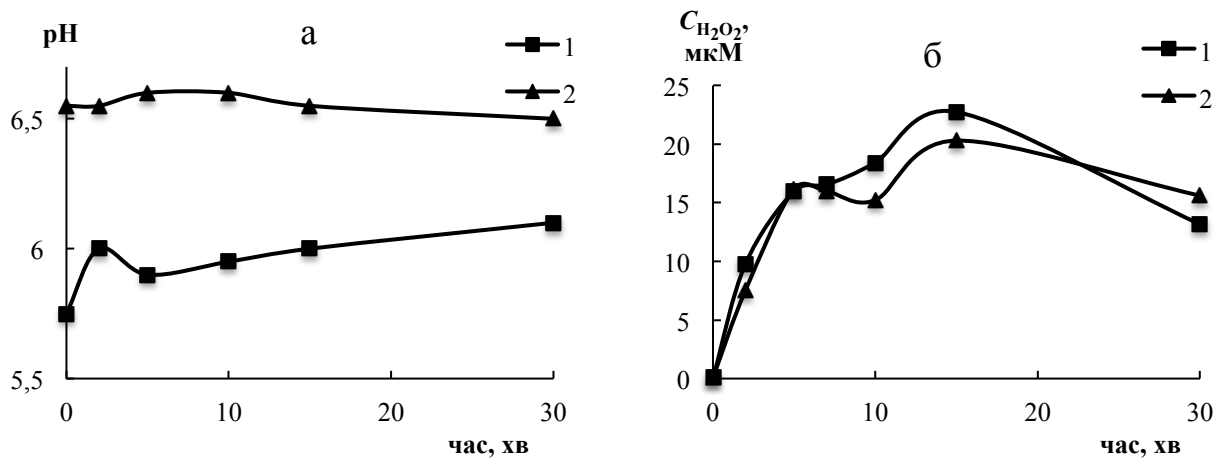


Рис. 4.7. Зміна рН розчинів (а) та концентрації H_2O_2 (б), утвореного при фотолізі дистильованої води, до пропускання газоподібного азоту (1) і після (2) від тривалості опромінення при фотолізі дистильованої води. $T - (22 \pm 2)^\circ\text{C}$.

У другому експерименті зразки деіонізованої високоомної та дистильованої води кип'ятили протягом тривалого часу в скляній колбі з відкритим горлом і, після охолодження до кімнатної температури, проводили їх ВУФ-опромінення.

Як видно з рис. 4.8, а, при кип'ятінні дистильованої води спостерігається тенденція до зникнення другого максимуму на кінетичній кривій утворення H_2O_2 . Крім того, кип'ятіння, незалежно від його тривалості, призводить до скорочення тривалості опромінення, необхідної для досягнення максимальної концентрації H_2O_2 (з 15 до 5 хв). Аналогічні зміни характерні і для кип'яченої високоомної води (рис. 4.8, б). При цьому максимальна концентрація H_2O_2 досягається при опроміненні протягом однієї хвилини. Даний ефект може бути підтвердженням впливу CO_2 , або обумовлений впливом температури, що буде розглянуто у наступному підрозділі.

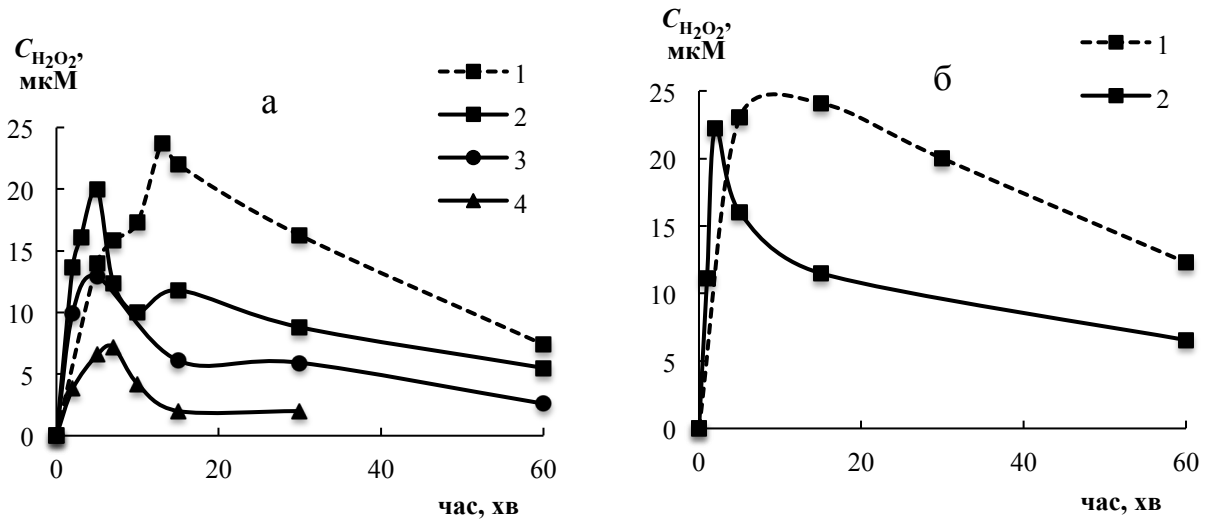


Рис. 4.8. Кінетичні криві утворення H_2O_2 при фотолізі дистильованої (а) та високоомної (б) води до кип'ятіння (1) і після (2 – 4). Ступінь упарювання: 2 (2), 4 (3), 10 (4); $T - (25 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Зниження максимальних концентрацій H_2O_2 при збільшенні тривалості кип'ятіння як дистильованої, так і високоомної вод може бути обумовлене підвищенням концентрації неорганічних домішок, що буде розглянуто далі у роботі.

4.3.2. Дослідження впливу температури на фотоліз води

Як показано авторами [207, 208] підвищення температури призводить до утворення менших за розміром асоціатів, які, ймовірно, повинні "легше" розкладатися при фотолізі. Для підтвердження даного припущення було проведено ВУФ-опромінення високоомної води протягом короткого проміжку часу (2 хв) при різних температурах вихідної води. Показано, що підвищення температури від 10°C до 35°C практично не впливає на концентрацію утвореного H_2O_2 (рис. 4.9, крива 1), а також на ОВП (рис. 4.9, крива 2) і рН (рис. 4.10, крива 1). При $\sim (35 - 45)^\circ\text{C}$ спостерігається різкий стрибок на всіх отриманих кривих.

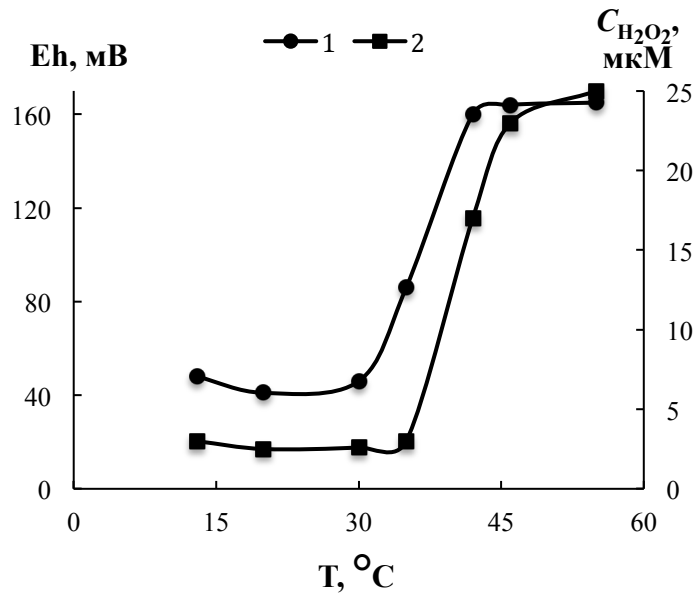


Рис. 4.9. Залежність концентрації утвореного H_2O_2 (1) та ОВП (2) високоомної води після 2 хв ВУФ-опромінення від температури. pH_0 5,95.

У даному температурному діапазоні прямолінійна залежність кількості молекул в асоціаті води [207] від температури також змінює кут нахилу (рис. 4.10, крива 2).

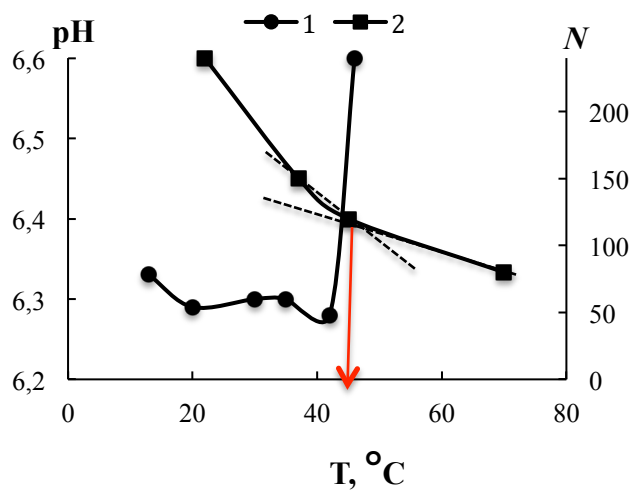


Рис. 4.10. Залежність значення pH (1) високоомної води після 2 хв ВУФ-опромінення та кількості молекул в асоціаті води (2) від температури. pH_0 5,95.

Ступінчастий характер змін ряду фізико-хімічних властивостей та залежностей утворення H_2O_2 вказує на те, що в даній системі в інтервалі

температур $\sim (35 - 45) ^\circ\text{C}$ спостерігаються структурні зміни. Таким чином, кінетика утворення $\cdot\text{OH}$ і продуктів їх рекомбінації в результаті фотолізу може відображати структурні зміни у системі.

4.3.3. Застосування ВУФ-фотолізу та методу динамічного світлорозсіювання для дослідження процесів асоціації води

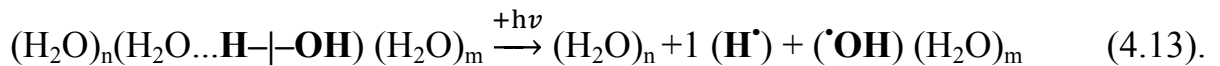
На сьогоднішній день великий науково-практичний інтерес викликає структура води. В даний час вже багато відомо про складові частини води, але не відомо, як вони з'єднані. Можна тільки з впевненістю стверджувати, що у воді існують два компоненти – вільні, не зв'язані в асоціати, молекули води і молекули води, що входять до міжмолекулярних асоціатів. Вільні молекули H_2O присутні у воді лише в дуже невеликій кількості. Внаслідок високої електронегативності атомів кисню молекула води може утворювати водневі зв'язки з однією, двома, трьома і чотирма іншими молекулами води. В результаті утворюються порівняно стійкі димери, тримери, тетрамери. На думку авторів [209, 210], вода – це сукупність упорядкованих асоціатів (кластерів), де кількість зв'язаних водневими зв'язками молекул може досягати сотень або тисяч одиниць.

У роботі [209] у залежності від кількості молекул в асоціатах запропонована градація на мікрокластери (містять до 6 – 20 молекул), малі кластери (містять від 20 до 80 – 100 молекул) і гігантські гетерокластери, в утворенні яких беруть участь молекули HDO (містять 1010 – 1013 молекул). Від розміру цих кластерів залежать властивості води, важливі для всіх без винятку живих організмів.

Для речовин, між молекулами яких утворюються водневі зв'язки, характерні вищі значення теплоти випаровування, температури плавлення і кипіння. Вища і діелектрична проникність, ніж у неасоційованих рідин з близькими дипольними моментами молекул. Утворення водневих зв'язків супроводжується зсувом (у сторону довгих хвиль), розширенням і появою нових смуг поглинання в ІЧ-спектрах і спектрах комбінаційного розсіювання асоційованих рідин. Зазначені відмінності лежать в основі методів, які широко використовують для дослідження

структури води, наприклад термодинамічних, віскозиметричних, кондуктометричних, ЯМР, діелектричної спектроскопії, ІЧ-, КР- і УФ-спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу, дифракції нейтронів, комп'ютерного моделювання та ін. Незважаючи на таке розмаїття методів дослідження, підтвердження існування стабільних структурних елементів все ще залишається складним завданням. Існуючі методи деформують ближню структуру води, що є однією з причин, через які важко виявити кластери малих розмірів. Про існування такого роду кластерів судять, головним чином, на підставі результатів розрахункових методів [211].

Реакцію розриву Н–ОН зв'язку в міжмолекулярних асоціатах води можна представити наступним рівнянням:



Тобто радикали $H\cdot$ і $\cdot OH$, що утворюються при фотолізі, присутні у воді в сольватованому вигляді [212]. Згідно [213], $H\cdot$ і $\cdot OH$ радикали такого типу можуть мати величезну тривалість життя (десятки секунд і більше). Ця обставина істотно впливає на характеристики реакцій радикалів води між собою і з речовинами, розчиненими у воді. Таким чином, кінетика утворення $\cdot OH$ і продуктів їх рекомбінації – H_2O_2 , у результаті фотолізу може залежати від того, в якому вигляді знаходяться молекули води. Тому у даній роботі запропоновано використати фотоліз води для дослідження її структури.

Розриви Н–ОН зв'язку супроводжуються утворенням нових неупорядкованих зв'язків між «обривками» вихідних молекул, що призводять до утворення областей флуктуацій з різною щільністю. Провести вимір і аналіз флуктуацій інтенсивності розсіяного світла в об'ємі в різні моменти часу дозволяє метод динамічного розсіювання світла. Завдяки броунівському руху частинок інтенсивність світла осцилює відносно свого середнього значення. За частотою цих осциляцій можна отримати інформацію про коефіцієнт дифузії частинок, який, у свою чергу, залежить від їх розмірів.

Тому у роботі з використанням ВУФ-фотолізу води та методу динамічного світлорозсіювання (див. пункт 2.2.9) було досліджено залежність складу та

структури асоціатів води від умов зберігання (температурний режим), обробки води (нагрівання, магнітна обробка), добавок органічних і неорганічних компонентів, у тому числі ізотопів водню.

Для зручності аналізу на рис. 4.11 представлені нормовані (на максимальну) концентрації H_2O_2 , утвореного при ВУФ-фотолізі високоомної, дистильованої та водопровідної вод, виражені у відсотках.

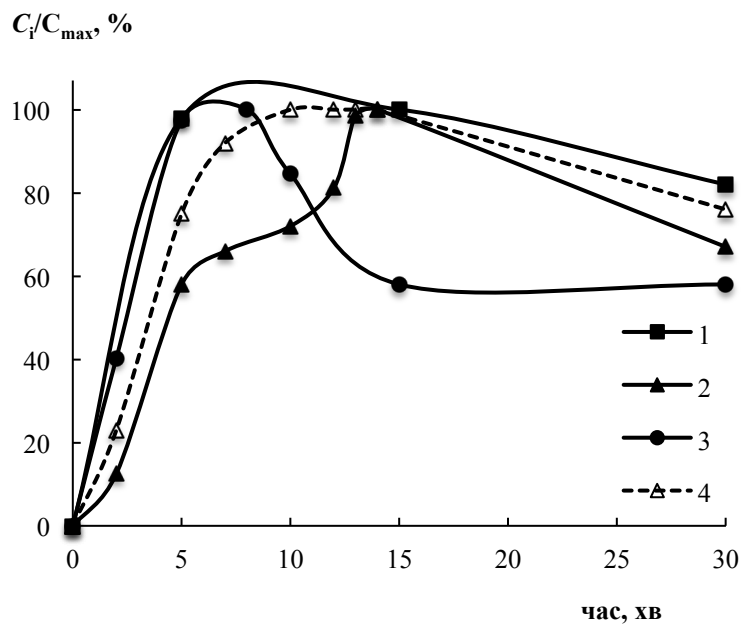


Рис. 4.11. Залежність відносної нормованої концентрації пероксиду водню, утвореного при ВУФ-фотолізі зразків високоомної (1), дистильованої (2) і водопровідної (3) води та дистильованої води попередньо обробленої постійним магнітним полем (4) від тривалості опромінення. $T = (20 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Вигляд кінетичної кривої утворення пероксиду водню для деіонізованої високоомної води може вказувати на її більш-менш однорідну структуру (рис. 4.11, крива 1). Ймовірно, особлива підготовка високоомної води, зокрема, пропускання її через тонкі отвори мембрани, може призводити до «розриву» великих асоціатів води, забезпечуючи існування невеликих більш-менш однорідних. Кінетична крива утворення H_2O_2 для дистильованої води має чітко виражений ступінчастий

характер (рис. 4.11, крива 2), вірогідно, вказуючи на те, що фотолізу піддаються асоціати молекул води різного розміру.

Дані, отримані шляхом аналізу вихідних вод з використанням МДС, підтверджують це припущення. Так, на підставі перерахунку отриманих протоколів вимірів розподілу інтенсивності світлорозсіювання води за об'ємом від розмірів, деіонізована вода у діапазоні (0,1 – 10000) нм на 96 % складається з кластерів з діаметром (32 ± 4) нм, а водопровідна містить 100 % асоціатів з розміром (733 ± 46) нм. Для дистильованої води у дослідженому розмірному інтервалі МДС вказує на існування кластерів води з розміром (64 ± 6) нм і (308 ± 66) нм у кількостях 45 % та 55 %, відповідно. Тобто, два види нанорозмірних кластерів дистильованої води, вірогідно, по-різному виявляють себе під час ВУФ-опромінення.

У хімії полімерів добре відомий той факт, що під дією механічної напруги, зокрема, звукової або електромагнітної обробки, молекули полімерів можуть «рватися». У роботі [214] вимірювання функції розподілу часток води показали наявність у ній при впливі постійного магнітного поля кластерів з розмірами 2,5 мкм, а без впливу – 1,5 – 6,0 мкм. У роботі [215], посилаючись на свої експериментальні дослідження, автори показують, що кластери, які містять 3 – 18 молекул води, мають великий дипольний момент, створюючи навколо себе електричне поле. У магнітному полі під дією сили Лоренца утворюються пластинчасті домени орієнтованих молекул води, стабілізовані іонами, а неміцні сполуки розпадаються на мономолекули (плоскі шари диполів води). Таким чином, при магнітній обробці води «рвуться» великі кластери і зменшується частка маленьких. Тобто, під дією постійного магнітного поля утворюються кластери води з більш-менш однорідною структурою, що і відображає кінетична крива утворення пероксиду водню при фотолізі дистильованої води, яка попередньо була оброблена постійним магнітним полем (відсутність другого максимуму – рис. 4.11, крива 4). З цією метою воду пропускали через магнітну воронку з магнітною індукцією (40 ± 10) мТл, характеристики якої наведені у пункті 2.2.3.

Руйнування крупних кластерів води під впливом магнітного поля показано також методом динамічного світлорозсіювання. Так, обробка води магнітним полем призводить до зменшення частки асоціатів з розміром більше 1000 нм і збільшення частки асоціатів у діапазоні 300 – 600 нм (рис. 4.12).

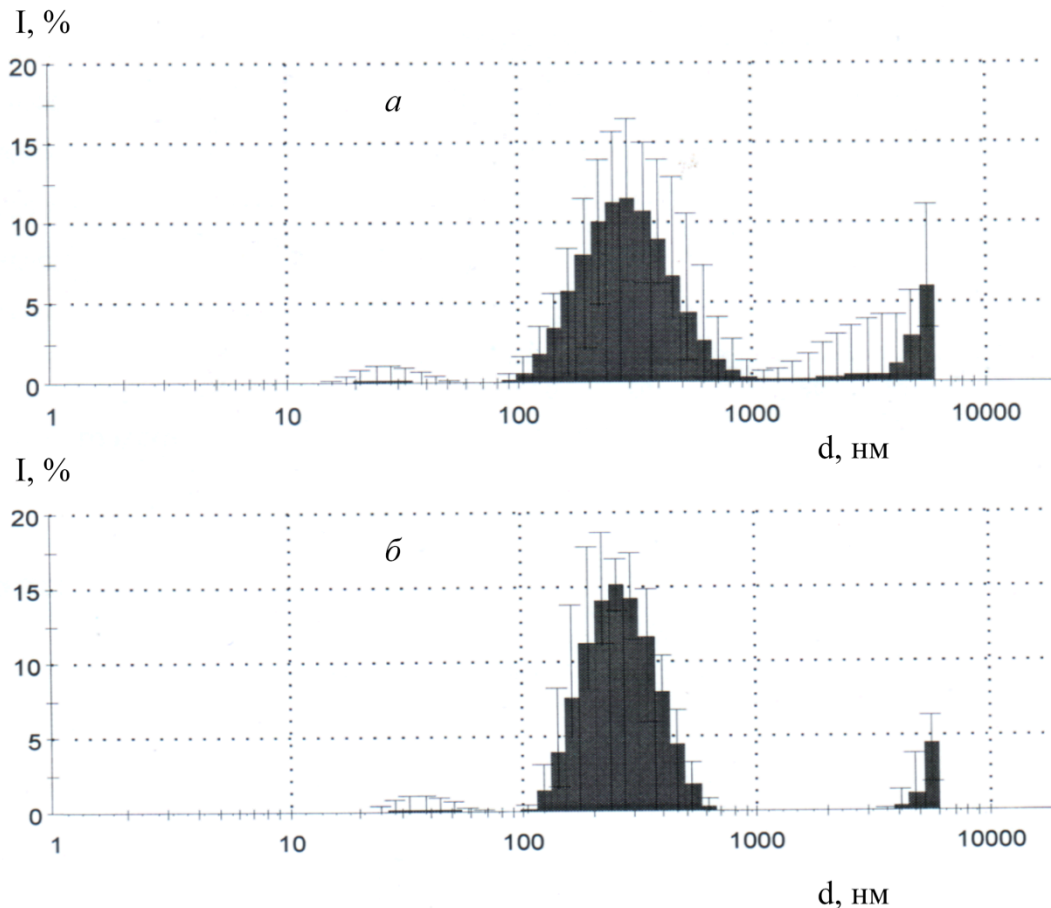


Рис. 4.12. Гістограми розподілу оптичних неоднорідностей дистильованої води за розміром до (а) та після (б) обробки магнітним полем.

При цьому величина електропровідності для обробленої води зросла з 0,00923 мС/см до 0,0157 мС/см, а дзета-потенціалу – зменшилась з $-5,13 \pm 0,627$ до $-11,9 \pm 0,873$ у порівнянні із необробленою дистильованою водою. Змінився також характер розподілу величини дзета-потенціалу (рис. 4.13). Для необробленої води крива розподілу має кілька максимумів. Обробка води постійним магнітним полем призводить до утворення одного чітко вираженого максимуму, тобто робить її більш структурованою та впорядкованою.

