

М.В. Милюкин, В.Ф. Вакуленко, В.В. Гончарук

ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ГУМИНОВОЙ КИСЛОТЫ ОЗОНОМ И СОВМЕСТНО ОЗОНОМ И УФ-ИЗЛУЧЕНИЕМ

Исследован состав карбонильных соединений при обработке модельных растворов гуминовой кислоты озоном, а также озоном совместно с УФ-излучением. Методом хромато-масс-спектрометрии в процессе окисления гуминовой кислоты идентифицированы 9 альдегидов и 6 кетонов. Проанализировано изменение концентрации формальдегида, ацетальдегида, пропаналя, 2-бутенала и ацетона в зависимости от дозы поглощенного озона и режима УФ-облучения.

В настоящее время одним из недостаточно изученных аспектов применения озона и комбинированных окислительных процессов, так называемых Advanced Oxidation Processes (AOP), в технологии подготовки питьевой воды остается образование и устойчивость побочных продуктов окисления. Характерными продуктами озонлиза органических примесей природных вод являются альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты [1, 2].

Определенные опасения в токсикологическом и гигиеническом плане вызывает присутствие в питьевой воде карбонильных соединений из-за органолептических (запах), мутагенных и канцерогенных свойств альдегидов и кетонов, а также образования токсичных хлорпроизводных при их взаимодействии с хлором [1].

Основную часть (60—90 %) органических примесей природных вод составляют гуминовые и фульвокислоты. При озонировании растворов гуминовых и фульвокислот идентифицированы алифатические альдегиды $C_1—C_5$, диальдегиды, ряд кетонов, альдо- и кетокислот, низкомолекулярные алифатические карбоновые кислоты $C_1—C_5$, окси- и диоксибензойные кислоты и др. [3—5]. Полагают, что альдегиды, кетоны и кетокислоты образуются при взаимодействии молекулярного озона с ароматическими составляющими гуминовых и фульвокислот (*n*-оксибензальдегид, сиреневый альдегид, протокатеховая, феруловая, сиреневая, бензойная, ванилиновая кислоты, резорцин) или их непредельными боковыми заместителями [4]. Кроме того, органические вещества, медленно реагирующие с молекулярным озоном, в природных водах могут окисляться по радикальному механизму с участием гидроксил-радикалов (HO^\bullet) и других продуктов разложения озона (HO_2^\bullet , $O_2^{\bullet-}$), инициаторами и промоторами которого являются гидроксид-ион, пероксид водорода, УФ-излучение и некоторые органические примеси природных вод (в том числе фульвокислоты и продукты их окисления — муравьиная

и глиоксалеваая кислоты). Влияние УФ-облучения на состав продуктов окисления гуминовых и фульвокислот озоном не изучено.

Приведенные данные свидетельствуют о необходимости всестороннего изучения продуктов взаимодействия органических примесей природных вод с окислителями, применяющимися в различных AOP, и разработки эффективных мер по снижению их уровня в питьевой воде.

Цель данной работы — исследование состава карбонильных продуктов озонлиза гуминовой кислоты и зависимости их концентрации от дозы поглощенного озона, продолжительности окисления и режима УФ-облучения при O_3 /УФ-обработке.

Исследования выполнены на лабораторной установке, оснащенной компьютерной системой регистрации технологических параметров процесса озонирования [6]. Обработку модельных растворов гуминовой кислоты озоном и O_3 /УФ проводили в реакторе барботажного типа с погружным источником УФ-излучения, размещенным в кварцевом кожухе. Скорость подачи озона составляла 1.8 ± 0.1 мг/дм³·мин. Интенсивность УФ-облучения, рассчитанная по спектральному распределению излучения ртутно-кварцевой лампы низкого давления ДРБ-8 [7], равнялась 2.72 мВт/см².

Основной раствор гуминовой кислоты (~1 г/дм³) готовили растворением навески коммерческого препарата фирмы Fluka в бидистиллированной воде с добавкой 0.1 М раствора NaOH до pH 10—11. Рабочие растворы гуминовой кислоты получали разбавлением основного раствора бидистиллированной водой. Характеристики модельных растворов гуминовой кислоты следующие: $C=20.4$ мг/дм³; цветность — 131 град; A_{364} (5 см) — 1.09; A_{254} (1 см) — 0.58; ХПК — 21 мг О/дм³; ООУ — 7.5 мг/дм³; ПО (перманганатная окисляемость) — 14.7 мг О/дм³; рН₀ 7.2.

В ходе исследований отдельную порцию раствора гуминовой кислоты ($V=0.625$ дм³) обраба-

тывали озоном до достижения определенной дозы поглощенного озона (D_{O_3}). Продолжительность O_3 /УФ-обработки модельного раствора гуминовой кислоты соответствовала продолжительности озонирования.

Деструкцию гуминовой кислоты в процессе озонирования и O_3 /УФ-обработки контролировали по изменению спектрофотометрических характеристик раствора (его цветности (A_{364}) и оптической плотности при 254 нм (A_{254}), характеризующей ароматическую структуру гуминовой кислоты), а степень окисления — по уменьшению величины химического потребления кислорода (ХПК) и содержания ООУ [6]. Спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой области регистрировали с помощью спектрофотометра Specord UV VIS.