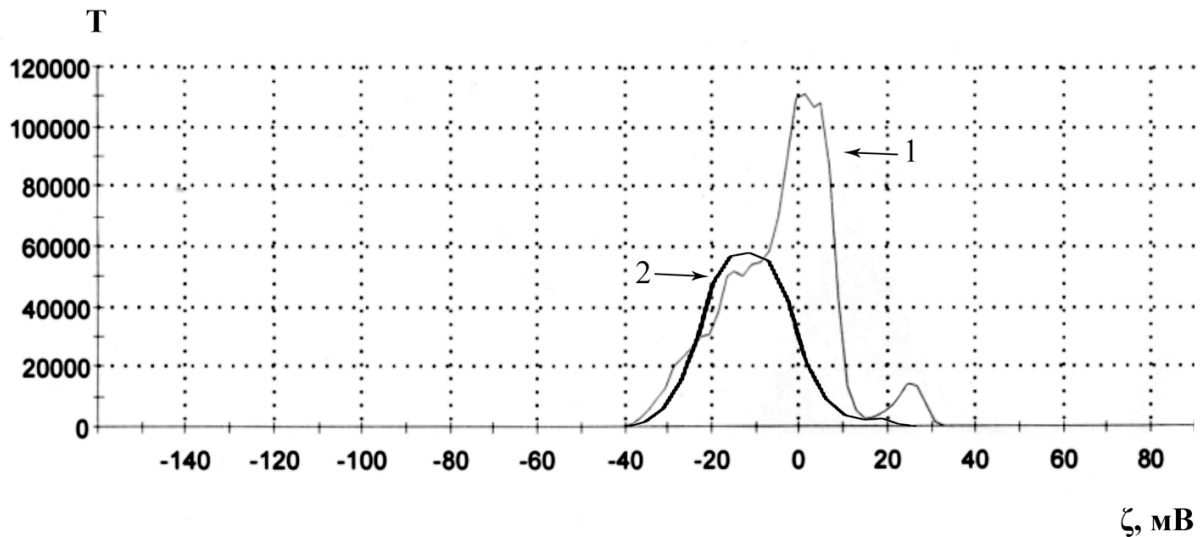


Рис. 4.13. Гістограми розподілу дзета-потенціалу дистильованої води до (1) та після (2) обробки магнітним полем.

Згідно [208, 216], здатність до кластероутворення залежить від кількості дейтерію у воді. Кластери, що формуються з молекул важкої води (D_2O), через ізотопні ефекти дейтерію більш міцні та стійкі, ніж утворені зі звичайної води, що обумовлено різницею нуклеарних мас пари H/D . Незначні зміни у концентрації дейтерію призводять до змін властивостей води, що фіксується нами при ВУФ-фотолізі (рис. 4.14). Так, добавки важкої і легкої води до деіонізованої призводять до зміни кінетичної кривої утворення H_2O_2 , що пов'язано зі структурними змінами водних розчинів.

Аналіз важкої води МДС виявляє в дослідженому розмірному інтервалі (0 – 10000 нм) кластери одного типу, які відповідають (749 ± 119) нм, що підтверджує їх міцність і стійкість. Навпаки, водневі зв'язки за відсутності дейтерію легко руйнуються і швидко відновлюються, що робить структуру води виключно мінливою. Так, для легкої води не вдається виділити більш-менш стабільні за розмірами кластери. Багатократні вимірювання одного і того ж зразка легкої води показують різний характер розподілу кластерів за об'ємом (рис. 4.15).

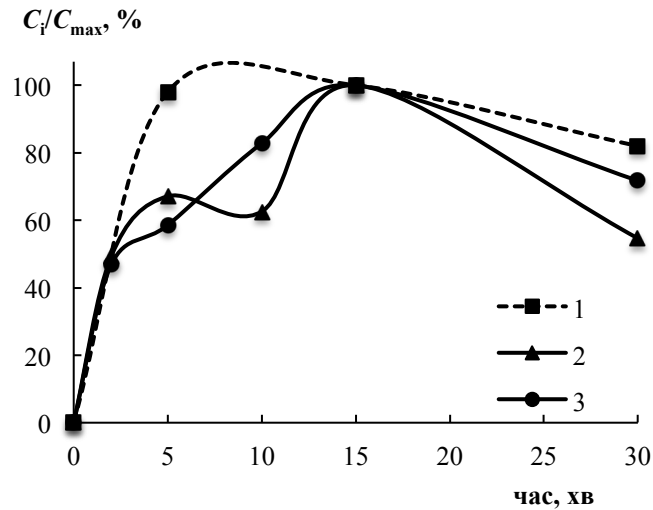


Рис 4.14. Залежність відносної нормованої концентрації H_2O_2 , утвореного при ВУФ-фотолізі зразків води з різним вмістом дейтерію від тривалості опромінення. Вміст дейтерію по D_2O , %: 0,0145 (1), 3,999 (2), $0,108 \cdot 10^{-3}$ (3).

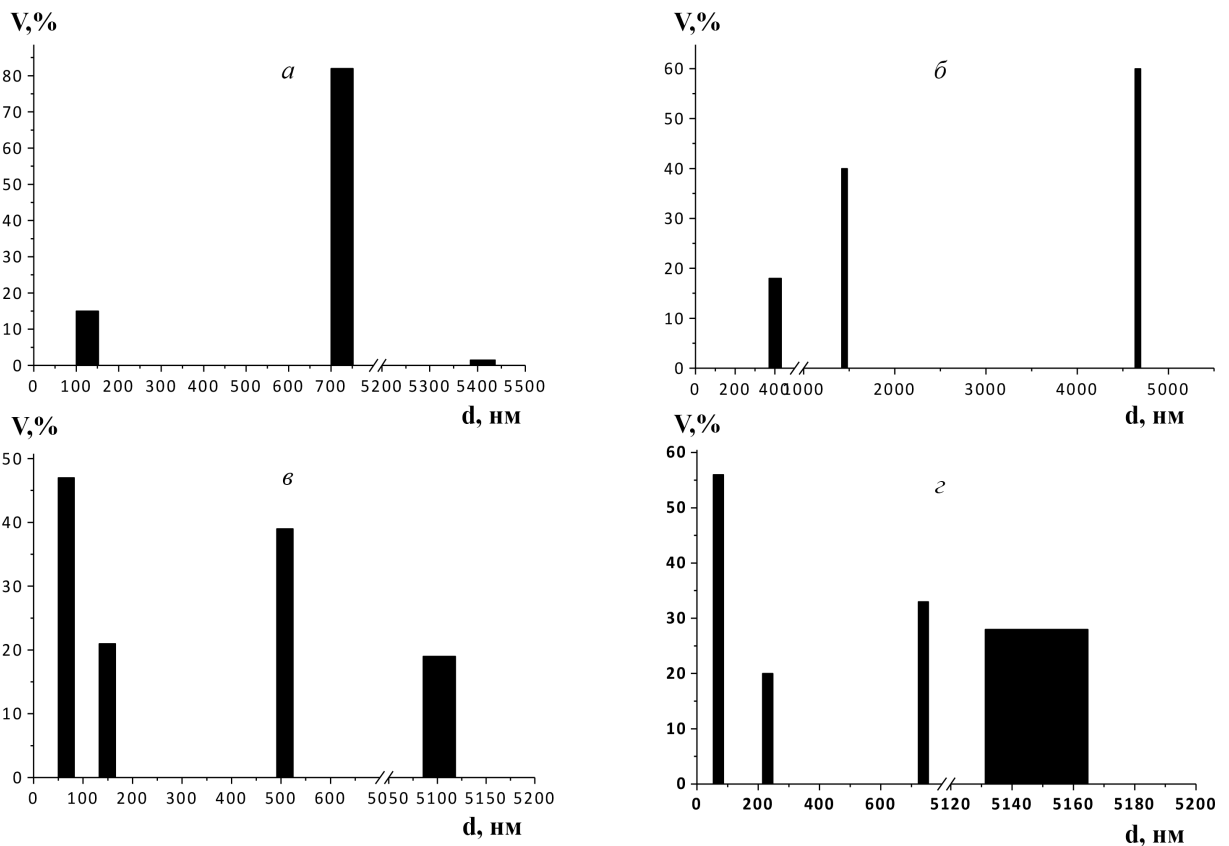


Рис 4.15. Гістограми розподілу розмірів кластерів за об'ємом у легкій воді, а – б – вимірювання одного і того ж зразка легкої води. Кількість повторних вимірювань одного зразка води $N = 5$.

Таким чином, отримані дані дозволили експериментально підтвердити існування структуризації води та її мінливість під дією досліджених факторів. Крім того, встановлено, що ізотопний склад та наявність домішок у водних розчинах значно впливають на структуру води, і, таким чином, опосередковано на вихід пероксиду водню при ВУФ-опроміненні, що може бути використано при фотодеструкції органічних речовин.

4.4. Дослідження фотолізу води в присутності неорганічних солей під впливом ВУФ-випромінювання

Вода є динамічно нестійкою системою і легко реагує на будь-які впливи. Тому внесення навіть гранично малої кількості іншої речовини може суттєво впливати на структуру води, а заодно і на протікання фотохімічних процесів у природних водах. Тому важливо дослідити вплив неорганічних солей на фотоліз води, зокрема макрокомпонентів природних водних систем.

Внесення сторонніх йонів призводить до поступового зникнення структури води, як чистого розчинника. При цьому структура і властивості утвореного водного розчину будуть залежати, з одного боку, від взаємодії йонів з молекулами води, а з іншого – від взаємодії молекул води одна з одною. Істотний вплив на структуру утворених розчинів мають індивідуальні властивості йонів [217, 218].

Так, у випадку внесення до розчину йонів з великою густиною заряду, наприклад Li^+ і F^- , відбувається ефективне зв'язування йонами сусідніх молекул води, що призводить до зменшення їх рухливості у порівнянні із чистою водою. Такий ефект називається позитивною гідратацією. При внесенні до розчину йонів великого розміру з малою густиною зарядів, наприклад, йонів Cs^+ , K^+ , Br^- , I^- , молекули води поблизу йона стають більш рухливими, ніж у чистій воді. Це явище називається негативною гідратацією. Позитивна гідратація буде сприяти посиленню структурованості води, а негативна – її зменшенню. Таким чином, внесені йони можуть викликати як упорядкування структури води, так і зворотній ефект [217, 219].

На прикладі фторидів натрію та калію було досліджено вплив типу гідратації йонів на структуру і властивості водних розчинів. Вибір фторидів обумовлений їх стійкістю відносно окисно-відновних реакцій, що мінімізує вплив побічних факторів. З цією метою було проведено визначення рН та окисно-відновного потенціалу розчинів фторидів калію і натрію у інтервалі концентрацій 0 – 150 мкМ. За допомогою МДС було проведено визначення розмірів кластерів у досліджуваних розчинах. ВУФ-опромінення досліджуваних зразків проведено лампою ДРБ-20. Після опромінення у досліджуваних розчинах визначали концентрацію утвореного пероксиду водню за фотометричною методикою.

Показано, що рН та окисно-відновний потенціал розчинів фторидів натрію та калію в досліджуваному діапазоні залежить від їх концентрації (рис. 4.16). Відмічені залежності мають стрибкоподібний характер, що може вказувати на структурні зміни у водних розчинах. При цьому екстремальні концентрації солей не залежать від природи катіона і спостерігаються при $\sim 10 - 20$ та ~ 75 мкМ. Для низьких концентрацій (< 5 мкМ) характер змін рН та окисно-відновного потенціалу води відрізняється. Так, у вказаному концентраційному діапазоні ОВП для KF зменшується, а для NaF збільшується при зростанні рН (у випадку KF Δ рН становить 0,3, а для NaF – 0,05).

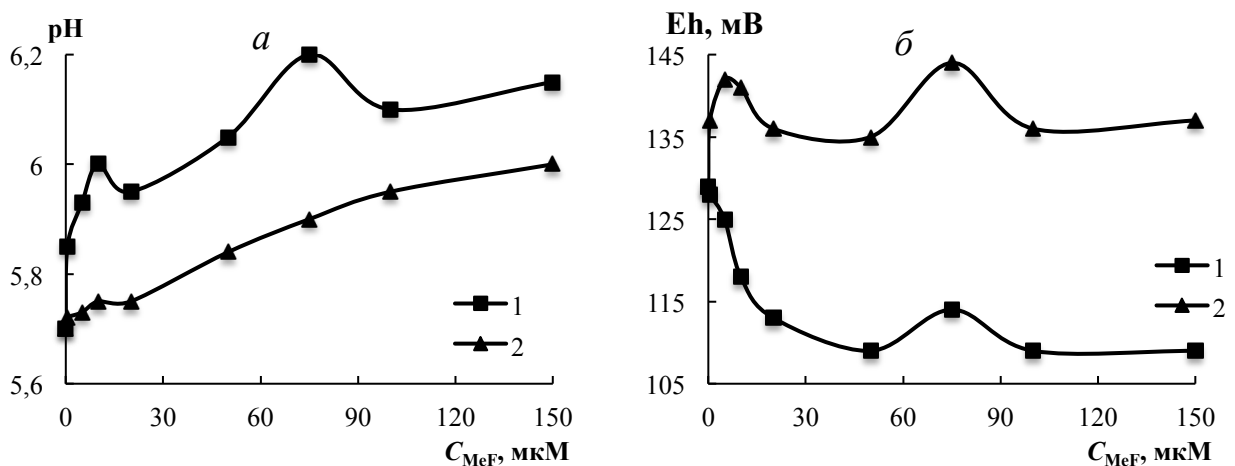


Рис. 4.16. Залежності величин рН (а) і окисно-відновного потенціалу (б) фторидів калію (1) і натрію (2) від їх концентрації. $T = (16 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

Різниця у впливі цих солей на структуру водного розчину також спостерігається при аналізі МДС (рис. 4.17 – 4.20). Так, на основі перерахунку протоколів вимірювань розподілу інтенсивності світлорозсіювання неоднорідностей водних розчинів по об'єму від їх розмірів, показано перерозподіл розмірів кластерів при добавках солей у порівнянні з дистильованою водою.

У випадку розчинів, що містять йон K^+ , для якого характерна негативна гідратація, спостерігається руйнування кластерів, характерних для дистильованої води. Причому показано, що навіть 5 мкМ KF суттєво впливають на структуру води (рис. 4.17). Йони відштовхують молекули води, що їх оточують, і обмін між сусідніми молекулами води відбувається з більшою частотою, ніж у чистій воді. Даний ефект сприяє взаємодії молекул води одна з одною, що призводить до укрупнення кластерів (збільшення кількості мікророзмірних кластерів від ~ 2 до $\sim 25\%$).

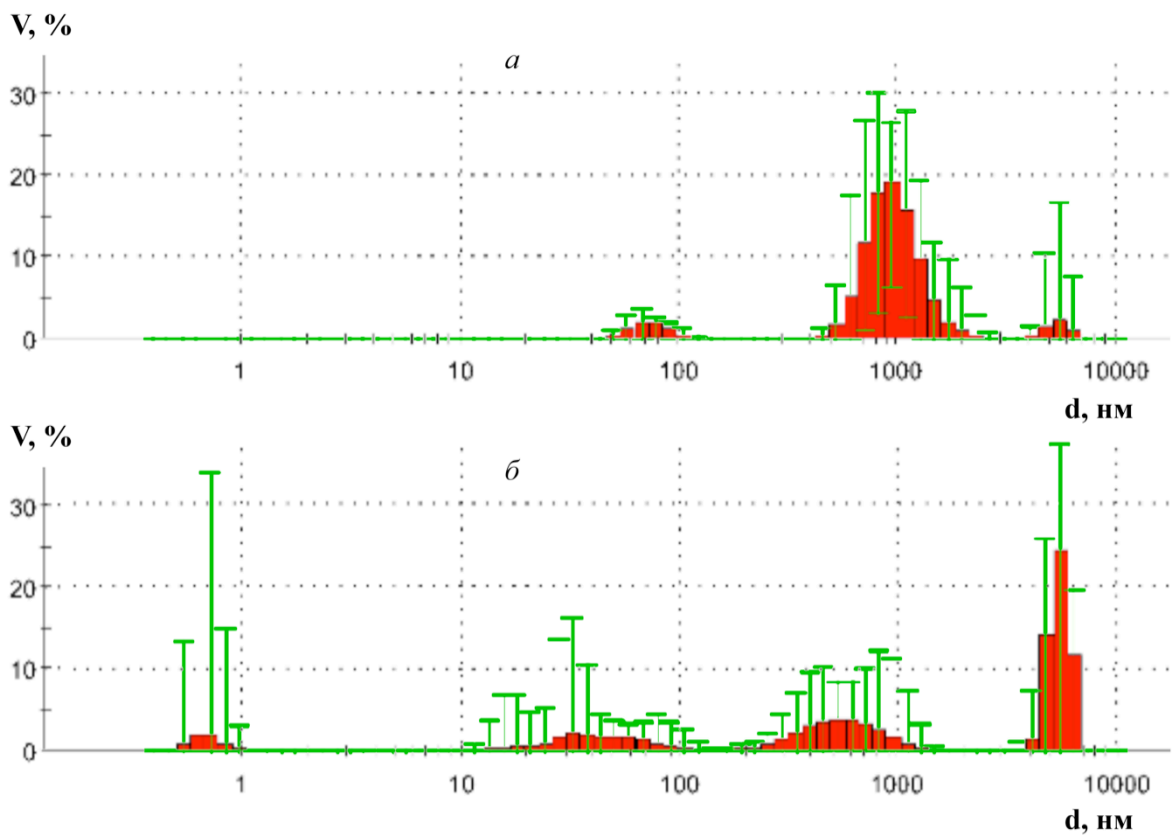


Рис. 4.17. Гістограми розподілу розмірів кластерів по об'єму в дистильованій воді (а) та у розчині 5 мкМ фториду калію (б) при зберіганні зразків на протязі 1 доби. Кількість повторних вимірювань одного зразка $N = 5$.

Паралельно проходить процес утворення гідратних оболонок, що супроводжується появою менших нанорозмірних структур (рис. 4.18). Причому з часом виразність цього процесу збільшується. Як видно, через 30 діб переважають структури із розміром $\sim 0,8 - 20$ нм.

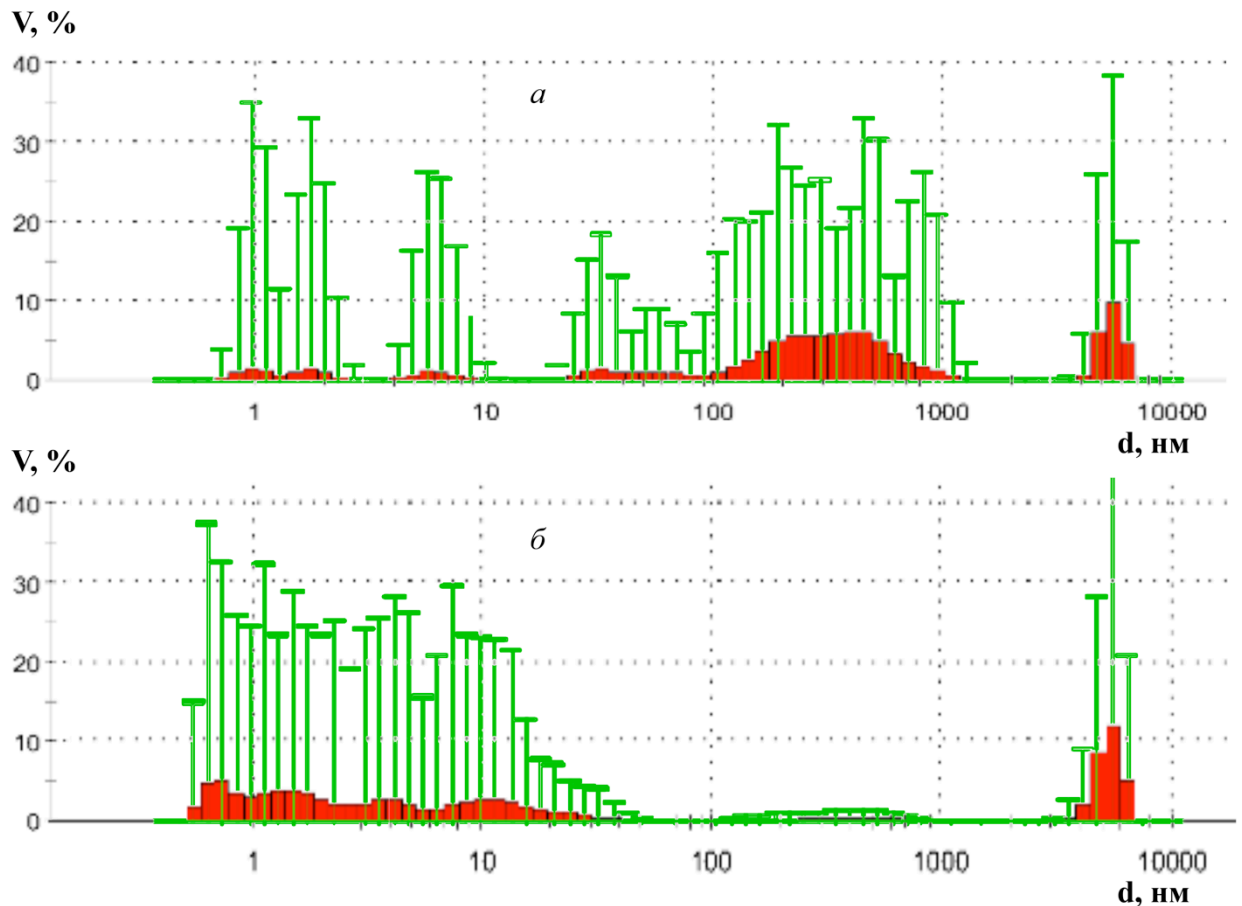


Рис. 4.18. Гістограми розподілу розмірів кластерів по об'єму у розчині 20 мкМ фториду калію, приготовленому на дистильованій воді при тривалості зберігання розчину: 1 доба (а), 30 діб (б). Кількість повторних вимірювань одного зразка $N = 5$.

У присутності 150 мкМ KF (рис. 4.19, а) розподіл розмірів кластерів подібний до випадку для 5 мкМ (рис. 4.17, а), тобто, спостерігається тенденція до повернення вихідної структури дистильованої води. Результати дослідження даного зразка розчину через 30 діб підтверджують дане припущення (рис. 4.19, б).

Аналогічний екстремальний характер змін характерний і для дзета-потенціалу. Зі збільшенням концентрації KF до 20 мкМ спостерігається ріст негативного заряду з ~ -12 до -18 , а для 150 мкМ KF $\zeta = -9,5$.

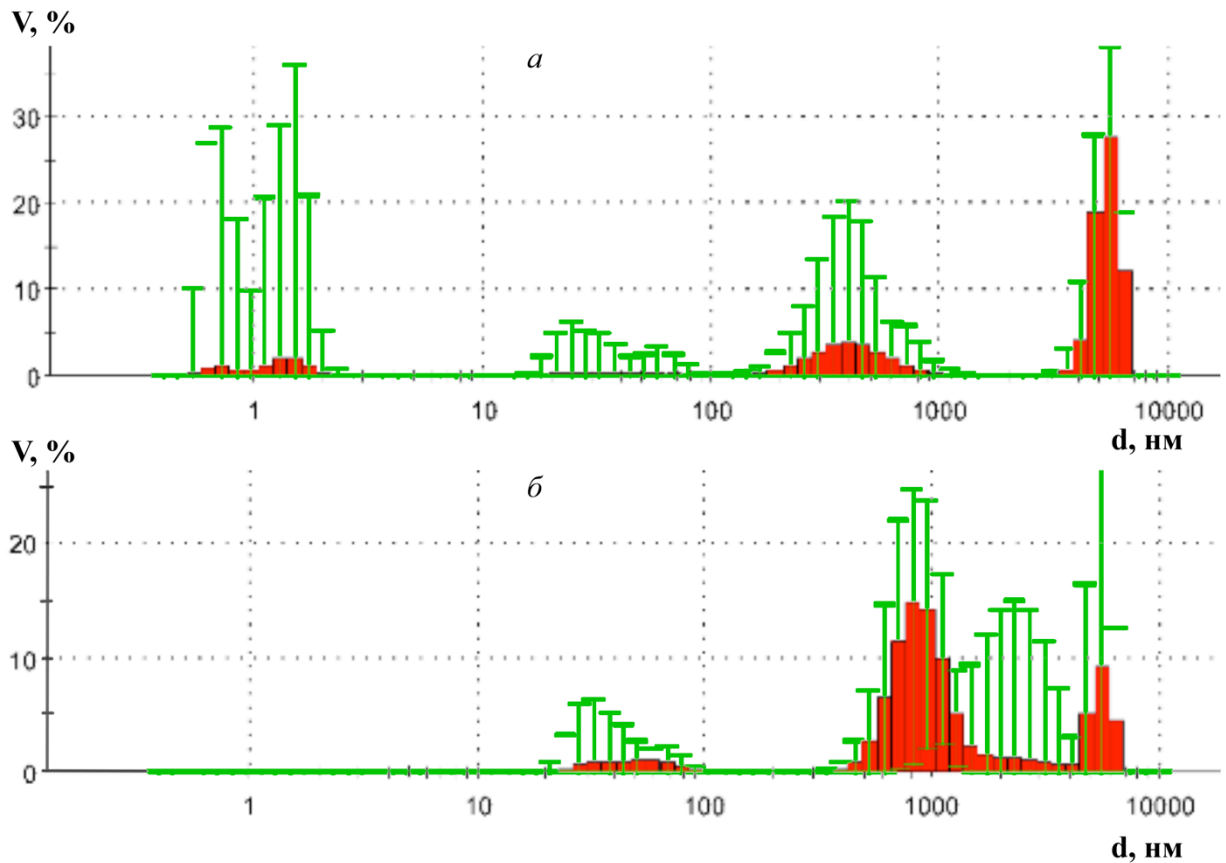


Рис. 4.19. Гістограми розподілу розмірів кластерів по об'єму у розчині 150 мкМ фториду калію, приготовленому на дистильованій воді при тривалості зберігання розчину: 1 доба (а), 30 діб (б). Кількість повторних вимірювань одного зразка $N = 5$.

Таким чином, найбільший вплив на структуру води здійснюють малі концентрації KF (до ~ 20 мкМ).

У випадку розчинів NaF (обом йонам властива позитивна гідратація) молекули води затримуються біля іонів, що призводить до упорядкування структури води (рис. 4.20).

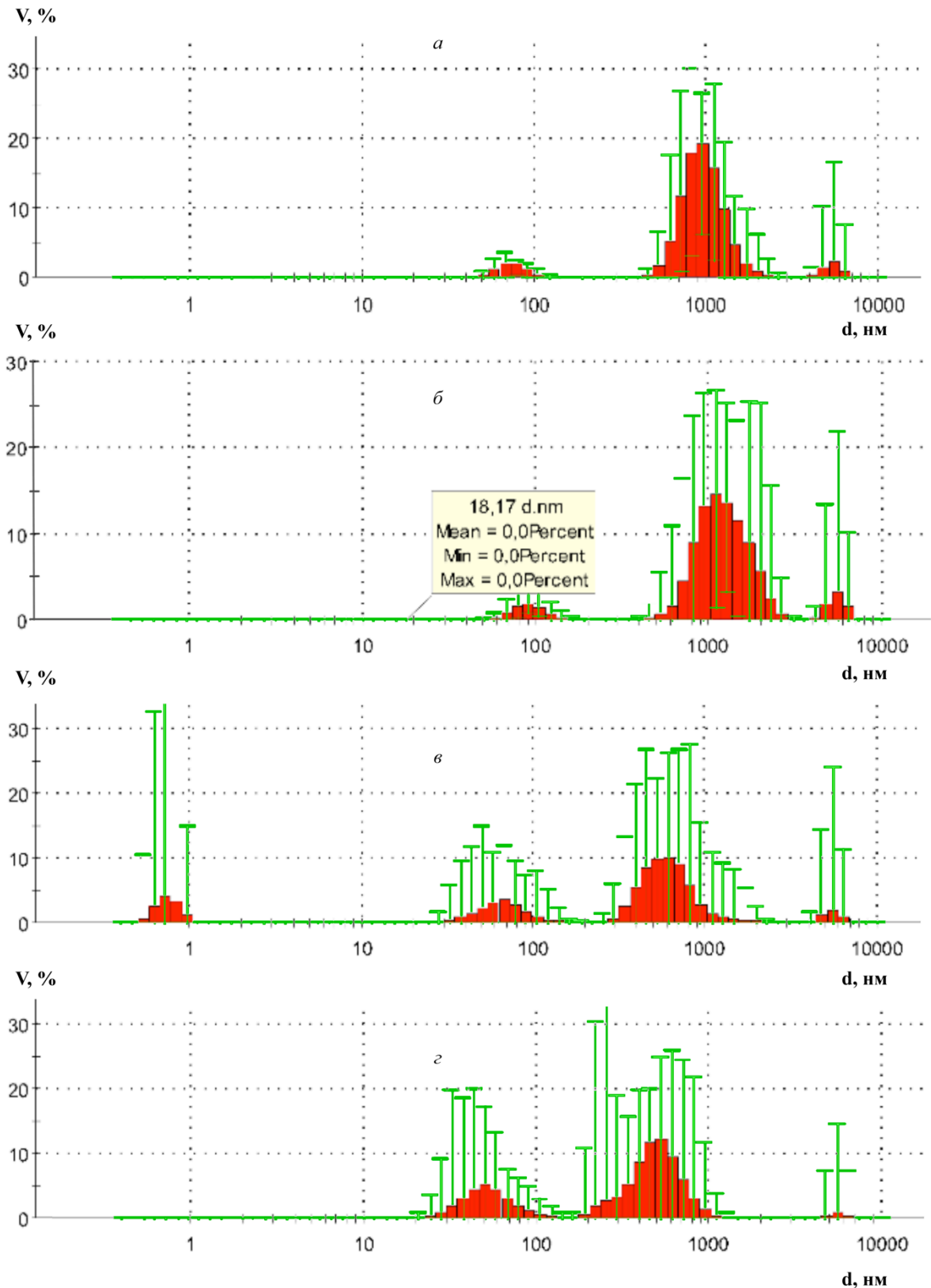


Рис. 4.20. Гістограми розподілу розмірів кластерів по об'єму в розчинах фториду натрію у дистильованій воді при зберіганні зразків на протязі 1 доби. C_{NaF_3} , мкМ: 0 (*a*), 5 (*б*), 20 (*в*), 150 (*з*). Кількість повторних вимірювань одного зразка $N=5$.

Відмінності у структурі водних розчинів KF та NaF також по-різному виявляють себе при ВУФ-опроміненні (рис. 4.21). При фотолізі розчинів KF зі збільшенням концентрації солі спостерігаються постійні зміни у характері кінетичної кривої утворення пероксиду водню (рис. 4.21, а). Навпаки, у випадку ВУФ-опромінення розчинів NaF характер кінетичної кривої залишається порівняно стабільним (рис. 4.21, б), що підтверджує дані, отримані при аналізі досліджуваних розчинів МДС.

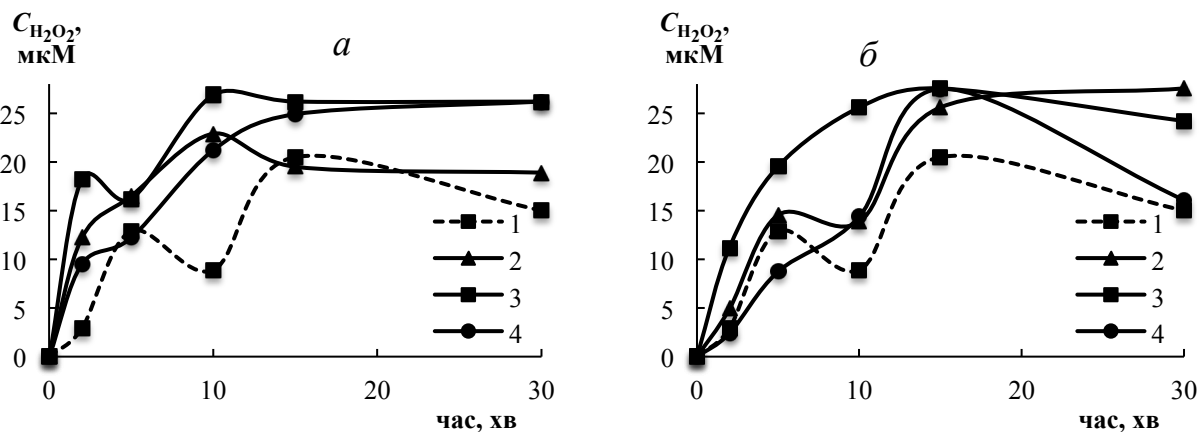


Рис. 4.21. Кінетичні криві утворення H_2O_2 при фотолізі дистильованої води (1) та розчинів фторидів калію (а) та натрію (б). C_{KF} , μM : 0,5 (2), 5 (3), 10 (4); C_{NaF} , μM : 0,56 (2), 5,6 (3), 11,2 (4); $T = (16 \pm 2) ^\circ C$.

Бікарбонат- та карбонат-йони, присутні у різних співвідношеннях практично у всіх природних водних системах, відіграють у них особливу роль, у тому числі приймають участь у процесах, пов'язаних з утворенням, трансформацією та накопиченням енергії у водних системах. У зв'язку з цим нами було досліджено їх вплив на структуру та фотоліз води на прикладі гідрокарбонатів калію та натрію. За допомогою МДС було проведено визначення розмірів кластерів у інтервалі концентрацій 0 – 150 μM та ВУФ-опромінення лампою ДРБ-20. Після опромінення визначали концентрацію утвореного пероксиду водню за фотометричною методикою.

Аналіз даних, отриманих МДС стосовно розподілу розмірів кластерів, показав результати, що корелюють із даними, отриманими для фторидів. Так, для KHSO_3 , аналогічно до KF (негативна гідратація), зі збільшенням концентрації солі у розчині спостерігається руйнування структури, яке проявляється у збільшенні кількості нанорозмірних кластерів (рис. 4.22).

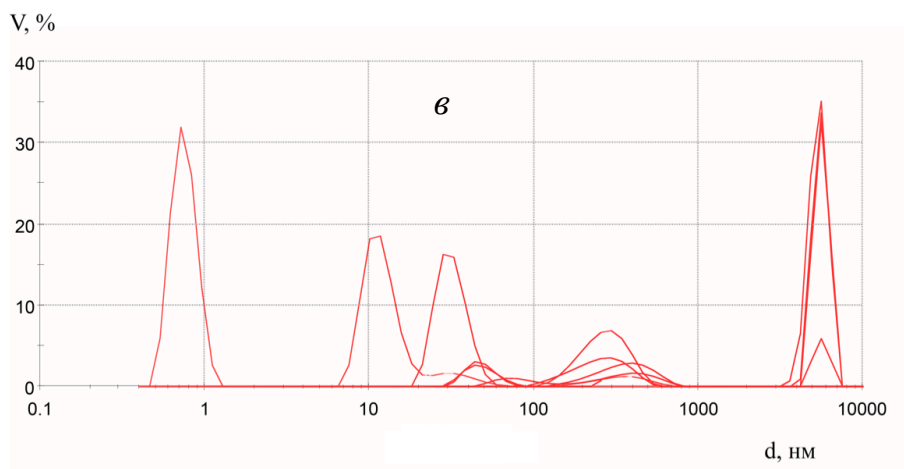
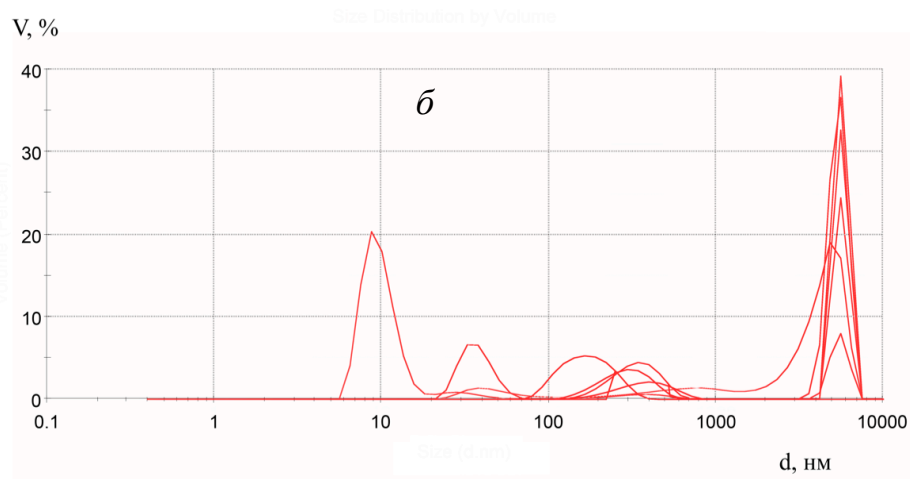
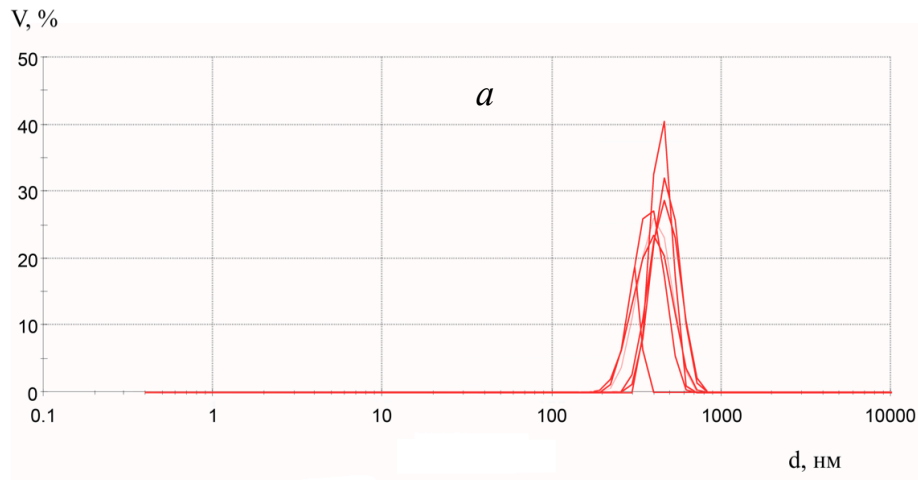


Рис. 4.22. Гістограми розподілу розмірів кластерів по об'єму в розчинах гідрокарбонату калію у дистильованій воді. C_{KHSO_3} , мкМ: 20 (а), 75 (б), 150 (в).

У випадку NaHCO_3 , аналогічно до NaF (позитивна гідратація), дані МДС зі збільшенням концентрації солі у розчині відображають процес поступового утворення стабільної структури з кластерами одного розміру (рис. 4.23), що характерно для водопровідної води.

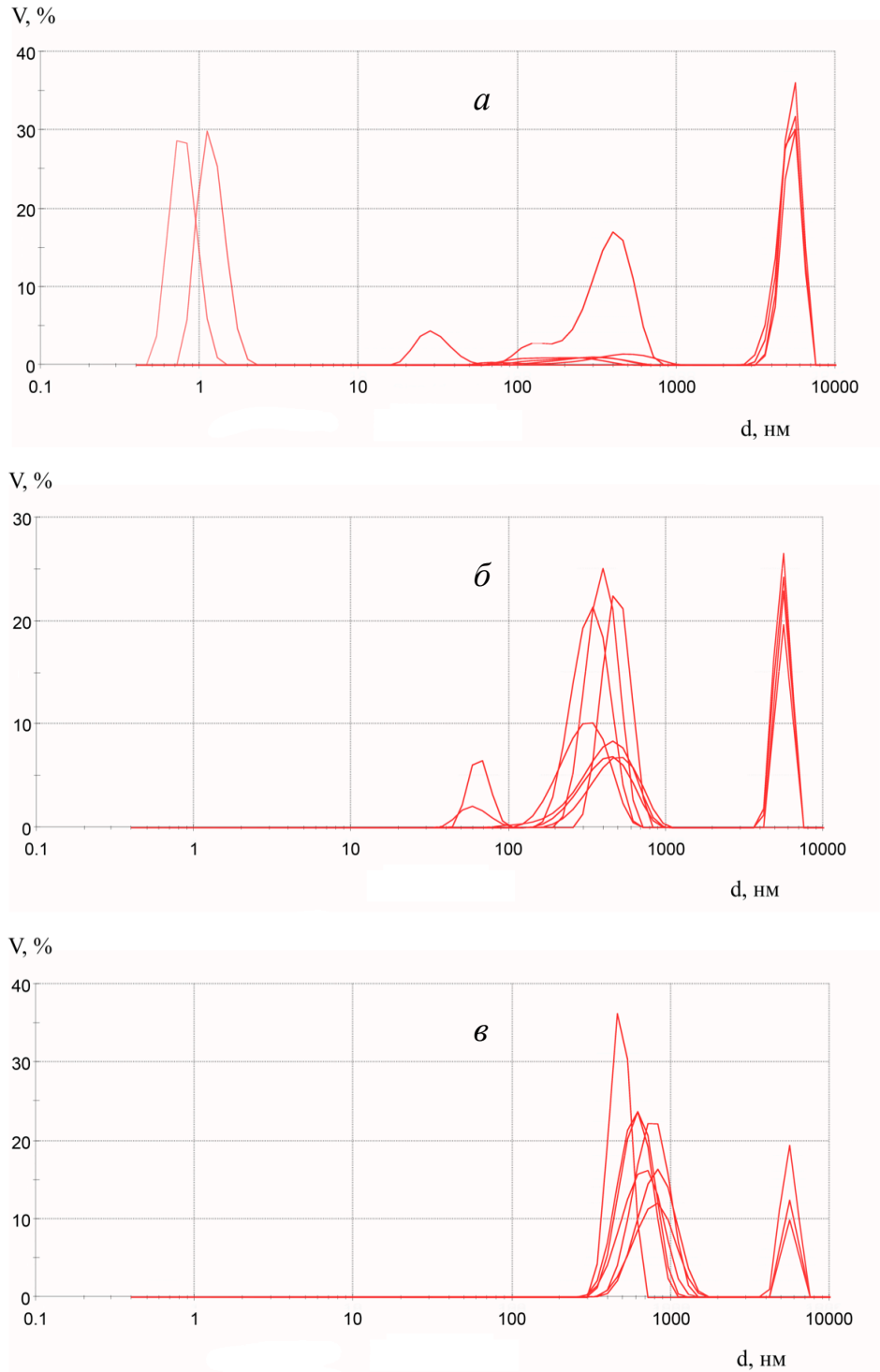


Рис. 4.23. Гістограми розподілу розмірів кластерів по об'єму в розчинах гідрокарбонату натрію у дистильованій воді. C_{NaHCO_3} , мкМ: 20 (*a*), 75 (*б*), 150 (*в*).

Дані, отримані МДС, пояснюють різний характер протікання фотолізу у водних розчинах даних солей. Для KHCO_3 зі збільшенням концентрації солі у розчині спостерігаються зміни характеру кінетичної кривої утворення пероксиду водню (рис. 4.24, а). Для NaHCO_3 , навпаки, – її характер залишається відносно стабільним (рис. 4.24, б).

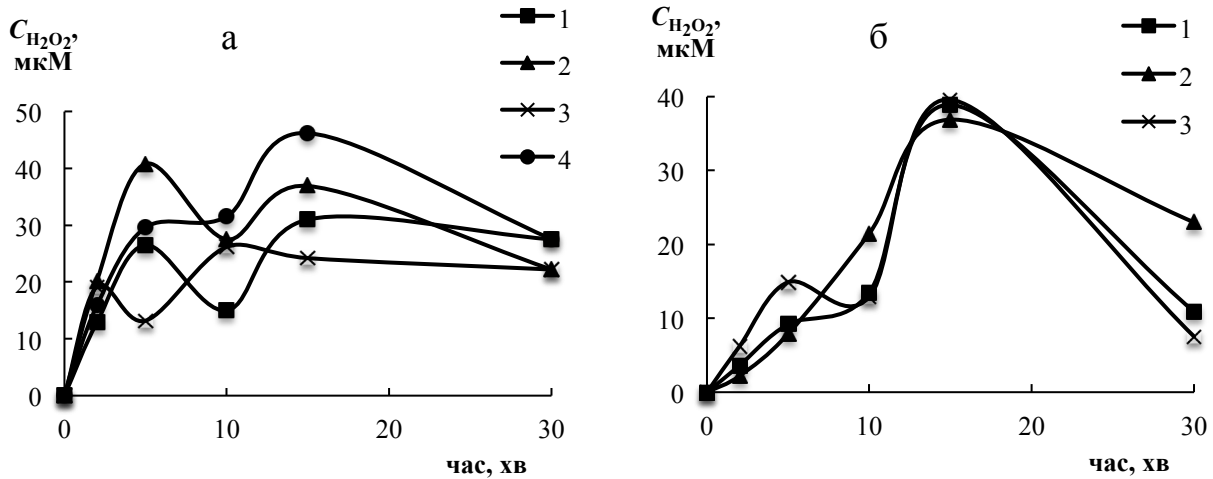


Рис. 4.24. Кінетичні криві утворення H_2O_2 при ВУФ-опроміненні розчинів KHCO_3 (а) та NaHCO_3 (б) у дистильованій воді. C_{KHCO_3} , мкМ: 4,9 (1), 7,35 (2), 9,8 (3), 24,5 (4); C_{NaHCO_3} , мкМ: 5,36 (1), 308 (2), 941 (3); $T = (16 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Для KHCO_3 та NaHCO_3 спостерігається значне збільшення максимального виходу пероксиду водню порівняно з дистильованою водою та розчинами фторидів (рис. 4.21). Це можна пояснити утворенням пероксидних сполук, які і визначаються даною методикою як H_2O_2 . Так при реакції карбонат-йону з пероксидом водню утворюється пероксимонкарбонат (HOOCO_2^-) [220]. При його розкладі виникає ряд активних форм кисню: $\text{CO}_3^{\cdot-}$, , $\text{O}_2^{\cdot-}/\text{HO}_2^{\cdot}$ та синглетний кисень ($^1\text{O}_2$) [221]. Крім того, у водних розчинах HCO_3^- та CO_3^{2-} легко окиснюються гідроксил-радикалом HO^{\cdot} до карбонат-аніон радикалу ($\text{CO}_3^{\cdot-}$). Утворені карбонатні радикали приймають участь у циклічних і ланцюгових процесах, вступаючи у нові реакції. При взаємодії карбонатних радикалів з супероксидним радикалом карбонати регенеруються [222]. У ході цих реакцій

знову ж таки утворюються продукти в електронно-збудженому стані, зокрема синглетний кисень. Тобто, при збудженні ультрафіолетом у водних розчинах бікарбонатів протікають циклічні процеси, що призводить до збільшення інтенсивності окисно-відновних, зокрема вільнорадикальних, реакцій, що протікають у системі. Таким чином, присутність гідрокарбонат-йонів у системі при ВУФ-фотолізі буде сприяти деструкції органічних речовин.

Ще одним із важливих макрокомпонентів природних вод є хлорид-йон Cl^- , що зумовлює інтерес до виявлення його впливу на фотоліз води. З цією метою було проведено ВУФ-опромінення розчинів хлориду калію в інтервалі концентрацій 0 – 50 мг/дм^3 лампою ДРБ-20. Після опромінення у досліджуваних розчинах визначали концентрацію утвореного пероксиду водню за фотометричною методикою. Встановлено, що зі збільшенням концентрації іонів Cl^- у розчині вихід пероксиду водню зменшується (рис. 4.25).

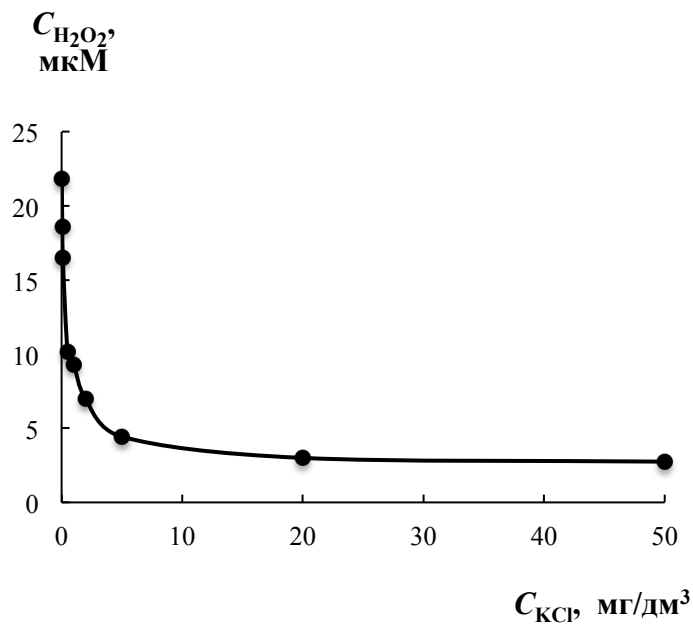
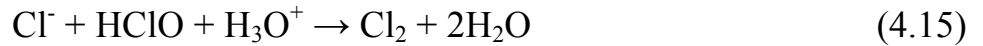


Рис. 4.25. Залежність виходу пероксиду водню у розчинах хлориду калію у високоомній воді після 15 хв ВУФ-опромінення. $T = (16 \pm 2) \text{ } ^\circ\text{C}$.

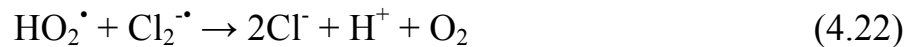
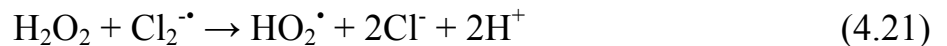
Пероксид водню може витрачатися у реакціях з йонами Cl^- [223] з утворенням хлорвмісних окисників:



або виступати у ролі відновника:



Крім того, зменшення концентрації пероксиду водню може бути обумовлене цілим рядом реакцій, які можливі за даних умов:



При цьому у всіх випадках спостерігається зменшення концентрації H_2O_2 . Цим можна пояснити зменшення виходу пероксиду водню у водопровідній воді порівняно із чистою високоомною (рис. 4.5, крива 3).

Таким чином показано, що неорганічні домішки здійснюють істотний вплив на протікання фотолізу води під дією ВУФ. Вплив домішок органічної природи буде розглянуто у наступному підрозділі.

4.5. Дослідження фотолізу гумусовмісних водних розчинів під впливом ВУФ-випромінювання

Вплив домішок органічної природи на фотоліз води досліджено на прикладі гумінових- та фульвокислот, які є найбільш розповсюдженими природними органічними сполуками. Фотохімічні властивості ГФК вивчені мало, хоча і відомо, що вони характеризуються інтенсивним поглинанням сонячного випромінювання з довжинами хвиль від 220 до 750 нм [156, 224]. Збудження ГК, як головного

поглинача світла в природних водах, у багатьох випадках ініціює утворення активних форм, таких як гідроксильні радикали, атомарний кисень, пероксидні радикали і збуджені триплетні стани ГФК. Вони, як відомо [7, 224 – 231], відіграють значну роль у деструкції органічних речовин. Таким чином, ГФК, завдяки своїй складній хімічній структурі, можуть виступати у якості сенсibilізатора деструкції органічних речовин [10]. Проте у ряді випадків [155] вони зменшують ефективність цього процесу. Механізм цієї двоякої дії ГФК невідомий. Тому дослідження впливу УФ-випромінювання на водні розчини ГФК становить практичний інтерес, оскільки дозволить отримати нові дані щодо протікання фотохімічних процесів у природних водах, у тому числі деструкції органічних екотоксикантів.

З цією метою було проведено ВУФ-опромінення лампою ДРБ-20 розчинів гумусових кислот у діапазонах концентрацій 1 – 50 та 10 – 100 мг/дм³ для ГК та ФК, відповідно. До та після опромінення у досліджуваних розчинах визначали концентрацію утвореного пероксиду водню за фотометричною методикою.

Встановлено, що вихід пероксиду водню при фотолізі гумусовмісних вод залежить від концентрації ГФК у розчині. При цьому ГК, у залежності від їх концентрації в розчині, здійснюють різний вплив на фотоліз води (рис. 4.26, а). При їх малій концентрації (2 мг/дм³) спостерігається незначне збільшення та зсув максимуму виходу пероксиду водню вліво у порівнянні з чистою високоомною водою (рис. 4.26, криві 1, 2). При збільшенні концентрації ГК до 5 мг/дм³ (крива 3) при 5 хв опромінення спостерігається різкий стрибок концентрації пероксиду водню (більше, ніж у 2 рази). Однак, подальше збільшення концентрації ГК до 10 мг/дм³ (крива 4) призводить до зменшення виходу пероксиду водню (крива 5). Дослідження впливу фульвокислот на утворення H₂O₂ у процесі фотолізу води (рис. 4.26, б) показують, що характер впливу при їх концентраціях більше 10 мг/дм³ аналогічний для випадку ГК (рис. 4.26, а).

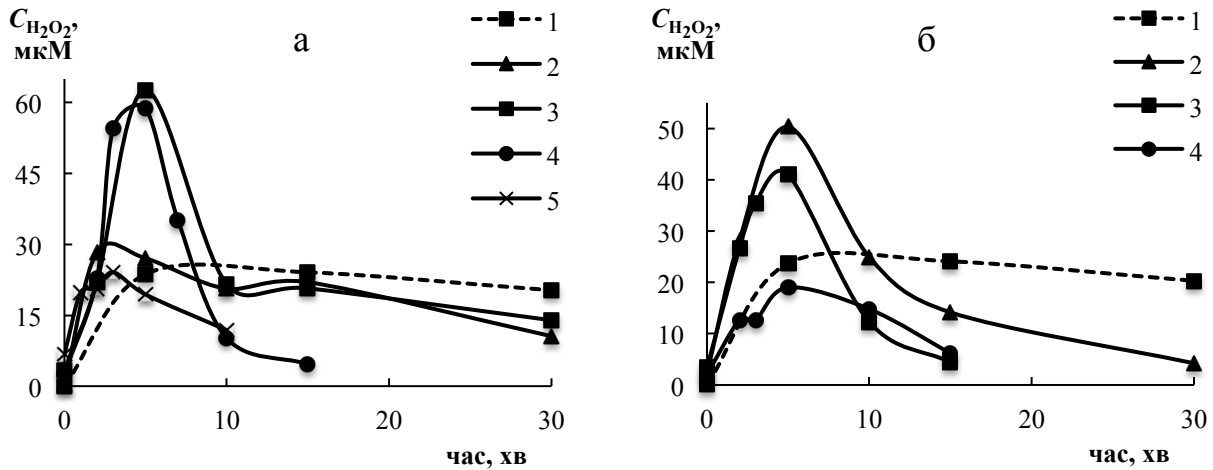


Рис. 4.26. Залежність концентрації пероксиду водню від тривалості ВУФ-опромінення розчинів ГК (а) та ФК (б) у високоомній воді. $C_{ГК}$, мг/дм³: 0 (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4), 50 (5), $C_{ФК}$, мг/дм³: 0 (1), 9,6 (2), 20 (3), 49,6 (4). рН₀ 6,0.

Таким чином, отримані залежності виходу пероксиду водню, який є продуктом рекомбінації гідроксильних радикалів, демонструють, що гумусові кислоти, як фульво-, так і гумінові, в залежності від їх концентрації у розчині, можуть виступати як у якості прекурсорів, так і поглиначів $\cdot\text{OH}$. Це в свою чергу може призводити як до прискорення, так і до зменшення швидкості деструкції органічних екотоксикантів в опромінюваних водних розчинах. Крім того, ГК, будучи забарвленими колоїдними сполуками, при підвищенні їх концентрації у розчині можуть суттєво впливати на інтенсивність світлопоглинання, що відбивається на фотохімічних процесах за їх участю.

Крива 2, рис. 4.27 більш наочно демонструє залежність кількості пероксиду водню, що виділився при фотолізі розчинів ГК у високоомній воді від концентрації ГК. Пероксид водню в досліджуваних розчинах був виявлений і без застосування УФ-опромінення (рис. 4.27, крива 1). Знайдені концентрації H_2O_2 були на порядок нижчими, ніж у випадку застосування УФ-опромінення. При цьому характер впливу ГК на утворення H_2O_2 при їх концентрації до 10 мг/дм³ практично аналогічний для випадку з використанням УФ-опромінення (криві, 1, 2).

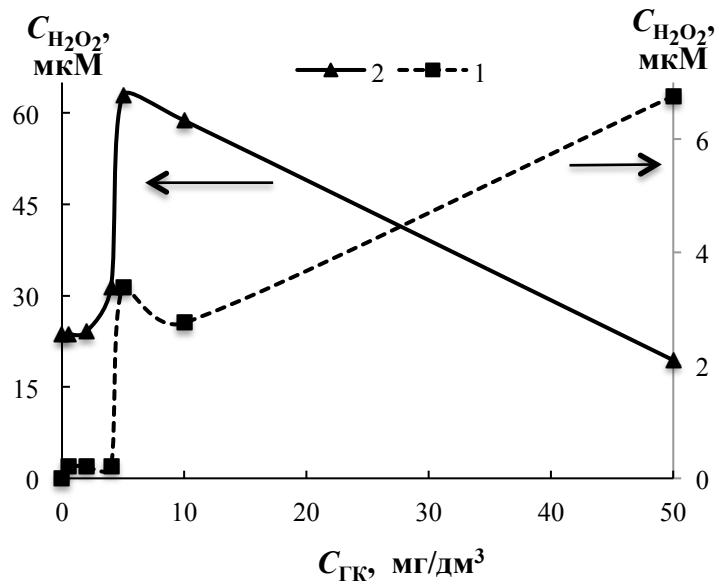


Рис. 4.27. Залежність концентрації пероксиду водню у розчинах ГК у високоомній воді, що утворився за відсутності (1) і в разі застосування УФ-опромінення (2), від концентрації ГК в розчині. pH_0 6,0.

Подальше збільшення концентрації ГК призводить, навпаки, до зростання концентрації H_2O_2 (крива 1) без опромінення, і до зниження (крива 2) при УФ-опроміненні. Концентрація ГК 5 mg/dm^3 визначається як критична в обох випадках і добре корелює з концентрацією, при якій спостерігаються різкі зміни інших фізико-хімічних властивостей ГК, розглянутих у підрозд. 3.6. Таким чином, ГК, залежно від свого стану у водному розчині (окремі молекули та асоціати), можуть здійснювати різний вплив на фотоліз води. Найбільш відчутний вплив на вихід пероксиду водню здійснюють ГК, що знаходяться у перехідному стані (5 – 10) mg/dm^3 (рис. 4.26).

Таким чином, присутність певної концентрації ГФК у водних розчинах обумовлює збільшення виходу пероксиду водню при ВУФ-опроміненні і, відповідно, має сприяти фотодеструкції фенолу, що буде досліджено у наступному підрозділі.

4.6. Дослідження фотодеструкції фенолу у гумусовмісних водних розчинах під впливом УФ-випромінювання

З метою дослідження впливу ГК на процес фотодеструкції готували концентраційні серії розчинів фенолу (0,1 та 1,0 мг/дм³) при постійній концентрації ГК (5,0 мг/дм³), та проводили їх УФ-опромінення лампами ДБ-8 та ДРБ-20. Обрана концентрація $C_{ГК} = 5$ мг/дм³ є критичною концентрацією структурних перетворень ГК. При даній концентрації також спостерігається максимальне зв'язування фенолу ГК. Процес деструкції фенолу оцінювали за його залишковою концентрацією у розчині, яку визначали за флуориметричною методикою.

Встановлено, що в присутності ГК ступінь деструкції фенолу з використанням лампи ДБ-8 для його меншої концентрації (0,1 мг/дм³) зростає на $\sim (10 - 20) \%$. Разом з тим ступінь деструкції фенолу у розчині з його концентрацією 1 мг/дм³ у присутності ГК зменшується на $\sim 10 \%$ (рис. 4.28).

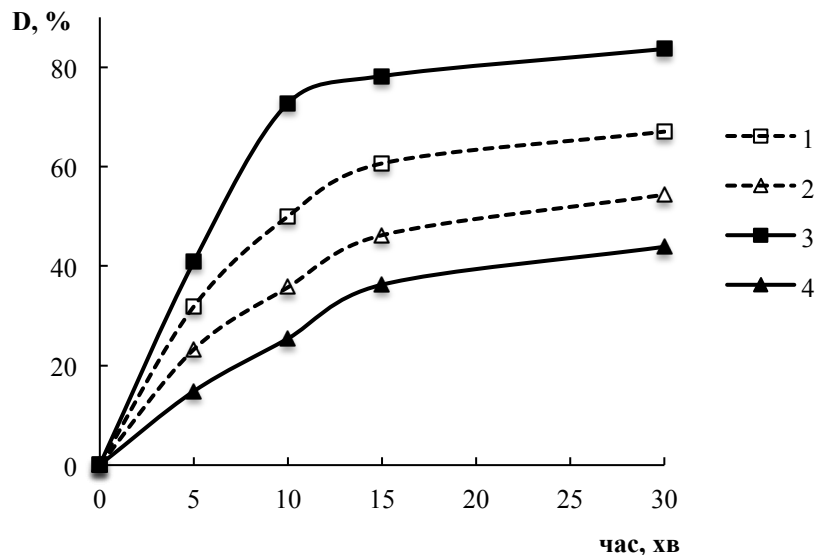


Рис. 4.28. Вплив тривалості опромінювання з використанням лампи ДБ-8 та концентрації ГК на ступінь деструкції фенолу у розчині. $C_{\text{фенол}}$, мг/дм³: 0,1(1,3), 1 (2, 4); $C_{\text{ГК}}$, мг/дм³: 0 (1, 2); 5 (3, 4). рН₀ 5,5

У підрозділі 4.1 було показано, що за відсутності ГК (пряма фотодеструкція фенолу) при однаковій тривалості опромінення лампою ДБ-8 ступінь деструкції фенолу зменшується з ростом його концентрації у розчині. У випадку прямої фотодеструкції фенолу УФ-випромінюванням відбувається відрив електрона від фенолят-йона з утворенням феноксильного радикала і гідратованого електрона [232, 233]. У насиченому киснем розчині ці електрони перетворюються в гідроксильні радикали [234]. Швидкість даного процесу залежить від вмісту кисню у розчині [235, 236]. Утворені таким чином активні форми кисню не можуть реагувати тільки з фенолом, а витрачаються і в інших процесах. ГК, які є поліфенольними сполуками з безліччю карбоксильних, вуглеводневих та пептидних фрагментів, можуть виступати в якості поглиначів $\cdot\text{OH}$ та конкурувати з фенолом у реакціях з активними формами. В результаті цього швидкість деструкції 1 мг/дм^3 фенолу за присутності 5 мг/дм^3 ГК знижується (рис. 4.28, крива 4).

При цьому встановлено, що при опроміненні досліджуваних розчинів лампою ДРБ-20 присутність ГК практично не впливає на ступінь деструкції фенолу (табл. 4.1).

Таблиця 4.1.

Вплив тривалості опромінення лампою ДРБ-20 та концентрації ГК на ступінь деструкції фенолу у розчині

$C_{\text{фенол}}$ мг/дм ³	$C_{\text{ГК}}$ мг/дм ³	Ступінь деструкції фенолу (%) за тривалості опромінення лампою ДРБ-20, хв				
		2	5	10	15	30
0,1	0	97	99	100	100	100
	5	97	99	100	100	100
1	0	59	89	96	98	98
	5	79	100	100	100	100
10	0	50	77	92	99	100
	5	65	89	99	100	100

Таким чином, ВУФ-обробка лампою ДРБ-20 вже після 10 хв опромінення забезпечує ступінь деструкції фенолу на рівні $\sim (92 - 100) \%$ у тому числі у гумусовмісних водних розчинах. Така ефективність деструкції фенолу досягається за рахунок утворення активних форм кисню.

Висновки до розділу 4

Встановлено, що ефективність деструкції фенолу УФ-випромінюванням залежить від кількості утворених при фотолізі води активних форм кисню, що, в свою чергу, залежить від способу її попередньої обробки (дистиляція або зворотній осмос та іонний обмін, вплив магнітного поля), рН, а також вмісту домішок як неорганічної, так і органічної природи.

Отримані температурні залежності утворення H_2O_2 та зміни ряду фізико-хімічних властивостей води при її фотолізі мають ступінчастий характер, що вказує на структурні перетворення в даній системі. У зв'язку з цим запропоновано використання фотолізу води в якості інструменту дослідження її структури.

Показана принципова можливість використання методу динамічного світлорозсіювання для дослідження процесів асоціації молекул води. Даним методом для різних типів вод (деіонізованої, дистильованої, водопровідної та вод з різним ізотопним складом) вдалося спостерігати утворення досить стабільних малих кластерів води, про існування яких раніше судили головним чином на підставі результатів розрахункових методів. При цьому встановлено, що ізотопний склад та наявність домішок у водних розчинах здійснюють значний вплив на розмір кластерів і, таким чином, на асоціацію молекул води. Показано, що отримані результати добре корелюють з відповідними дослідженнями фотолізу води.

Отримані дані дозволили експериментально підтвердити існування структуризації води та її мінливість під дією досліджених факторів, які впливають на структуру води, і, відповідно, опосередковано на вихід пероксиду водню при

ВУФ-опроміненні розчинів, що повинно враховуватися при фотодеструкції органічних речовин.

Проведені дослідження фотодеструкції фенолу у гумусовмісних водних розчинах показали, що ГФК можуть виступати як у якості фотосенсибілізатора, так і інгібітора процесу деструкції фенолу. Причиною цього є складність будови молекул ГФК, завдяки якій вони можуть виступати як донором активних форм кисню, зокрема гідроксильного радикалу, так і їх акцептором. При цьому вплив ГФК більш суттєвий при опроміненні розчинів світлом з $\lambda = 254$ нм, у той час як при опроміненні світлом з $\lambda = 185$ нм ГФК практично не впливають на процес фотодеструкції фенолу у дослідженому концентраційному діапазоні.

РОЗДІЛ 5. ЗАСТОСУВАННЯ ВУФ-ВИПРОМІНЮВАННЯ ДЛЯ ФОТОДЕСТРУКЦІЇ ФЕНОЛУ

Проблема повного очищення стічних та природних вод від фенолів є важливим і одночасно складним екологічним завданням. Існуючі методи очищення водних середовищ від фенолу (адсорбція, екстракція, окиснення і т.д.) вимагають істотних капітальних затрат, витрат енергії та реагентів. Тому сьогодні все більшого поширення набувають нові окисні технології, які базуються на використанні у якості окисників вільних радикалів, утворених при ультрафіолетовому опроміненні водних розчинів. При цьому особливий інтерес викликає використання випромінювання в діапазоні 100 – 200 нм, що відносять до вакуумного ультрафіолетового (ВУФ). У зазначеному діапазоні довжин хвиль коефіцієнт поглинання дистильованої води досить високий ($10^3 - 10^4 \text{ см}^{-1}$) [102], що призводить до ефективного розкладу молекул води, забезпечуючи утворення ряду активних форм, таких як гідроксильний радикал ($\cdot\text{OH}$), водневий радикал ($\cdot\text{H}$), гідратований електрон (e_{aq}^-), супероксид радикал ($\text{O}_2^{\cdot-}$), пероксидний радикал (HO_2^{\cdot}), які підсилюють розклад органічних сполук та, таким чином, знімають необхідність використання додаткових реагентів-окисників (H_2O_2 -УФ; O_3 -УФ; H_2O_2 - O_3 -УФ), що у свою чергу обумовлює перспективність H_2O -ВУФ процесів.

У розд. 4 показано принципову можливість застосування ВУФ-випромінювання для фотодеструкції фенолу. При цьому важливим завданням є визначення механізму та пошук оптимальних параметрів процесу очищення стічних вод від фенольних сполук, чому і присвячений даний розділ. Визначення параметрів такого процесу при використанні ВУФ-випромінювання та побудова моделей, які адекватно описують вплив фізико-хімічних факторів на рівень зменшення вмісту органічного забруднювача у воді, дозволить знизити техногенне навантаження на поверхневі води, а також може стати основою створення природо-захисної технології.

5.1 Дослідження ВУФ-деструкції фенолу

Для дослідження ефективності деструкції фенолу ВУФ-випромінюванням використано кварцову аргонно-ртутну лампу низького тиску ДРБ-20 у дуже малому шарі рідини. Дослідження проводили на модельних розчинах та водопровідній воді з вихідним вмістом фенолу $0,0005 - 10 \text{ мг/дм}^3$. Процес деструкції фенолу оцінювали за його залишковою концентрацією у розчині та вмістом загального органічного вуглецю ($C_{\text{орг}}$).

Встановлено, що ВУФ-опромінення забезпечує зниження концентрації 10 мг/дм^3 фенолу в дистильованій воді практично до нульової за 15 хв (рис. 5.1, крива 1).

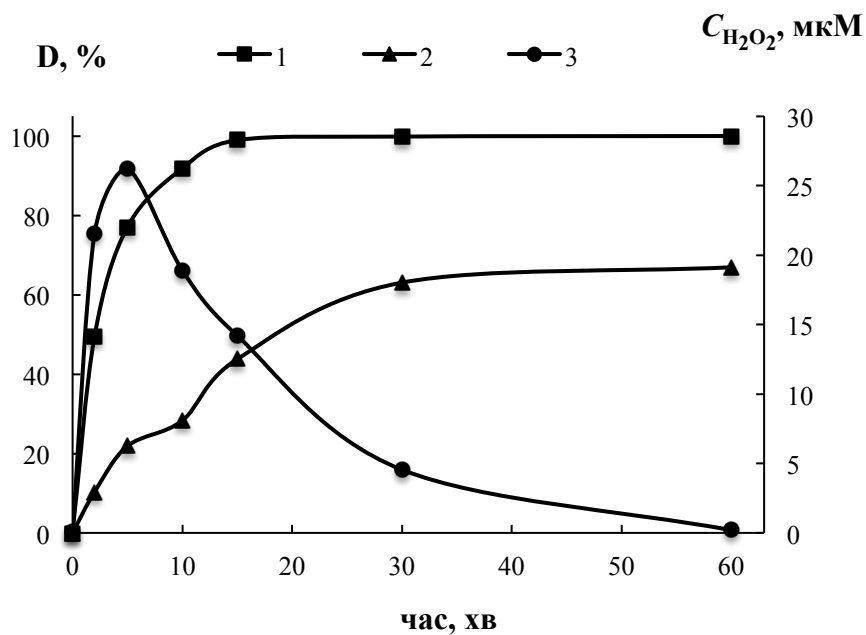


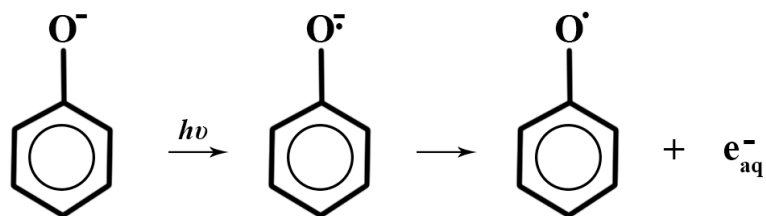
Рис. 5.1. Вплив тривалості ВУФ-опромінення розчинів фенолу у дистильованій воді (лампа ДРБ-20) на ступінь його деструкції за вмістом фенолу (1) і $C_{\text{орг}}$ (2) та вихід H_2O_2 (3).

При цьому аналіз вмісту $C_{\text{орг}}$ у опромінених розчинах (рис. 5.1, крива 2) показує, що деструкція фенолу проходить не до кінця ($C_{\text{орг}}$ складає 66 %) і через дві стадії, з утворенням проміжних продуктів. Згідно [101, 109], реакція деструкції

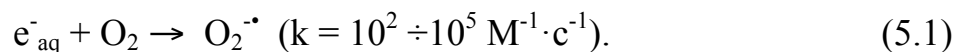
фенолу гідроксильними радикалами проходить через стадії утворення пірокатехіну та гідрохінону (приєднання $\cdot\text{OH}$ у о- і п-положеннях) з подальшим окисненням до о- та п-бензохінонів та розривом бензольного кільця з утворенням ди- та монокарбонових кислот. При певних умовах може відбуватися повна мінералізація. Склад продуктів деструкції фенолу залежить від окисника. Так, при окисненні озоном виявлені сліди щавлевої кислоти, пероксидом водню – муконова кислота, а при дії реактива Фентона – муконова, малеїнова і щавлева кислоти [237]. У роботі [238] автори показують утворення наступних проміжних продуктів деструкції фенолу під впливом УФ-випромінювання: гідрохінон, оцтова, щавлева та глутарова кислоти, гліцерин, пірокатехін, резорцин.

Ймовірно, перший максимум на кривій 2, рис. 5.1 (через 5 хв ВУФ-опромінення) відповідає проходженню переважно прямої деструкції фенолу, а другий (30 хв) – його деструкції за участю активних форм кисню, утворених у розчині.

У випадку прямої фотодеструкції фенолят-йон, утворений при дисоціації фенолу у розчині, під дією УФ-випромінювання переходить у збуджений стан з наступним утворенням феноксил-радикалу та гідратованого електрону:



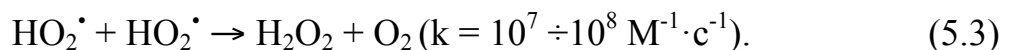
При наявності в розчині молекул кисню ймовірний процес утворення супероксид-радикалу:



При взаємодії $\text{O}_2^{\cdot-}$ з H^+ відбувається утворення пероксидних радикалів:



які, взаємодіючи один з одним, утворюють пероксид водню:



Утворення пероксиду водню спостерігається в перші хвилини ВУФ-опромінення розчинів фенолу (рис. 5.2). Паралельно протікає фотоліз молекул

води, в результаті чого також утворюються $\cdot\text{OH}$, на що опосередковано вказує крива 1, рис. 5.2.

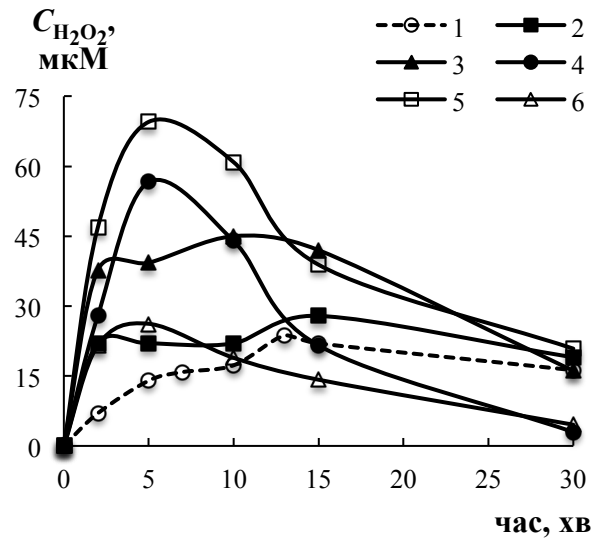
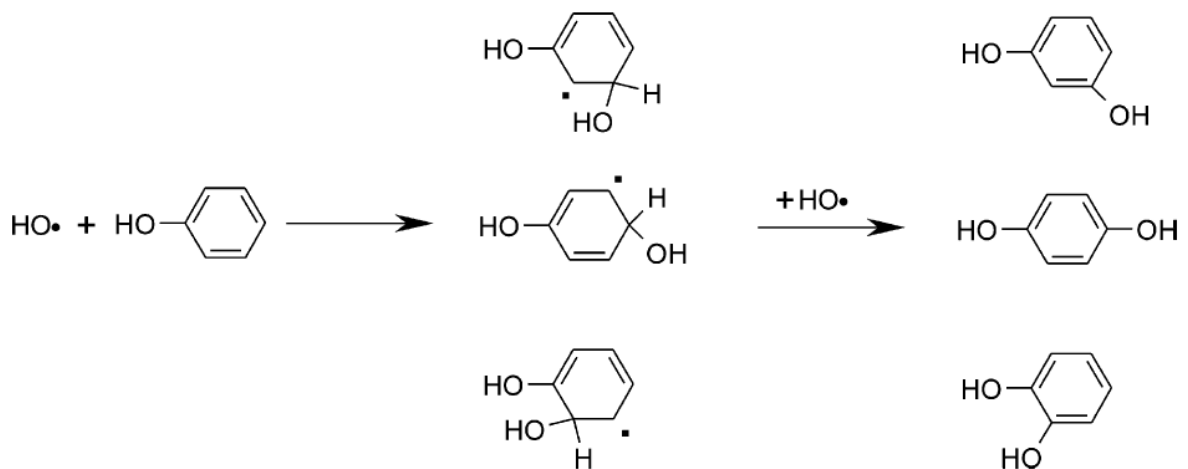


Рис. 5.2. Залежність виходу перексиду водню від тривалості опромінення розчинів фенолу лампою ДРБ-20. $C_{\text{фенол}}$, мг/дм³: 0 (1), 0,0005 (2), 0,002 (3), 0,1 (4), 1,0 (5), 10,0 (6).

Утворені таким чином активні форми кисню, взаємодіючи з фенолом, підвищують ступінь його деструкції (непряма деструкція).

Гідроксильний радикал може взаємодіяти з фенолом з утворенням гідрохінону, резорцину та пірокатехіну за наступною схемою [239]:



Встановлено, що після ВУФ-опромінення розчину 10 мг/дм³ фенолу тривалістю до 10 хв відбувається суттєве зниження його рН – з 5,9 до 4,5 (рис. 5.3,

крива 3), а також зростання електропровідності (рис. 5.3, крива 2), вказуючи на те, що в умовах експерименту окиснення фенолу проходить глибше – з утворенням карбонових кислот.

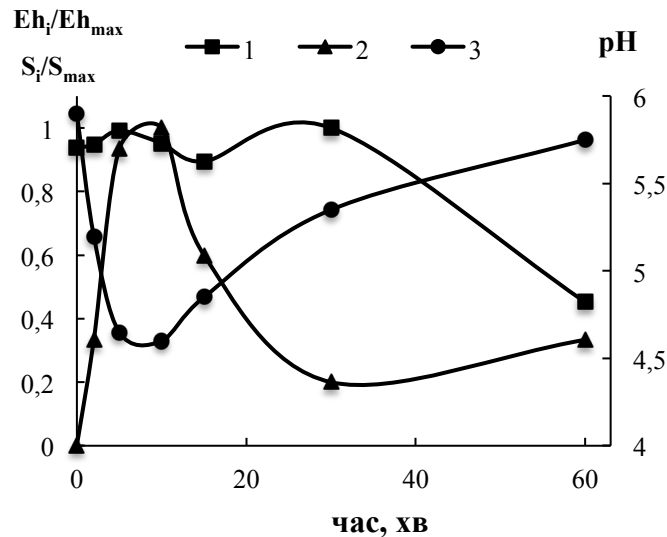


Рис. 5.3. Залежності величин окисно-відновного потенціалу (1) і електропровідності (2), нормованих (на максимальну), та рН (3) розчину 10 мг/дм³ фенолу від тривалості опромінення лампою ДРБ-20.

Аналогічні дослідження, проведені для водопровідної води (рис. 5.4), також показують, що процес проходить через різні стадії (рис. 5.4, крива 2). При цьому тривалість опромінення, необхідна для зниження концентрації фенолу до нульової, в два рази більша (30 хв) порівняно з модельним розчином, приготовленим на дистильованій воді. Однак, за даних умов деструкція проходить більш повно (вміст $C_{орг}$ складає ~ 80 %). Крім того, глибше проходить перша стадія – 55 % за вмістом $C_{орг}$ порівняно із 25 % для розчину, приготовленому на дистильованій воді.

Зменшення швидкості деструкції фенолу у водопровідній воді може бути обумовлено конкуруючим впливом неорганічних домішок, які поглинають $\cdot OH$, а саме карбонат-йонів, хлорид-йонів (див. розд. 4) та ін. На це вказує також суттєве зменшення (~ у 5 разів) концентрації пероксиду водню, утвореного при ВУФ-опроміненні розчину фенолу, приготовленому на водопровідній воді (рис. 5.4,

крива 3), порівняно із розчином, приготовленим на дистильованій воді (рис. 5.1, крива 3).

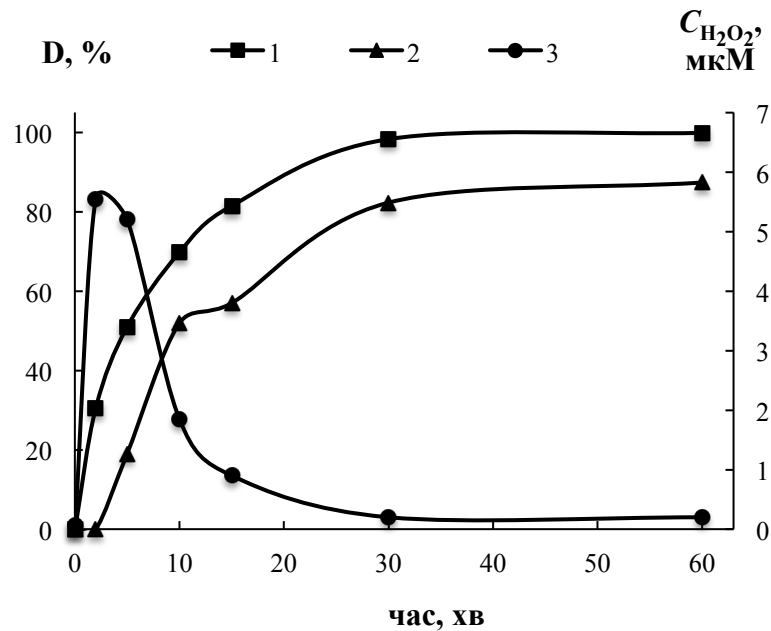


Рис. 5.4. Вплив тривалості ВУФ-опромінення розчинів фенолу у водопровідній воді (лампа ДРБ-20) на ступінь його деструкції за вмістом фенолу (1) і $C_{\text{орг}}$ (2) та вихід H_2O_2 (3).

При цьому ступінь деструкції фенолу у водопровідній воді не набагато нижчий за його значення для дистильованої води (рис. 5.5). Це пояснюється включенням у процес деструкції активних форм кисню ($\text{CO}_3^{\cdot-}$, $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$, HO_2^{\cdot} , $^1\text{O}_2$), які можуть утворюватися за участю гідрокарбонат-іонів [222], присутніх у водопровідній воді у значній кількості (~ 200 мг/дм³). Таким чином, присутність гідрокарбонат-іонів у системі при ВУФ-опроміненні має сприяти деструкції.

Встановлено, що попередня аерація досліджуваного зразка водопровідної води повітрям (рис. 5.5, крива 3) дозволяє підвищити значення ступеню деструкції фенолу у водопровідній воді практично до його рівня у дистильованій. Це можна пояснити згідно [234 – 236] тим, що кисень приймає участь у реакції з гідратованими електронами при утворенні $\cdot\text{OH}$ радикалів.

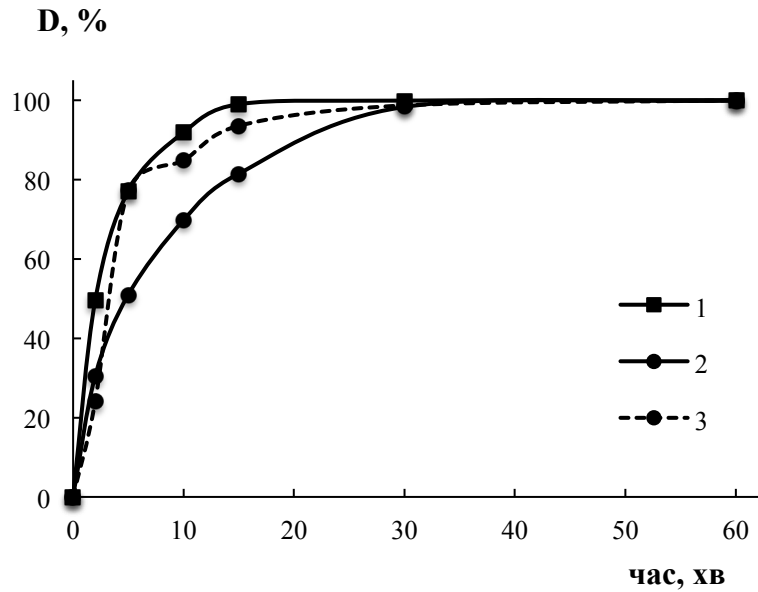


Рис. 5.5. Ступінь деструкції за вмістом фенолу у дистильованій (1) і водопровідній воді до (2) та після аерації (3) від тривалості опромінення лампою ДРБ-20.

Підвищення ступеню деструкції фенолу у водопровідній воді можна пояснити також збільшенням рН вихідного розчину з $\sim 5,5$ для розчину, приготовленого на дистильованій воді, до $\sim 7,5$ на водопровідній. Окисно-відновний потенціал для фенолу у водних розчинах складає 1,5 В, а для фенолят-аніону – 0,79 В [225], що обумовлює легше окиснення фенолу у більш лужному середовищі. За таких умов він може окиснюватись у тому числі слабшими окисниками, наприклад, хлорвмісними, які утворюються під час ВУФ-опромінення розчинів, що містять хлориди.

Результати деструкції $0,1 \text{ мг/дм}^3$ фенолу при опроміненні розчинів з різними значеннями вихідних рН (3,0 і 5,5) показали, що вихідне рН не впливає на кінетику деструкції фенолу (рис. 5.6, криві 3), проте деструкція фенолу проходить за різними механізмами (рис. 5.6, криві 2).

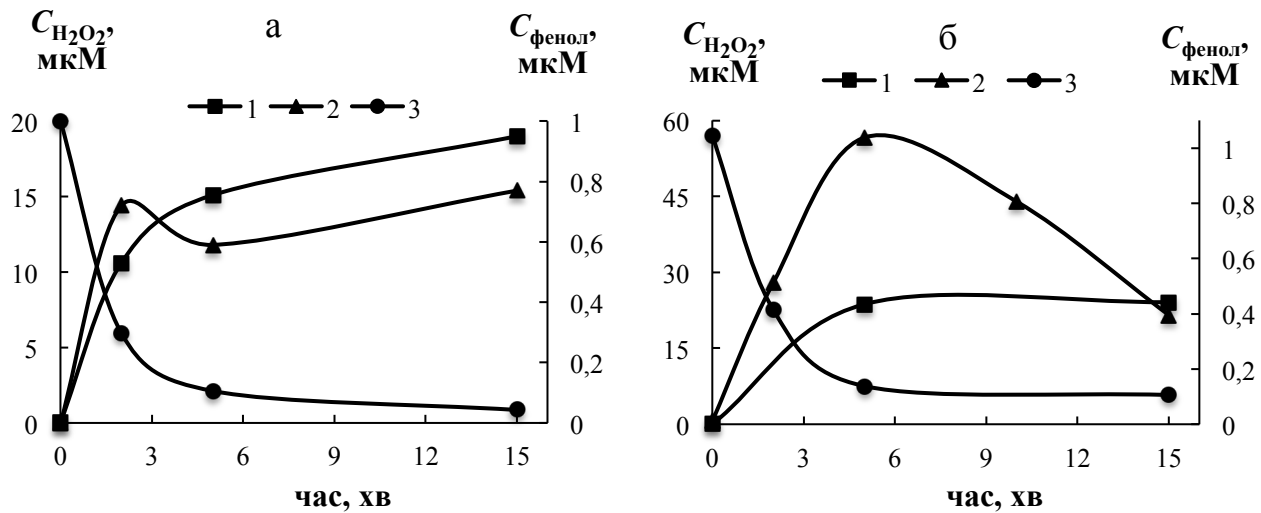


Рис. 5.6. Залежності виходу перексиду водню (1, 2) та залишкової концентрації фенолу (3) від тривалості опромінення розчинів лампою ДРБ-20. $C_{\text{фенол}}$, мг/дм³: 0 (1), 0,1 (2). рН: 3,0 (а), 5,5 (б).

Автори [240] показали, що вихідні значення рН не впливають також на кінетику деструкції 100 – 300 мг/дм³ фенолу.

5.2 Математична модель деструкції фенолу ВУФ-випромінюванням

На основі експериментальних даних встановлена нелінійна залежність зниження концентрації фенолу під впливом ВУФ-випромінювання. Для ефективного очищення вод від фенолу зручно використовувати математичну модель, що враховує вплив варіацій фотохімічних чинників на проведення цього процесу у водному середовищі. Для математичної обробки даних, отриманих у результаті експериментальних досліджень, використали програмне забезпечення StatSoft Statistica v. 10. Графічне представлення результатів регресійного аналізу отримане за допомогою програмного середовища MathCAD 15.

Статистична обробка експериментальних даних зниження концентрації фенолу у модельних розчинах у залежності від тривалості опромінення дозволила побудувати модель деструкції, яка може слугувати інструментом пошуку

оптимальних параметрів процесу очищення стічних вод від фенольних сполук при використанні Advanced Oxidation Processes (AOP).

В якості залежної змінної обрано показник "залишкова концентрація фенолу після опромінення". На її рівень у водному середовищі в процесі фотодеструкції впливають вихідна концентрація фенолу та тривалість опромінення.

У процесі аналізу експериментальних даних, проведеного з використанням програмного середовища Statistica v.10, для досліджуваного фотохімічного процесу деструкції побудована кореляційна матриця [241], яка відображає ступінь залежності між собою значень залежних та незалежних змінних, що входять до складу експерименту, а також їх квадратів, третіх ступенів та натуральних логарифмів (табл. 5.1).

Таблиця 5.1

Кореляційна матриця коефіцієнтів експерименту

	C(t)	C ₀	t	C ² (t)	C ³ (t)	ln(C(t))	C ₀ ²	C ₀ ³	ln(C ₀)	t ²	t ³	ln(t)
C(t)	1,00	0,66	-0,40	0,97	0,93	0,72	0,66	0,66	0,60	-0,36	-0,33	-0,43
C ₀	0,66	1,00	0,00	0,52	0,47	0,82	1,00	1,00	0,92	0,00	0,00	0,00
t	-0,40	0,00	1,00	-0,40	-0,38	-0,43	0,00	0,00	0,00	0,98	0,94	0,96
C ² (t)	0,97	0,52	-0,40	1,00	0,99	0,60	0,53	0,53	0,47	-0,34	-0,30	-0,46
C ³ (t)	0,93	0,47	-0,38	0,99	1,00	0,54	0,47	0,47	0,42	-0,32	-0,27	-0,46
ln(C(t))	0,72	0,82	-0,43	0,60	0,54	1,00	0,84	0,84	0,64	-0,39	-0,37	-0,44
C ₀ ²	0,66	1,00	0,00	0,53	0,47	0,84	1,00	1,00	0,90	0,00	0,00	0,00
C ₀ ³	0,66	1,00	0,00	0,53	0,47	0,84	1,00	1,00	0,90	0,00	0,00	0,00
ln(C ₀)	0,60	0,92	0,00	0,47	0,42	0,64	0,90	0,90	1,00	0,00	0,00	0,00
t ²	-0,36	0,00	0,98	-0,34	-0,32	-0,39	0,00	0,00	0,00	1,00	0,99	0,89
t ³	-0,33	0,00	0,94	-0,30	-0,27	-0,37	0,00	0,00	0,00	0,99	1,00	0,82
ln(t)	-0,43	0,00	0,96	-0,46	-0,46	-0,44	0,00	0,00	0,00	0,89	0,82	1,00

На основі аналізу залишків, отриманих у результаті множинного лінійного регресійного аналізу експериментальних даних, встановлено незалежність випадкових залишків (статистика критерію Дарбіна-Уотсона $DW = 0,7136$). На рівні значущості $\alpha = 0,01$ при $k = 2$ і $N = 12$ нижня і верхня відсоткові точки розподілу на рівні відповідно $DW_L = 0,369$; $DW_U = 1,274$.

Виходячи з того, що $2 - DW = 1,2864$ більше DW_U ($1,2864 > 1,274$), то на рівні значущості 0,01 серіальні кореляції залишків $t_{сер}$ дорівнюють нулю [242].

Статистика Дарбіна-Уотсона про відсутність автокореляції залишків свідчить про достатній ступінь адекватності отриманої математичної моделі. Графічним підтвердженням цього є нормальний вигляд Гаусівської кривої розподілу залишків регресії (рис. 5.7).

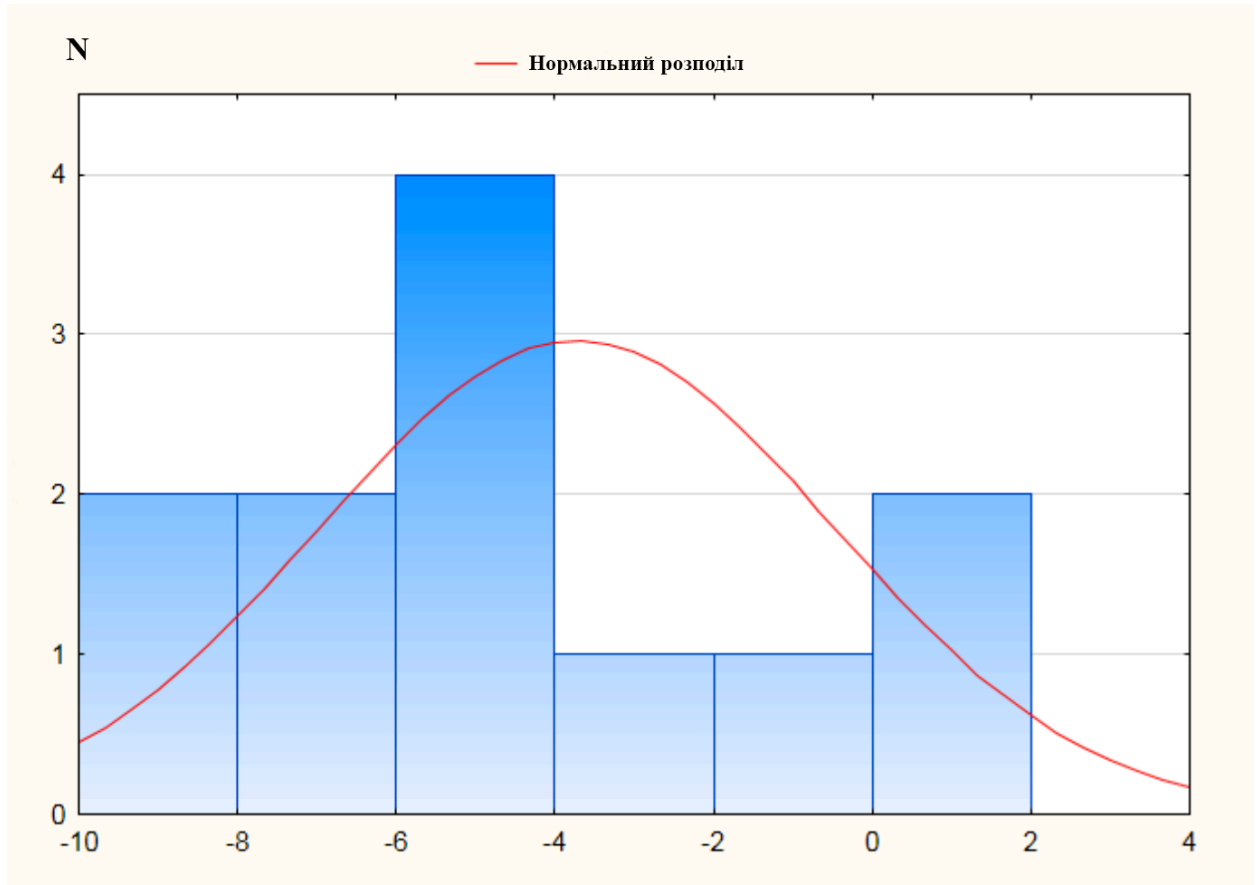


Рис. 5.7. Розподіл залишків регресії.

З огляду на результати аналізу кореляційних моментів з табл. 5.1 зручним представляється побудова регресійної моделі відносно незалежних змінних C_0 та t залежної змінної $\ln(C(t))$.

Як відомо [242], рівняння множинної нелінійної регресії має наступний загальний вигляд:

$$y(x) = e^{(a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + \dots + a_n \cdot x_n)}, \quad (5.1)$$

де $x_{1..n}$ – незалежні змінні; a_0 – вільний член; $a_{1..n}$ – коефіцієнти при незалежних змінних; $y(x)$ – залежна змінна.

З використанням програмного забезпечення StatSoft Statistica v. 10 була отримана модель залежності концентрації фенолу від параметрів процесу:

$$C(t) = \exp(-3,97991 + 0,6204 \cdot C_0 - 0,29828 \cdot t), \quad (5.2)$$

де $C(t)$ – концентрація фенолу у момент часу t , мг/дм³; C_0 – вихідна концентрація фенолу, мг/дм³; t – тривалість опромінення, хв.

Значення коефіцієнтів детермінації ($R^2 = 0,8306$), а також множинної кореляції ($R = 0,9281$) свідчать про досить високий ступінь зв'язку результату, отриманого регресійною моделлю (5.2), і факторів, що входять до складу моделі, тобто варіація факторів на 83 % пояснює варіацію залишкової концентрації фенолу.

Значимість коефіцієнта детермінації R^2 перевіряли з використанням F-критерію Фішера, який визначали за формулою [242]:

$$F = \frac{R^2 \cdot (N-m-1)}{(1-R^2) \cdot m}, \quad (5.3)$$

де R^2 – множинний коефіцієнт детермінації; N – обсяг вибірки; m – число факторів моделі; F – розрахункове значення критерію Фішера.

Гіпотеза про одночасну рівність нулю оцінок параметрів регресії відхиляється, і регресійна модель (5.2) вважається значущою на рівні значущості 0,01, оскільки значення критерію F , визначене за формулою (5.3), перевищує його критичне значення ($F = 22,064 > F_{кр}(0,01; 2, 9) = 8,02$).

Графік передбачених та отриманих експериментально значень ступеню деструкції фенолу (рис. 5.8), як і індекс множинної кореляції, відображає високий ступінь адекватності отриманої математичної моделі, тобто множинна нелінійна модель розкладу органічного забруднювача з високим ступенем точності відображає результати експерименту.

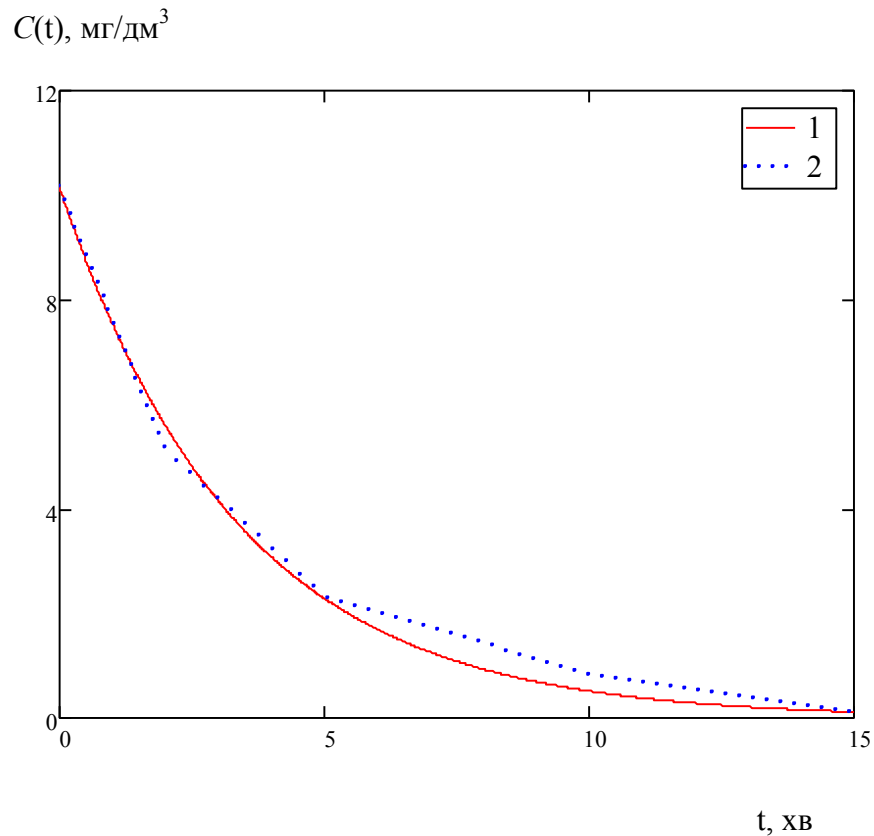


Рис. 5.8. Залежність отриманих за допомогою математичної моделі (1) та в результаті експерименту (2) значень концентрації фенолу у модельних розчинах від тривалості опромінення. $C_0 = 10 \text{ мг/дм}^3$.

Модель нелінійної множинної регресії, представлена у вигляді графіка поверхні (рис. 5.9), дає можливість візуально спрогнозувати залишковий рівень концентрації фенолу при ВУФ-опроміненні розчину при конкретній тривалості опромінення і вихідній концентрації та оцінити швидкість його деструкції при заданих параметрах процесу.

Таким чином, побудована значуща регресійна модель, що встановлює залежність деструкції фенолу у водному середовищі від параметрів фотохімічного процесу. Вона може бути використана в задачах моніторингу та управління екологічним станом водних об'єктів при скиданні фенолу із промисловими стічними водами, а також у задачах нормування антропогенного навантаження та планування водоохоронних заходів.

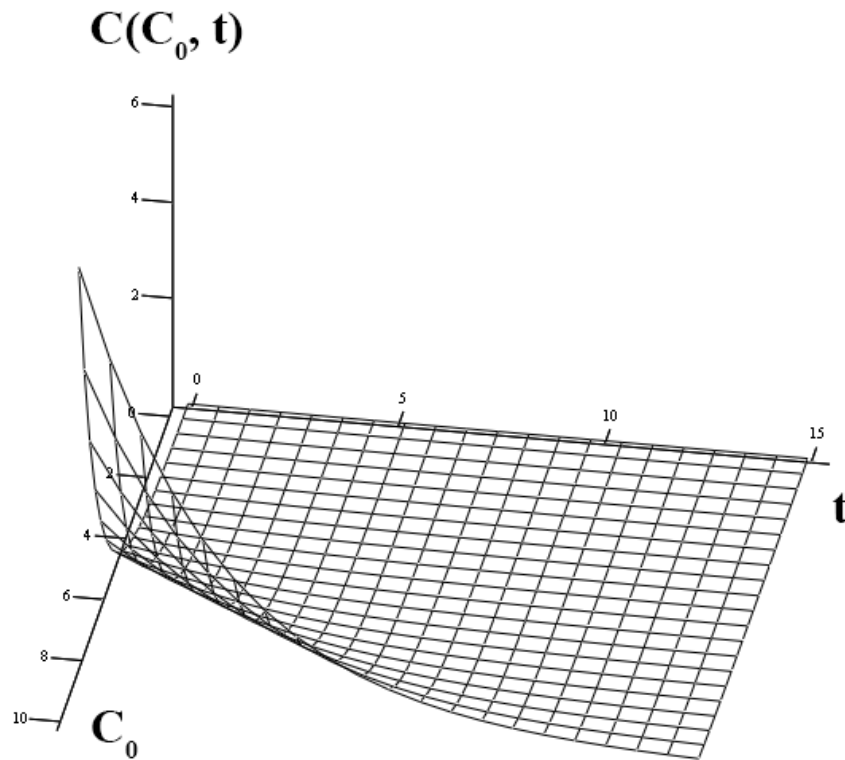


Рис. 5.9. Модель нелінійної множинної регресії, представлена у вигляді графіка поверхні.

Висновки до розділу 5

Проведені дослідження показали, що при ВУФ-опроміненні фенолу відбувається його ефективна фотодеструкція за рахунок включення у процес активних форм кисню, утворених з компонентів розчину при обробці ультрафіолетом. Встановлено, що деструкція фенолу проходить через кілька стадій з утворенням проміжних продуктів.

За допомогою регресійного аналізу побудовано математичну модель деструкції фенолу ВУФ-випромінюванням, що з великим ступенем точності (83 %) відповідає отриманим експериментальним даним. Отримана модель дозволяє прогнозувати рівень концентрації фенолу у розчині у заданий момент часу з урахуванням вихідних параметрів та визначати ефективну тривалість опромінення розчинів для досягнення заданого рівня залишкової концентрації.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі виконано комплекс досліджень щодо взаємодії летких з водяною парою фенолів з гумусовими кислотами в природних водах, яка є визначальною в процесах фотодеструкції екотоксикантів та суттєво впливає на результати їх аналітичного визначення у гумусовмісних водах.

Проведені дослідження дозволили зробити наступні висновки:

1. Доведено, що леткі з водяною парою феноли у гумусовмісних водних середовищах головним чином зворотно зв'язуються ГФК, а не піддаються окисно-відновній деструкції. Шляхом розрахунку констант зв'язування ЛПФ гумусовими кислотами проведено кількісну оцінку цього процесу. Встановлено, що величини констант зв'язування летких з водяною парою фенолів ГФК залежать від тривалості їх контакту, природи та концентрацій у розчині. Максимальне зв'язування фенолу у водних розчинах спостерігається при концентраціях ГФК (5÷10) мг/дм³, що є критичним інтервалом їх структурних перетворень.

2. Показано, що ГК проявляють більш виражені зв'язуючі властивості, ніж ФК; більш гідрофобні похідні фенолу (крезоли) легше зв'язуються ГФК. Крім того, розташування у фенольному кільці замісника (СН₃-групи) також впливає на величини констант зв'язування: їх значення зростають в ряду м- < п- < о-крезол.

3. Експериментально показано, що ефективність деструкції фенолу у водних розчинах УФ-випромінюванням залежить від кількості утворених при фотолізі води активних форм кисню, що, в свою чергу, залежить від фізико-хімічних властивостей води, а також вмісту компонентів як неорганічної, так і органічної природи. При цьому показано, що суттєвий вплив спричиняє також природа йонів, зокрема тип їх гідратації, а також їх схильність до окисно-відновних реакцій. У водопровідній воді деструкція фенолу проходить глибше, ніж у дистильованій, що обумовлено включенням у цей процес активних форм кисню, утворених за участю гідрокарбонат-йонів (СО₃²⁻, ·ОН, О₂^{·-}, НО₂[·], ¹О₂) – домінуючих компонентів водопровідної води.

4. Показана принципова можливість використання МДС для дослідження процесів асоціації молекул води та підтверджено її вплив на утворення активних форм кисню при фотолізі води. За допомогою даного методу вдалося спостерігати утворення досить стабільних нанорозмірних кластерів води, про існування яких раніше судили, головним чином, розрахунковими методами.

5. З'ясовано вплив ГФК на фотодеструкцію фенолу у водних розчинах, який полягає у тому, що гумусові кислоти, в залежності від їх концентрації, можуть виступати як в якості фотосенсибілізатора, так і інгібітора процесу деструкції фенолу. Причиною цього є поліфункціональність молекул ГФК, завдяки якій вони можуть виступати як донором активних форм кисню, зокрема гідроксильного радикалу, так і їх акцептором.

6. За допомогою регресійного аналізу побудовано математичну модель процесу деструкції фенолу ВУФ-випромінюванням, що з достатньо високим ступенем точності (83 %) дозволяє прогнозувати рівень концентрації фенолу у розчині у заданий момент часу з урахуванням вихідних параметрів процесу деструкції (тривалість опромінення, концентрація фенолу).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Nikanorov A.M. Types and properties of water / A.M. Nikanorov, L.V. Brazhnikova. – Oxford: Eolss, 2009. – 392 p.
2. Синельников В.Е. Механизмы самоочищения водоемов / В.Е. Синельников. – М.: Стройиздат, 1980. – 111 с.
3. Draper W.M. The photochemical generation of hydrogen peroxide in natural waters / W.M. Draper, D.G. Crosby // Environ. Contamin. and Toxicol. – 1983. – Vol. 12, No 1. – P. 121–126.
4. Zepp R.G. Singlet oxygen in natural waters / R.G. Zepp, N.L. Wolfe, G.L. Baughman [et al.] // Nature. – 1978.– Vol. 42. – P. 421 – 423.
5. Mill T. Free-radical oxidants in natural waters / T. Mill, D.G. Hendry, H. Richardson. – Science. – 1980. – Vol. 207. – P. 886 – 887.
6. Dorfman L.M. Reactivity of the hydroxyl radical in aqueous solution. L.M. Dorfman, G. E. Adams. – Washington: Government Printing Office. – 1973. – 72 p.
7. Miller P.L. Indirect photolysis promoted by natural and engineered wetlandwater constituents: Processes leading to alachlor degradation / P.L. Miller, Y.P. Chin // Environ. Sci. and Tech. – 2005. – Vol. 39, No 12. – P. 4454 – 4462.
8. Sandvik S.L. Photogeneration of singlet oxygen and free radicals in dissolved organic matter isolated from the Mississippi and Atchafalaya River plumes / S.L. Sandvik, P. Bilski, J.D. Pakulski [et al.] // Marine Chem. – 2000. – Vol 69, No 1. – P. 139 – 152.
9. Walse S.S. Role of dissolved organic matter, nitrate, and bicarbonate in the photolysis of aqueous fipronil / S.S. Walse, S.L. Morgan, L. Kong [et al.] // Environ. Sci. and Tech. – 2004. – Vol. 38, No 14. – P. 3908 – 3915.
10. Lam M.W. PhotoFate: A new approach in accounting for the contribution of indirect photolysis of pesticides and pharmaceuticals in surface waters / M.W. Lam, K. Tantuco, S.A. Mabury // Environ. Sci. and Tech. – 2003. – Vol. 37, No 5. – P. 899 – 907.

11. Stumm W. Aquatic chemistry. An Introduction Emphasizing chemical Equilibria in Natural Waters (Second Edition) / W. Stumm, S.I. Morgan. – New York: Wiley Interscience, 1981. – 780 p.
12. Hutchinson G. E. A Treatise on Limnology / G. E. Hutchinson – New York: Wiley and Sons, 1979. – 1015 p.
13. Эрнестова Л.С. Роль примесных ионов металлов в процессе спонтанного разложения пероксида водорода в водных растворах / Л.С. Эрнестова, Ю.И. Скурлатов, Л.А. Фурсина // Журн. физ. хим. – 1984. – Т. 58, № 11. – С. 914-918.
14. Инцкирвели Л.Н. Исследование и определение форм железа в природных водах: Автореф. дисс. канд. хим. наук / Л.Н. Инцкирвели. – М., 1975. – 31 с.
15. Gamble D.S. Strace metal and Metal-organic Interactions in Natural Waters. – In: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons / Ed. by Singer P. C. – Michigan: Ann Arbor Science Publishers Inc., 1973. – P. 265-167.
16. Herbes S.E. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons between dissolved and particulate phases in natural waters / S.E. Herbes // Wat. Res. – 1977. – Vol 11. – P. 493 – 496.
17. Landrum P.F. Toxicokinetics and toxicity of sediment-associated pyrene and phenanthrene in *Diporeia* spp.—examination of equilibrium-partitioning theory and residue-based effects for assessing hazard. / P.F. Landrum, W.S. Dupuis, J. Kukkonen // Environ. Toxic. Chem. – 1994. – Vol. 13. – P.1769 – 1780.
18. Wilcke W. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Forest Floors of the Northern Czech Mountains / W. Wilcke, W.Zech // Z. Pflanzenernahr. Bodenk. – 1997. – Vol.160. – P. 573 – 579.
19. Nam K. Relationship between Organic Matter Content of Soil and the Sequestration of Phenanthrene / K. Nam, N. Chung, M. Alexander // Environ. Sci. and Technol. – 1998. – Vol. 32, No 23. – P.3785 – 3788.

20. Voice T.C. Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids / T.C. Voice, W.J. Weber // *Water Res.* – 1983. – Vol. 17, No 10. – P.1433 – 1441.
21. Chiou C.T. A comparison of water solubility enhancements of organic solutes by aquatic humic materials and commercial humic acids / C.T. Chiou, D.E. Kile, T.I. Brinton [et al.] // *Environ. Sci. and Technol.* – 1987. – Vol. 21, No 12. – P. 1231 – 1234.
22. Chiou C.T. Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids / C.T. Chiou, R.L. Malcolm, T.I. Brinton, [et al.] // *Environ. Sci. and Technol.* – 1986. – Vol. 20. – P. 502 – 508.
23. Guna S. Bioavailability of Mixtures of PAHs Partitioned into the Micellar Phase of a Nonionic Surfactant / S. Guna, P.R. Jaffe, C.A. Peters // *Environ. Sci. and Technol.* – 1998. – Vol. 32, No 15. – P. 2317 – 2324.
24. Suffet I.H. Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants / I.H. Suffet, P. MacCarthy. – Washington: American Chemical Society, 1989. – 864 p.
25. Wang C.X. Photodegradation of phenanthrene in the presence of humic substances and hydrogen peroxide / C.X. Wang, A. Yediler, A. Kettrup // *Chemosphere.* – 1995. – Vol. 30. P. 501 – 510.
26. Metcalf R.L. Plant volatiles as insect attractants / R.L. Metcalf // *Plant Sci.* – 1987. – Vol. 5. – P. 251 – 301.
27. Ralston L. Partial reconstruction of flavonoid and isoflavonoid biosynthesis in yeast using soybean type I and type II chalcone isomerases / L. Ralston, S. Subramanian, M. Matsuno [et al.] // *Plant Physiol.* – 2005. – Vol. 137. – P. 1375 – 1388.
28. Michalowicz J. Phenols – sources and toxicity / J. Michalowicz, W. Duda // *Polish J. of Environ. Stud.* – 2007. – Vol. 16, No 3. – P. 347 – 362.
29. Valentao P. Hydroxyl radical and hypochlorous acid scavenging activity of small centaury (*Centaureum erythraea*) infusion. A comparative study with green tea (*Camellia sinensis*) / P. Valentao, E. Fernandes, F. Carvalho [et al.] // *Phytomedicine.* – 2003. – Vol. 10. – P. 517 – 522.

30. Valentao P. Antioxidative properties of cardoon (*Cynara cardunculus* L.) infusion against superoxide radical, hydroxyl radical and hypochlorous acid / P. Valentao, E. Fernandes, F. Carvalho [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* – 2002. – Vol. 50. – P. 4989 – 4993.
31. Valentao P. Antioxidant activity of *Hypericum androsaemum* infusion: scavenging activity against superoxide radical, hydroxyl radical and hypochlorous acid / P. Valentao, E. Fernandes, F. Carvalho [et al.] // *Biol. Pharm. Bull.* – 2002. – Vol. 25. – P. 1320 – 1323.
32. Valentao P. Studies on the antioxidant activity of *Lippia citriodora* infusion: scavenging effect on superoxide radical, hydroxyl radical and hypochlorous acid / P. Valentao, E. Fernandes, F. Carvalho [et al.] // *Biol. Pharm. Bull.* – 2002. – Vol. 25. – P. 1324 – 1327.
33. Heim K.E. Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure-activity relationships / K.E. Heim, A.R. Tagliaferro, D.J. Bobilya // *J. Nutrit. Biochem.* – 2002. – Vol. 13. – P. 572 – 584.
34. Paya M. Interactions of a series of coumarins with reactive oxygen species. Scavenging of superoxide, hypochlorous acid and hydroxyl radicals / M. Paya, B. Halliwell, J.R.S. Hoult // *Biochem. Pharmacol.* – 1992. – Vol. 44. – P. 205 – 214.
35. Choi H.R. Peroxynitrite scavenging activity of herb extracts / H.R. Choi, J.S. Choi, Y.N. Han [et al.] // *Phytother. Res.* – 2002. – Vol. 16. P. 364 – 367.
36. Parr A.J. Phenols in the plant and in man. The potential for possible nutritional enhancement of the diet by modifying the phenols content or profile / A.J. Parr, J.P. Bolwell // *J. Sci. Food Agric.* – 2002. – Vol. 80. – P. 985 – 1012.
37. Yang C.S. Inhibition of carcinogenesis by dietary polyphenolic compounds / C.S. Yang, J.M. Landau, H.L. Newmark [et al.] // *Annu. Rev. Nutr.* – 2001. – Vol. 21. – P. 381 – 406.
38. Croft K.D. The chemistry and biological effects of flavonoids and phenolic acids / K.D. Croft // *Ann. N.Y. Acad. Sci.* – 1998. – Vol. 854. P. 435 – 442.

39. Cos P. Structure-activity relationship and classification of flavonoids as inhibitors of xanthine oxidase and superoxide scavengers / P. Cos, L. Ying, M. Calomme [et al.] // *J. Nat. Prod.* – 1988. – Vol. 61. – P. 71 – 76.

40. Каплин В. Г. Прогнозирование поведения пестицидов в воде / В.Г. Каплин, Т.П. Лиховидова // Тез. Сов.-американ. симпозиума “Прогнозирование поведения пестицидов в окружающей среде”. – Ереван. – 1981. – С. 8.

41. Соколов М.С. О возможности прогнозирования поведения пестицидов в почве / М.С. Соколов // Тез. Сов.-американ. симпозиума “Прогнозирование поведения пестицидов в окружающей среде”. – Ереван. – 1981. – С. 13.

42. Шлегель Г. Общая микробиология / Г. Шлегель. – М.: Мир, 1987. – 556 с.

43. Jaromir V. Analysis of chlorophenols, chlorocatechols, chlorinated methoxyphenols and monoterpenes in communal sewage of Lodz and in the Ner river in 1999-2000 / V. Jaromir, R. Ozadowicz, W. Duda // *Water, Air and Soil Pollution.* – 2005. – Vol. 164, No 1. – P. 205 – 222.

44. Bobranski B. Organic chemistry / B. Bobranski. – Warszawa: PWN, 1973. – 276 p.

45. Budavari S. The Merck Index (Thirteenth Edition) / S. Budavari. – New York: Whitehouse station, 2001. – 939 p.

46. Bruce R. Summary review of the health effects associated with phenol / R. Bruce, J. Santodonato, M. Neal // *Toxicol. Indust. Health.* – 1987. – Vol 3, No 4. – P. 35 – 568.

47. Hawley G.G. Hawley's Condensed Chemical Dictionai (Tenth Edition) / G.G. Hawley. – New York: Van Nostrand Reinhold, 1981. – 371 p.

48. McCall I. Effects of phenol on barrier function of a human intestinal epithelial cell line correlate with altered tight junction protein localization / I. McCall, A. Betanzos, D. A. Weber // *Toxicol. Appl. Pharmacol.* – 2009. – Vol 241, No 1. – P. 61–70.

49. Полосьянц О.Б. Гастрокитопротекция и антиагрегант «номер один» / О.Б. Полосьянц // *Рус. мед. журн.* – 2009. – Т. 17, № 18. – С. 1127 – 1131.

50. Michalowicz J. Chlorophenols and their derivatives in waters of the drainage of the Dzierzazna river. State and anthropogenic changes of the quality of waters in Poland / J. Michalowicz, W. Duda // *J. Hydrol. com. of Polish Geogr. Society.* – 2004. – Vol. 15, No 4. – P. 216 – 222.

51. Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання: ДСТУ 4808:2007. – [Увед. 01.01.2009]. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 53 с.

52. Mahajan S.P. Pollution Control in Processes Industries / S.P. Mahajan. – New Delhi: Tata McGraw-Hill, 1994. – 273 p.

53. Chen C.Y. An analysis of the combined effects of organic toxicants / C.Y. Chen, C.L. Lu // *Sci. Total Environ.* – 2002. – Vol. 289, No1. – P. 123 – 132.

54. Харлампович Г.Д. Фенолы / Г.Д. Харлампович, Ю.В. Чуркин. – М.:Химия, 1974. – 376 с.

55. Liu Y.J. Biodegradation of phenol by using free and immobilized cells of *Acinetobacter* sp. XA05 and *Sphingomonas* sp. FG03 / Y.J. Liu, A.N. Zhang, X.C. Wang // *Biochem. Eng. J.* – 2009. – Vol. 44. – P. 187 – 192.

56. Tanaka S. Distribution of phenol in a fatal poisoning case determined by gas chromatography/mass spectrometry / S. Tanaka, N. Choe, T. Kita [et al.] // *J. Forensic Sci.* – 1998. – Vol. 43, No 5. – P. 1086 – 1088.

57. Bunce N.J. Atmospheric chemistry of chlorinated phenols / N.J. Bunce, J.S. Nakai // *J. of the Air and Waste Manag. Ass.* – 1989. – Vol. 39, No 6. – P. 820 – 823.

58. Ostroumov S.A. The theory of the hydrobiological mechanism of water self-purification in water bodies: from theory to practice / S.A. Ostroumov // *The Fourth Intern. Iran and Russia Conf. in Agric. and Nat. Res. (Shahrekod – Iran. September 8 – 10, 2004).* – 2004. – P. 1251 – 1253.

59. Lyman W.J. Handbook of chemical property estimation methods. Environmental behavior of organic compounds / W.J. Lyman, W.F. Reehl, D.H. Rosenblatt. – New York: McGraw-Hill Book Co., 1982. – 222 p.

60. Ehrlich G.G. Degradation of phenolic contaminants in ground water by anaerobic bacteria / G.G. Ehrlich, D.F. Goelitz, E.M. Godsy [et al.] // *Groundwater*. – 1982. – Vol. 20. – P. 703 – 710.
61. Xing B. Sorption of phenol by selected polymers: Isotherms, energetics, and polarity / B. Xing, W.B. McGill, M.J. Dudas // *Environ. Sci. and Technol.* – 1994. – Vol. 28. – P. 466 – 473.
62. Hill G.A. Substrate inhibition kinetics: phenoldegradation by *Pseudomonas putida* / G.A. Hill, C.W. Robinson // *Biotechnol. and Bioeng.* –1975. – Vol.17. – P. 599 – 615.
63. Hinteregger C. Degradation of phenol and phenolic compounds by *Pseudomonas putida* EKII / C. Hinteregger, R. Leitner, M. Loidl [et al.] // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* – 1992. – Vol. 37. – P. 252 – 259.
64. Kotturi G. Phenol degradation by a psychrotrophic strain of *Pseudomonas putida* / G. Kotturi, C.W. Robinson, W.E. Inniss // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* – 1991. – Vol. 34. – P. 539 – 543.
65. Nikakhtari H. Continuous bioremediation of phenol-polluted air in an external loop airlift bioreactor with a packed bed / H. Nikakhtari, G.A. Hill // *J. Chem. Technol. and Biotechnol.* – 2006. – Vol. 81. – P. 1029 – 1038.
66. Molin G. Degradation of phenol by *Pseudomonas putida* ATCC 11172 in continuous culture at different ratios of biofilm surface to culture volume / G. Molin, I. Nilsson // *Appl. Environ. Microbiol.* – 1985. – Vol. 50. – P. 946 – 950.
67. Ahmed A.M. Phenol degradation by *Pseudomonas aeruginosa* / A.M. Ahmed, F.G. Nakhla, S. Farooq // *Environ. Sci. and Toxicol.* – 1994. – Vol. 30. – P. 99 – 107.
68. Allsop P.J. Dynamics of phenol degradation by *Pseudomonas putida* / P.J. Allsop, Y. Chisti, M. Moo-Young [et al.] // *Biotechnol. and Bioeng.* – 1993. – Vol. 41. – P. 572 – 580.
69. Boaventura R.A. Biodegradation of phenol by *Pseudomonas putida* / R.A. Boaventura // *Biochem. Eng. J.* – 2001. – Vol. 9. – P. 211 – 219.

70. Agarry S.E. Kinetics of batch microbial degradation of phenols by indigenous *Pseudomonas fluorescens* / S.E. Agarry, B.O. Solomon // *Int. J. of Environ. Sci. and Technol.* – 2008. – Vol. 5. – P. 223 – 232.

71. Gibson D.T. Microbial degradation of aromatic hydrocarbons / D.T. Gibson, V. Subramanian. – New York: Dekker Inc., 1984. – 252 p.

72. Fujita M. Accelerated phenol removal by amplifying the gene expression with a recombinant plasmid encoding catechol 2,3-oxygenase / M. Fujita, M. Ike, T. Kamiya // *Water Res.* – 1993. – Vol. 27. – P. 9 – 13.

73. Tuah P.M. Degradation pathway of phenol through ortho-cleavage by *Candida tropicalis* RETL-Cr1 / P.M. Tuah, N.A. Rashid, M.M. Salleh // *Borneo Sci. J.* – 2009. – Vol. 24. – P. 1 – 8.

74. Rubin H.E. Effect of nutrients on the rates of mineralization of trace concentrations of phenol and p-nitrophenol / H.E. Rubin, M. Alexander // *Environ. Sci. and Technol.* – 1983. – Vol. 17, No 2. – P. 104 – 107.

75. Ludzack F.J. Chemical structures resistant to aerobic biochemical stabilization / F.J. Ludzack, M.B. Ettinger // *J. of the Water Pollut. Control Fed.* – 1960. – Vol. 32. – P. 1173 – 1200.

76. Oliver B.G. Desorption of chlorinated hydrocarbons from spiked and anthropogenically contaminated sediments / B.G. Oliver // *Chemosphere.* – 1985. – Vol. 14. – P. 1087 – 1106.

77. Canonica S. Transformation kinetics of phenols in water: Photosensitization by dissolved natural organic material and aromatic ketones / S. Canonica, U. Jans, K. Stemmler [et al.] // *J. of Environ. Sci. and Technol.* – 1995. – Vol. 29. – P. 1822 – 1831.

78. Mill T. Photochemical transformations / T. Mill, W. Mabey // *Environ. Exposure Chem.* – 1985. – Vol. 1. – P. 175 – 216.

79. Scully F.E. Rate constants for reactions of singlet oxygen with phenols and other compounds in water / F.E. Scully, J.R. Hoigne // *Chemosphere.* – 1987. – Vol. 16. – P. 681 – 694.

80. Katsumata H. Degradation of bisphenol A in water by the photo-Fenton reaction / H. Katsumata, S. Kawabe, S. Kaneco [et al.] // *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chem.* – 2004. – Vol. 162, No 2. – P. 297 – 305.

81. Иванцова Н.А. Окислительная деструкция водных растворов фенола под действием ультрафиолетового излучения / Н.А. Иванцова // *Успехи в химии и хим. технол.* – 2012. – Т. 28, № 10. – С. 79 – 81.

82. Oliver B.G. Ultraviolet disinfection, an alternative to chlorination / B.G. Oliver, J.H. Carey // *J. Water Pollut. Control Fed.* – 1976. – Vol. 48. – P. 2619 – 2627.

83. Zhou, H. Advanced technologies in water and wastewater treatment / H. Zhou, D.W. Smith // *J. Environ. Eng. Sc.* – 2002. – Vol. 1. – P. 247 – 264.

84. Turro N.J. Modern molecular photochemistry / N.J. Turro. – Sausalito: University science books, 1978. – 275 p.

85. Masschelein W.J. Ultraviolet Light in Water and Wastewater Sanitation / W.J. Masschelein. – Boca Raton: Lewis Publishers, 2002. – 193 p.

86. Srikanth B. Recent advancements in UV technology yield enhanced TOC reduction performance / B. Srikanth // *Ultrapure Water.* – 1998. – Vol. 15. – P. 40 – 46.

87. Stefan M.I. UV light-based applications. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment / M.I. Stefan, C.T. Williamson. – London: International Water Association, 2004. – 254 p.

88. Bolton J.R. Ultraviolet Applications Handbook (Second Edition) / J.R. Bolton. – Edmonton: Bolton Photosciences Inc., 2001. – 118 p.

89. Parson S. Advanced oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment / S. Parson. – London: International Water Association, 2004. – 368 p.

90. Grote B. Application of advanced oxidation processes (AOP) in water treatment / B. Grote // *37th Annual Qld Water Industry Operations Workshop.* – Parklands, Gold Coast (5 – 7 June). – 2012. – P. 17 – 23.

91. Bolton J.R. Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated water: An introduction In *Aquatic and Surface Photochemistry* / J.R. Bolton, S.R. Cater. – Crosby: Lewis Publishers, 1994. – 490 p.

92. Legrini O. Photochemical process for water treatment / O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun // *Chem. Reviews.* – 1993. – Vol. 93. – P. 671 – 698.
93. Гончарук В.В. Наука о воде / В.В. Гончарук. – Киев: Наукова думка, 2010. – 511 с.
94. Klavarioti M. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes / M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos // *Environ Intern.* – 2009. – Vol. 35, No 2. – P. 402 – 417.
95. Guzzella L. Advanced oxidation and adsorption technologies for organic micropollutant removal from lake water used as drinking-water supply / L. Guzzella, D. Feretti, S. Monarca // *Water Research.* – 2002. – Vol. 36, No 17. – P. 4307 – 4318.
96. Abdelmelek S.B. Removal of pharmaceutical and personal care products from reverse osmosis retentate using advanced oxidation processes / S.B. Abdelmelek, J. Greaves, K.P. Ishida [et al.] // *Environ. Sci. Technol.* – 2011. – Vol. 45, No 8. – P. 3665 – 3671.
97. Mota A.L.N. Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry / A.L.N. Mota, L.F. Albuquerque, L.T.C. Beltrame [et al.] // *Brazilian J. of Petrol. and Gas.* – 2008. – Vol 2, No 3. – P. 122 – 142.
98. Stasinakis A.S. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment / A.S. Stasinakis // *Global Nest J.* – 2008. – Vol. 10, No 3. – P. 376 – 385.
99. Wang J. Advanced oxidation processes for wastewater treatment / J. Wang, L.J. Xu // *Environ. Sci. Technol.* – 2012. – Vol. 43, No 3. – P. 251 – 325.
100. Alapi T. Direct VUV photolysis of chlorinated methanes and their mixtures in nitrogen stream / T. Alapi, J. Dewulf, A. Dombi [et al.] // *Chemosphere.* – 2007. – Vol. 66. – P. 139 – 144.
101. Gonzalez M.G. Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems / M.G. Gonzalez, E. Oliveros, M. Wörner [et al.] // *J. of Photochem. and Photobiol. C: Photochem. Rev.* – 2004. – Vol. 5. – P. 225 – 246.

102. Weeks J.L. Absorption Coefficient of Liquid Water and Aqueous Solutions in the Far Ultraviolet / J.L. Weeks, G.M. Meaburn, S. Gordon // *Rad. Research.* – 1963. – Vol. 19. – P. 559 – 567.
103. Heit G. Vacuum-UV Actinometry. The Quantum Yield of the Photolysis of Water / G. Heit, A. Neuner, P.Y. Saugy [et al.] // *J. of Phys. Chem. A.* – 1998. – Vol. 102. – P. 5551 – 5561.
104. Jans U. Atmospheric water: transformation of ozone into OH-radicals by sensitized photoreactions or black carbon / U. Jans, J. Hoigny // *Atmosph. Environ.* – 2002. – Vol. 34. – P. 1069 – 1085.
105. Getoff N. Primary products of liquid water photolysis at 1236, 1470 and 1849 Å / N. Getoff, G.O. Schenck // *J. of Photochem. and Photobiol.* – 1968. – Vol. 8, No 3. – P. 167 – 178.
106. Wang L.K. Handbook of Environmental Engineering / L.K. Wang, Y.T. Hung, N.K. Shamas. – New York: Human Press Inc, 2006. – 481 p.
107. Зверева Г.Н. Использование вакуумного ультрафиолетового излучения для получения высокореактивных радикалов / Г.Н. Зверева // *Оптич. журн.* – 2012. – Т. 79, №8. – С. 45 – 54.
108. Соснин Э.А. Области применения вакуумных ультрафиолетовых эксилламп / Э.А. Соснин // *Оптич. журн.* – 2012. – Т. 79, №10. – С. 66 – 76.
109. Tao Y. Photocatalytic Degradation of Phenol Using a Nanocatalyst: The Mechanism and Kinetics / Y. Tao, Z.L. Cheng, K.E. Ting [et al.] // *J. of Catalysts.* – 2013. – Vol. 1. – P. 1 – 6.
110. Raghavan N.V. Electrophilic reaction of the hydroxyl radical with phenol. Determination of the distribution of isomeric dihydroxycyclohexadienyl radicals / N.V. Raghavan, S. Steenken // *J. of Am. Chem. Soc.* – 1980. – Vol. 102, No 10. – P. 3495 – 3499.
111. Mvula E. Reactions of phenol-OH-adduct radicals. Phenoxy radical formation by water elimination vs. oxidation by dioxygen / E. Mvula, M.N. Schuchmann, C. von Sonntag // *J. of the Chem. Soc., Perkin Trans.* – 2001. – Vol. 2. – P. 264 – 268.

112. Jeffcoate C.R.E. Electron spin resonance studies. Reactions of anisole, acetanilide, fluorobenzene, and some phenols with the titanium (III) – hydrogen peroxide system / C.R.E. Jeffcoate, R.O.C. Norman // *J. of the Chem. Soc. B: Phys. Organ.* – 1968. – Vol. 4. – P. 48 – 53.
113. Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере / Д.С. Орлов. – М.: Наука, 1993. – 238 с.
114. Rashid M.A. Geochemistry of marine humic compounds / M.A. Rashid. – Oxford: Springer-Verlag, 1985. – 243 p.
115. Орлов Д.С. Органическое вещество почв Российской Федерации / Д.С. Орлов, О.Н. Бирюкова Н.И. Суханова. – М.: Наука, 1996. – 256 с.
116. Josephson J. Humic Substances / J. Josephson // *Environ. Sci. Technol.* – 1982. – Vol. 16, No 1. – P. 20 – 22.
117. Snoeyink V.L. Water chemistry / V.L. Snoeyink, D. Jenkins. – New York: Willey etc., 1980. – 464 p.
118. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв / Д.С. Орлов. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1974. – 332 с.
119. Engebretson R.R. Microorganization in Dissolved Humic Acids / R.R. Engebretson, R. Wandruszka // *Environ. Sci. Technol.* – 1994. – Vol. 28, No 11. – P. 1934 – 1941.
120. Wershaw R.L. Model for Humus / R.L. Wershaw // *Environ. Sci. Technol.* – 1993. – Vol. 27, No 5. – P. 814 – 816.
121. Buffle J. Complexation Reactions in Aquatic System: an Analitical Approach / J. Buffle. – New York: Ellis Horwood Ltd, 1988. – 692 p.
122. Chen Y. Scanning electron microscopy of a humic acid and of a fulvic acid its metal and clay metal and clay complexes / Y. Chen, M. Schnitzer // *Soil. Sci. Soc. Amer. J.* – 1976. – Vol. 40, No 5. – P. 682 – 686.
123. Орлов Д.С. Химия почв / Д.С. Орлов. – М.: Изд-во МГУ. – 1992. – 400 с.
124. Cabaniss S.E. A log-normal distribution model for the molecular weight of aquatic fulvic acids / S.E. Cabaniss, Q.U. Zhou, P.A. Maurice [et al.] // *Environ. Sci. Technol.* – 2000. – Vol. 34, No 6. – P. 1103 – 1109.

125. Rebhun M. Sorption of organic on clay and synthetic humic-clay complexes simulating aquifer processes / M. Rebhun, R. Kalabo, L. Grossman [et al.] // *Wat. Res.* – 1992. – Vol. 26, No 1. – P. 79 – 84.
126. Маляренко В.В. Природа функциональных групп и сорбционное взаимодействие гуминовых веществ в водной среде / В.В. Маляренко // *Химия и технология воды.* – 1994. – Т. 16, № 6. – С. 592 – 606.
127. Schnitzer M. The synthesis, chemical structure, reactions and functions of humic substances / M. Schnitzer. – Milan: Reda Edizioni per L'agricoltura, 1986. – 128 p.
128. Wershaw R.L. Chemical structure of humic acids. The molecular aggregation of some humic acid fractions in N,N-dimethylformamide / R.L. Wershaw, D.J. Pinckney // *J. of Research of the U.S. Geol. Survey.* – 1977. – Vol. 5, No 5. – P. 571 – 577.
129. Ziechmann W. Molecular complexes in humin substances via electron-donor and -acceptor structures / W. Ziechmann // *Z. Pflanz. Boden.* – 1977. – Vol. 140. – P. 645 – 655.
130. Schnitzer M. Humus Substances: Chemistry and Reactions / M. Schnitzer. – Amsterdam: Elsevier, 1978. – 164 p.
131. Skogerboe R.K. Reduction of ionic species by fulvic acid / R.K. Skogerboe, S.A. Wilson // *Anal. Chem.* – 1981. – Vol. 53. – P. 228 – 236.
132. Szilagyi M. Valency changes of metal ions in the interaction with humic acids / M. Szilagyi // *Fuel.* – 1974. – Vol. 53. – P. 26 – 28.
133. Szilagyi M. Reduction of Fe^{3+} ion by humic acid preparations / M. Szilagyi // *Soil Sci.* – 1971. – Vol. 111. – P. 233 – 235.
134. Alberts J.J. Elemental mercury evolution mediated by humic acid / J.J. Alberts, J.E. Schindler, R.W. Miller // *Science.* – 1974. – Vol. 184. – P. 895 – 897.
135. Sunda W.G. Oxidation of humic substances by manganese oxides yields lowmolecular-weight organic substrates / W.G. Sunda, D.J. Kieber // *Nature.* – 1994. – Vol. 367. – P. 62 – 64.
136. Lu X. Reaction of vanadate with aquatic humic substances / X. Lu, J. Hook, W.D. Johnson // *Environ. Sci. Technol.* – 1998. – Vol. 32. – P. 2257 – 2262.

137. Struyk Z. Redox properties of standard humic acids / Z. Struyk, G. Sposito // *Geoderma*. – 2001. – Vol. 102. – P. 329 – 346.
138. Gu B. Enhanced microbial reduction of Cr(VI) and U(VI) by different natural organic matter fractions / B. Gu, J. Chen // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2003. – Vol. 67. – P. 3575 – 3582.
139. Osterberg R. Oscillating, nonequilibrium redox properties of humic acids / R. Osterberg, L. Shirshova // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 1997. – Vol. 61. – P. 4599 – 4608.
140. Matthiessen A. Reduction of divalent mercury by humic substances – kinetic and quantitative aspects / A. Matthiessen // *Sci. of the Total Environ.* – 1998. – Vol. 213. – P. 177 – 183.
141. Town R.M. Ion-selective electrode potentiometric studies on the complexation of copper (II) by soil-derived humic and fulvic acids / R.M. Town, H.K. Powell // *Anal. Chim. Acta*. – 1993. – Vol. 279. – P. 221 – 233.
142. Vermeer A.P.W. Metal ion adsorption to complexes of humic acid and metal oxides: deviations from the additivity rule / A.P.W. Vermeer, J.K. McCulloch, W.H. Van Riemsdijk [et al.] // *Environ. Sci. Technol.* – 1999. – Vol. 33. – P. 3892 – 3897.
143. Perminova I.V. Relationships between structure and binding affinity of humic substances for polycyclic aromatic hydrocarbons: relevance of molecular descriptors / I.V. Perminova, N.Yu. Grechishcheva, V.S. Petrosyan // *Environ. Sci. Technol.* – 1999. – Vol. 33. – P. 3781 – 3787.
144. Dolenko S.A. Binding of anionic surfactants with water-soluble humic acids / S.A. Dolenko, E.U. Alexeenco, N.F. Kushevskay // *J. Water. Chem. and Technol.* – 2011. – Vol. 33, No 4. – P. 433 – 442.
145. Korfmacher W.A. Thermal and photochemical decomposition of particulate PAH. – In: *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons* / Ed. by P.W. Jones, P. Leber. – Michigan: Ann Arbor Science Publishers Inc., 1979. – P. 165-170.

146. Katz M. Relative rates of photochemical and biological oxidation (in vitro) of PAHs. – In: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons / Ed. by P.W. Jones, P. Leber. – Michigan: Ann Arbor Science Publishers Inc., 1979. – P. 171 – 187.

147. Zepp R.G. Photoreactivity of selected aromatic hydrocarbons in water. – In: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons / Ed. by P.W. Jones, P. Leber. – Michigan: Ann Arbor Science Publishers Inc., 1979. – P. 141 – 158.

148. Mill T. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water / T. Mill, W.R. Mabey, B.Y. Lan [et al.] // *Chemosphere*. – 1981. – Vol. 10,. – P. 1281 – 1290.

149. Amador J.A. Degradation of aromatic compounds bound to humic acid by the combined action of sunlight and microorganisms / J.A. Amador, M. Alexander, R.G. Zika // *Environ. Toxic. Chem.* – 1991. – Vol. 10. P. 475 – 482.

150. Кухаренко Т.А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли / Т.А. Кухаренко. – М.: Недра, 1972. – 216 с.

151. Stangroom S.J. Photosensitized transformation of the herbicide 4-chloro-2-methylphenoxy acetic acid (MCPA) in water / S.J. Stangroom, C.L. Macleod, J.N. Lester // *Water Res.* – 1998. – Vol. 32, No 3. – P. 623 – 632.

152. Aguer J.P. Photoinductive properties of soil humic acids and their fractions obtained by tandem size exclusion chromatography – polyacrylamide gel electrophoresis / J.P. Aguer, O. Trubetskaya, O. Trubetskoj [et al.] // *Chemosphere*. – 2001. – Vol. 44, No 2. – P. 205 – 209.

153. Vialaton D. Phototransformation of 4-chloro-2-methylphenol in water: influence of humic substances on the reaction / D. Vialaton, C. Richard, D. Baglio [et al.] // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 1998. – Vol. 119. – P. 39 – 45.

154. Aguer J.P. Humic substances mediated phototransformation of 2,4,6-trimethylphenol: a catalytic reaction / J.P. Aguer, D. Tetegan, C. Richard // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2005. – Vol. 4, No 6. – P. 451 – 453.

155. Si Y. Effects of humic substances on photodegradation of bensulfuron-methyl on dry soil surfaces / Y. Si, J. Zhou, H. Chen [et al.] // *Chemosphere*. – 2004. – Vol. 56. – P. 967 – 972.

156. Kulovaara M. Impact of UV254-radiation on aquatic humic substances / M. Kulovaara, N. Corin, P. Backlund [et al.] // *Chemosphere*. – 1996. – Vol. 33. – P. 783 – 790.
157. Mekkaoui M. Photostability and photostabilizing effect of humic acids / M. Mekkaoui, M. Elizzouzi, A. Bouhaouss [et al.] // *Intern. J. of Photoenergy*. – 2000. – Vol. 2, No 1. – P. 55 – 57.
158. Bekbolet M. An investigation of the photocatalytic efficiencies of TiO₂ powders on the decolourisation of humic acids / M. Bekbolet, A.S. Suphandag, C.S. Uyguner // *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chem.* – 2002. – Vol. 148. – P. 121 – 128.
159. Strome D.J. Photolytic changes in dissolved humic substances / D.J. Strome, M.C. Miller // *Verh. Int. Verein. Limnol.* – 1978. – Vol. 20. – P. 1248 – 1254.
160. Cooper W.J. Photochemical formation of hydrogen peroxide in surface and ground waters exposed to sunlight / W.J. Cooper, R.G. Zika // *Science*. – 1983. – Vol. 220. – P. 711 – 712.
161. Baxter R.M. Evidence for photochemical generation of superoxide ion in humic waters / R.M. Baxter, J.H. Carey // *Nature*. – 1983. – Vol. 306. – P. 575 – 576.
162. Petasne R.G. Fate of superoxide in coastal seawater / R.G. Petasne, R.G. Zika // *Nature*. – 1987. – Vol. 325. – P. 516 – 518.
163. Алиев С.А. Парамагнитные свойства гуминовых кислот почв Азербайджанской ССР / С.А. Алиев, Р.М. Касимов // *Почвоведение*. – 1971. – № 1. – С. 77 – 84.
164. Комиссаров И.Д. Спектры поглощения гуминовых кислот / И.Д. Комиссаров, Л.Ф. Логинов, И.Н. Стрельцова // *Науч. тр. Тюменского СХИ*. – 1971. – Т. 14. – С. 75 – 91.
165. Стригуцкий В.П. Исследование структуры гуминовых кислот методом нелинейной ЭПР-спектроскопии / В.П. Стригуцкий, Ю.Ю. Навоша, Т.П. Смычник и др. // *Почвоведение*. – 1992. – № 1. – С. 147 – 151.

166. Чуков С.Н. Структурно-функциональные параметры органического вещества почв в условиях антропогенного воздействия / С.Н. Чуков. – СПб.: Издательство Санкт-Петербургского ун-та, 2001. – 216 с.
167. Atherton N. M. Humic acid – I:ESR spectra of humic acid / N.M. Atherton, P.A. Cranwell, A.J. Floyd [et al.] // *Tetrahedron*. – 1967. – Vol. 23, No 4. – P. 1653 – 1667.
168. Flaig W. Chemical composition and physical properties of humic substances. – In: *Soil Components* / Ed. by J.E. Gieseking. – Berlin: Heidelberg, 1975. – P. 1 – 211.
169. Minderman G.A. Experimentative approach to the molecular structure of humic acids: The spectral evidence for a derivation of humic acids from plant-borne esters. 1. The electron paramagnetic resonance (EPR) spectra / G.A. Minderman // *J. of Agr. Sci.* – 1979. – Vol. 27, No 1. – P. 79 – 91.
170. Rex R.W. Electron paramagnetic resonance studies of stable free radicals in lignins and soil humic acids / R.W. Rex // *Nature*. – 1960. – Vol. 188. – P. 1185 – 1186.
171. Riffaldi R. Electron spin resonance spectrometry of humic substances / R. Riffaldi, M. Schnitzer // *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* – 1972. – Vol. 36, No 2. – P. 301 – 305.
172. Senesi N. Free radicals in humic substances / N. Senesi, M. Schnitzer // *Environ. Biogeochem. and Geomicrobiol.* – 1978. – Vol. 2. – P. 467 – 481.
173. Steelink C. Stable free radicals in soil humic acid / C. Steelink, G. Tollin // *Biochim. Biophys. Acta.* – 1962. – Vol. 59. – P. 25 – 33.
174. Steelink C. Free radicals in soil. – In: *Soil Biochemistry* / Ed. by A.D. McLaren, G.H. Peterson. – New York:Marcel Dekker, 1967. – P. 148 – 169.
175. Ziechmann W. Evolution of structural models from consideration of physical and chemical properties. – In: *Humic substances and their role in the environment* / Ed. by F.H. Frimmel, R.F. Christman. – Hoboken: John Wiley and Sons, 1988. – P. 113 – 132.
176. Senesi N. Effects of pH, reaction time, chemical reduction and irradiation on ESR spectra of fulvic acid / N. Senesi, M. Schnitzer // *Soil Sci.* – 1977. – Vol. 123, No 4. – P. 224 – 234.

177. Paul A. Photogeneration of singlet oxygen by humic substances: comparison of humic substances of aquatic and terrestrial origin / A. Paul, S. Hackbarth, R.D. Vogt [et al.] // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2004. – Vol. 3, No 3. – P. 273 – 280.

178. Васильчук Т.А. Компонентный состав растворенных органических веществ природных поверхностных вод с высокой цветностью / Т.А. Васильчук, В.П. Осипенко // *Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія.* – 2010. – Т.3, № 20. – С.136 – 141.

179. Лейте В. Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод / В. Лейте. – М.: Химия, 1975. – 199 с.

180. ИСО 6439–84. Качество воды. Определение фенольного индекса 4-аминоантипирино-спектрометрическим методом после дистилляции, 1987. – 11 с.

181. МВВ 104-12-98. Поверхностные и очищенные сточные воды. Методика выполнения измерений массовой концентрации фенолов общих и летучих в пробах природной, питьевой и сточной воды на анализаторе жидкости «ФЛЮОРАТ 02» (М 01-07-93), 2007. – 35 с.

182. Некрасова О.А. Методы анализа органического вещества почв / О.А. Некрасова. – Екатеринбург: Наука, 2008. – 56 с.

183. Gauthier T. D. Fluorescence quenching method for determining equilibrium constants for polycyclic aromatic hydrocarbons binding to dissolved humic materials / T.D. Gauthier, E.C. Shane, W.F. Guerin [et al.] // *Environ. Sci. Technol.* – 1986. – Vol. 20. – P. 1162 – 1166.

184. Johnsen S. Interactions between polycyclic aromatic hydrocarbons and natural aquatic humic substances. Contact time relationship / S. Johnsen // *Sci. of the Total Environ.* – 1987. – Vol. 67. – P.269 – 278.

185. Сухомлинов А.Б. ТОС-анализаторы SHIMADZU для фармацевтической отрасли / А.Б. Сухомлинов // *Фармацевтическая отрасль.* – 2011. – Vol. 27, No 4. – P. 70 – 73.

186. Рохлин Г.Н. Разрядные источники света / Г.Н. Рохлин. – М.: Энергоатомиздат. – 1991. – 720 с.

187. Frew J.E. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide and organic hydroperoxides at low concentrations in aqueous solution / J.E. Frew, P. Jones, G. Scholes // *Analytica Chimica Acta*. – 1983. – Vol. 155. – P. 139 – 150.

188. Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия: ГОСТ 10929-76. – [Введ. 01.01.1977]. – М.: Госстандарт СССР, 1976. – 12 с.

189. Petrusевич Y.M. The method of light scattering measurement in tumor diagnostics / Y.M. Petrusевич, G.P. Petrova // *Proc. SPIE*. – 1996. – Vol. 2728. – P. 2 – 9.

190. Papok I.M. Using the dynamic light-scattering method for the analysis of a blood-serum model solution / I.M. Papok // *Moscow Univ. Phys. Bull.* – 2012. – Vol. 67, No 5. – P. 452 – 456.

191. Kostrounova R. HPLC determination of phenol and chlorophenols in mixtures in water after previous preconcentration by SPE on modified silica and XAD-2 sorbents / R. Kostrounova, A. Hrdlicka, L. Sommer // *Chemicke Listy*. – 2004. – Vol. 98. – P. 33 – 38.

192. Erxleben H. Photometric determination of phenol with a flow-injection analyzer that includes a chromatomembrane-cell for sample preconcentration by liquid-liquid solvent extraction / H. Erxleben, J. Simon, L. Moskvina [et al.] // *J. Flow Inject. Analysis*. – 2001. – Vol. 18. – P. 39-42.

193. Fung Y.S. Determination of phenols in soil by supercritical fluid extraction-capillary electrochromatography / Y.S. Fung, Y.H. Long // *J. Chromatogr. A*. – 2001. – Vol. 907. – P. 301 – 311.

194. Tortajada-Genaro L.A. Unbiased spectrophotometric method for estimating phenol or o-cresol in unknown water samples / L.A. Tortajada-Genaro, P. Campins-Falco, E. Bosch-Reig // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2003. – Vol. 376. – P. 413 – 421.

195. Romantsova G.I. The spectrophotometric determination of picric acid and dinitrophenols as microimpurities / G.I. Romantsova // *Industrial Laboratory*. – 1963. – Vol. 29. – P. 1451 – 1456.

196. Basova E.M. Determination of phenol in surface waters by high-performance liquid chromatography with sorption preconcentration / E.M. Basova, V.M. Ivanov, K.V. Novikova // *J. Analyt. Chem.* – 2002. – Vol. 57, No 2. – P. 434 – 439.

197. Boitsov S. Gas chromatography-mass spectrometry analysis of alkylphenols in produced water from offshore oil installations as penta-fluorobenzoate derivatives / S. Boitsov, S. Meier, J. Klungsoyr [et al.] // *J. Chromatogr. A.* – 2004. – Vol. 1059. – P. 131 – 141.

198. Bagheri H. Immersed solvent micro-extraction of phenol and chlorophenols from water samples followed by gas chromatography-mass spectrometry / H. Bagheri, A. Saber, S.R. Mousavi // *J. Chromatogr. A.* – 2004. – Vol. 1046. – P. 27 – 33.

199. Boatto G. Determination of phenol and o-cresol by GC/MS in a fatal poisoning case / G. Boatto, M. Nieddu, A. Carta [et al.] // *Forensic Sci. Intern.* – 2004. – Vol. 139. – P. 191 – 194.

200. Воробьева Т.В. Стандартные и унифицированные методы определения фенолов в природных и питьевых водах и основные направления их совершенствования / Т.В. Воробьева, А.В. Терлецкая, Н.Ф. Кущевская // *Химия и технология воды.* – 2007. – Т. 29, №4. – С. 370 – 390.

201. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 448 с.

202. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений / А.Н. Теренин. – Л.: Наука, 1967. – 616 с.

203. Долина Л.Ф. Новые методы и оборудование для обеззараживания сточных вод и природных вод / Л.Ф. Долина. – Днепропетровск: Континент, 2003. – 218 с.

204. Liao C.H. Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H₂O₂/UV process / C.H. Liao, S.F. Kang, F.A. Wu // *Chemosphere.* – 2001. – Vol. 44, No 5. – P. 1193 – 2000.

205. Daneshvar N. UV/H₂O₂ treatment of Rhodamine B in aqueous solution: Influence of operational parameters and kinetic modeling / N. Daneshvar, M.A. Behnajady, M. Khayyat [et al.] // *Desalination.* – 2008. – Vol. 230. – P. 16 – 26.

206. Muruganandham M. Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV- H_2O_2 process / M. Muruganandham, M. Swaminathan // *Dyes and Pigments*. – 2004. – Vol. 62. – P. 269 – 275.

207. Давыдов А.С. Биология и квантовая механика / А.С. Давыдов. – К.: Наук. думка, 1979. – 296 с.

208. Гончарук В.В. Кластерная структура тяжелой, обычной и легкой воды / В.В. Гончарук, Е.А. Орехова, В.В. Маляренко // *Укр. хим. журн.* – 2009. – Т. 75, №6. – С. 80 – 85.

209. Smirnov A.N. Physical chemistry of water treatment processes – water structure: giant heterophase clusters of water / A.N. Smirnov, V.B. Lapshin, A.V. Balyshev [et al.] // *J. of Water Chem. and Technol.* – 2005. – Vol. 27, No 2. – P. 1 – 15.

210. Goncharuk V.V. / Clusters and gigantic heterophase water clusters / V.V. Goncharuk, V.N. Smirnov, A.V. Syroyeshkin [et al.] // *J. Water Chem. and Technol.* – 2007. – Vol. 29, No 1. – P. 1 – 8

211. Symons M.C.R. Water structure: unique but not anomalous / M.C.R. Symons // *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A: Math. Phys. Eng. Sci.* – 2001. – Vol. 359, No 6. – P. 1631 – 1646.

212. Домрачев Г.А. Об одном из механизмов генерации пероксида водорода в океане / Г.А. Домрачев, Ю.Л. Родыгин, Д.А. Селивановский и др. – В кн.: *Химия морей и океанов*. – М.: Наука, 1995. – С. 169 – 177.

213. Blough N.N. Molecular probe systems for reactive transients innatural waters. / N.N. Blough, E. Micinski, B. Dister [et al.] // *Mar. Chem.* – 1990. – Vol. 30. No 1. – P. 45 – 70.

214. Букатый В.И. Разработка измерительно-вычислительного комплекса и метода малых углов рассеяния для контроля оптических неоднородностей (кластеров) в бидистиллированной воде после действия магнитного поля / В.И. Букатый, П.И. Нестерюк // *Электр. физ.-тех. журн.* – 2012. – №7. – С. 6 – 11.

215. Moro R. Electric dipole moments of water clusters from a beam deflection measurement / R. Moro, R. Rabinovitch, C. Xia [et al.] // *Physical. Review Letters.* – 2006. – Vol. 97. – P. 123 – 141.
216. Мосин О.В. Структура воды / О.В. Мосин, И. Игнатов // *Химия.* – 2013. – № 1. – С. 12 – 32.
217. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах / Г.А. Крестов. – Л.: Химия, 1973. – 303 с.
218. Лилич Л.С. Некоторые аспекты современного представления о растворах электролитов / Л.С. Лилич. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. – 29 с.
219. Крестов Г.А. Исследование взаимосвязи между термодинамическими характеристиками сольватации и строением растворителей: Автореф. дисс. докт. хим. наук / Г.А. Крестов. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1966. – 52 с.
220. Richardson D.E. Methionine oxidation by peroxydicarbonate, a reactive oxygen species formed from CO₂/bicarbonate and hydrogen peroxide / D.E. Richardson, C.A.S. Regino, H. Yao [et al.] // *Free Radic. Biol. Med.* – 2003. – Vol. 35. – P. 1538 – 1550.
221. Lin J.M. Singlet oxygen generated from the decomposition of peroxydicarbonate and its observation with chemiluminescence method / J.M. Lin, M. Liu // *Spectrochimica Acta.* – 2009. – Vol. 72. – P. 126 – 132.
222. Mazellier P. Transformation of carbendazim induced by the H₂O₂/UV system in the presence of hydrogenocarbonate ions: involvement of the carbonate radical / P. Mazellier, E. Leroy, J. De Laat [et al.] // *New J. Chem.* – 2002. – Vol. 26. – P. 1784 – 1790.
223. Harrison J.E. Studies on chlorinating activity of myeloperoxidase / J.E. Harrison, J. Schultz // *J. Biol. Chem.* – 1976. – Vol. 251. – P. 1371 – 1374.
224. Соколова И.В. Влияние гуминовых кислот на фотопроцессы в водных средах / И.В. Соколова, О.Н. Чайковская // *Вестник ТГПУ.* – 2008. – Т. 78, №4. – С. 42 – 46.

225. Canonica S. Oxidation of phenols by triplet aromatic ketones in aqueous solution / S. Canonica, B. Hellrung, J. Wirz // *J. of Phys. Chem. A.* – 2000. – Vol. 104, No 6. – P. 1226 – 1232.

226. Boreen A.L. Indirect photodegradation of dissolved free amino acids: The contribution of singlet oxygen and the differential reactivity of DOM from various sources / A.L. Boreen, B.L. Edlund, J.B. Cotner [et al.] // *Environ. Sci. and Technol.* – 2008. – Vol. 42, No 15. – P. 5492 – 5498.

227. Halladja S. Inhibition of humic substances mediated photooxygenation of furfuryl alcohol by 2,4,6-trimethylphenol. Evidence for reactivity of the phenol with humic triplet excited states / S. Halladja; A. Ter Halle, J.P. Aguer [et al.] // *Environ. Sci. and Technol.* – 2007. – Vol. 41, No 17. – P. 6066 – 6073.

228. Canonica S. Oxidation of aquatic organic contaminants induced by excited triplet states / S. Canonica // *Chimia.* – 2007. – Vol. 61, No 10. P. 641 – 644.

229. Gerecke A.C. Quantification of dissolved natural organic matter (DOM) mediated phototransformation of phenylurea herbicides in lakes / A.C. Gerecke, S. Canonica, S.R. Muller [et al.] // *Environ. Sci. and Technol.* – 2001. – Vol. 35, No 19. – P. 3915 – 3923.

230. Cawley K.M. Evaluating the triplet state photoreactivity of dissolved organic matter isolated by chromatography and ultrafiltration using an alkylphenol probe molecule / K.M. Cawley, J.A. Hakala, Y.P. Chin // *Limnol. and Oceanogr. Meth.* – 2009. – Vol. 7. – P. 391 – 398.

231. Boreen A.L. Triplet-sensitized photodegradation of sulfa drugs containing six-membered heterocyclic groups: Identification of an SO₂ extrusion photoproduct / A.L. Boreen; W.A. Arnold, K. McNeill // *Environ. Sci. and Technol.* – 2005. – Vol. 39, No 10. – P. 3630 – 3638.

232. Tomkiewicz M. Electron paramagnetic resonance spectra of semiquinone intermediates observed during the photooxidation of phenol in water / M. Tomkiewicz, A. Groen, M. Cocivera // *J. Am. Chem. Soc.* – 1971. – Vol. 93. – P. 7102 – 7103.

233. Cocivera M. Electron paramagnetic resonance and nuclear spin polarization study of the photooxidation of phenol in water / M. Cocivera, M. Tomkiewicz, A. Groen // *J. Am. Chem. Soc.* – 1972. – Vol. 94. – P. 6598 – 6604.

234. Aguer J.P. Photochemical behaviour of humic acid synthesized from phenol / J.P. Aguer, C. Richard // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 1994. – Vol. 84, No 1. – P. 69 – 73.

235. Архипова М.Б. Фотоокислительная очистка воды от фенола. / М.Б. Архипова, Л.Я. Терещенко, Ю.М. Архипов // *Журн. приклад. хим.* – 1995. – Т. 68, № 9. – С. 1563 – 1568.

236. Бокрис Дж.О. Химия окружающей среды / Дж.О. Бокрис. – М.: Химия, 1982. – 672 с.

237. Волгина Т.Н. Исследование деструкции фенола окислительным способом / Т.Н. Волгина, О.С. Кукурина, В.Т. Новиков // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2005. – №13. – С. 41 – 44.

238. Borji1 S.H. Investigation of photocatalytic degradation of phenol by Fe(III)-doped TiO₂ and TiO₂ nanoparticles / S.H. Borji1, S. Nasser1, A. H. Mahvi1 [et al.] // *J. of Environ. Health Sci. Eng.* – 2014. – Vol. 12. – P. 101 – 111.

239. Kerczynski M. Photooxidation of phenol in aqueous nanodispersion of humic acid / M. Kerczynski, A. Czosnyka, M. Nowakowska // *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chem.* – 2007. – Vol. 185. – P. 198 – 205.

240. Drouiche M. Utilization of factorial experiments for the UV/H₂O₂ process in a batch reactor / M. Drouiche, H. Lounici, N. Mameri [et al.] // *Water.* – 2001. – Vol. 27. – P. 551 – 557.

241. Ермаков С.М. Математическая теория оптимального эксперимента / С.М. Ермаков, А.А. Жиглявский. – М.: Наука, 1987. – 320 с.

242. Дрейпер Н. Прикладной регрессионный анализ / Н. Дрейпер, Г. Смит. – М.: Вильямс, 2007. – 912 с.