Карбонильные соединения в озонированных и обработанных O_3 /УФ растворах гуминовой кислоты фиксировали в виде стабильных дериватов — 2,4-динитрофенилгидразонов (2,4-ДНФГ) непосредственно после обработки и разложения остаточного озона с помощью полуторакратного избытка тиосульфата натрия. Методики дериватизации, концентрирования, идентификации и определения микропримесей карбонильных соединений в природной воде методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС) изложены в работах [8, 9]. Альдегиды в виде 2,4-ДНФГ, за исключением формальдегида, акролеина и кротонового альдегида, на хроматограммах проявляются двумя пиками за счет *син*- – *анти*-изомеризации, начиная с C_2 . Идентификация 2,4-ДНФГ карбонильных соединений C_1 – C_3 в реальных концентратах не вызывает затруднений, в то время как для 2,4-ДНФГ карбонильных соединений C_4 – C_6 она несколько осложнена возросшим числом структурных изомеров в этих группах. Во избежание ошибок при расшифровке структурных и геометрических изомеров была проведена идентификация соответствующих 2,4-ДНФГ карбонильных соединений в модельной смеси.

Для количественного определения 2,4-ДНФГ карбонильных соединений методом ГХ/МС [9] использовали градуировочные растворы смесей 2,4-ДНФГ карбонильных соединений, приготовленные разбавлением стандартной смеси фирмы Supelco N 4-7651U Carb Method 1004 DNFH Mix 2, а также смеси, приготовленной весовым способом из синтезированных индивидуальных 2,4-ДНФГ карбонильных соединений C_1 – C_5 .

Методом ГХ/МС идентифицированы следующие продукты окисления гуминовой кислоты:

формальдегид, ацетальдегид, пропионовый альдегид (пропаналь), акролеин (пропеналь), масляный альдегид (бутаналь), изомаляновый альдегид (2-метилпропаналь), кротоновый альдегид (2-бутеналь), валериановый альдегид (пентаналь), изо-валериановый альдегид (3-метилбутаналь), ацетон, 2-бутанон, 3-метил-2-бутанон, 3-пентанон, 2-пентанон и 2-гексанон.

В процессе озонирования и O_3 /УФ-обработки растворов гуминовой кислоты этим методом изучено изменение концентрации формальдегида, ацетальдегида, пропионового, кротонового альдегидов и ацетона.

Совместное применение O_3 и УФ-излучения заметно увеличивает скорость деструкции ароматической структуры гуминовой кислоты (по A_{254}) и повышает степень деструкции по обобщенным показателям по сравнению с озонированием, но мало влияет на процесс обесцвечивания модельного раствора (рис. 1, 2). Максимальная степень деструкции озоном гуминовой кислоты в модельном растворе составляет 62 и 43 % соответственно по ХПК и ООУ (рис. 2). УФ-облучение озонируемого раствора гуминовой кислоты повышает степень ее разложения по указанным показателям на 24 и 17 %.

Образование карбонильных соединений при озонировании раствора гуминовой кислоты контролировали в диапазоне D_{O_3} 2.1—22.0 мг/дм³. Диапазон удельных доз озона в данном исследовании (~0.3—3.0 мг O_3 в расчете на один мг ООУ исходного раствора) соответствует диапазону, принятому в зарубежной практике водоподготовки и лабораторных исследованиях (0.2—3.0 мг O_3 /мг ООУ) [5, 10, 11].

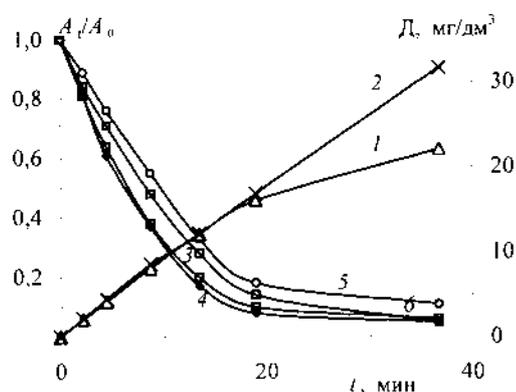


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения озона (1, 2), изменения оптической плотности (A) при 364 (3, 4) и 254 нм (5, 6) раствора гуминовой кислоты при озонировании (1, 3, 5) и O_3 /УФ-обработке (2, 4, 6).

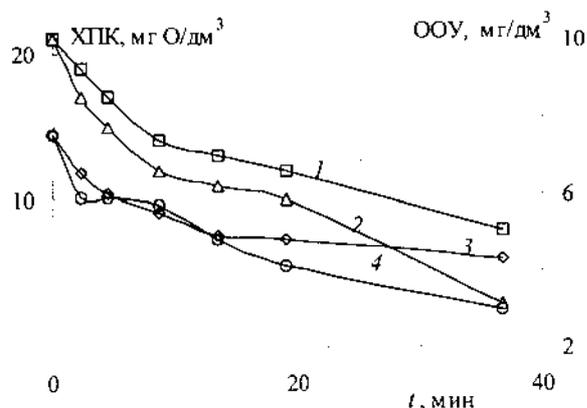


Рис. 2. Изменение значения ХПК (1, 2) и содержания ООУ (3, 4) в растворе гуминовой кислоты при озонировании (1, 3) и $O_3/УФ$ -обработке (2, 4).

В озонированных растворах гуминовой кислоты при дозах поглощенного озона 2.1—12.1 мг/дм³ (0.3—1.6 мг O_3 /мг ООУ) альдегиды не обнаружены (рис. 3, 4). Анализ кинетики изменения спектрофотометрических характеристик модельного раствора гуминовой кислоты (рис. 1) и концентрации альдегидов (рис. 3, 4) показывает, что появление альдегидов соответствует окончанию процесса его обесцвечивания, достигаемому при $D_{O_3} \geq 2$ мг O_3 /мг ООУ. При более высоких D_{O_3} (~2–3 мг O_3 /мг ООУ) основными карбонильными продуктами окисления гуминовой кислоты являются формальдегид, ацетальдегид и ацетон, концентрации которых соответственно составляют 40—49, 34—90 и 10—12 мкг/дм³ (рис. 3, 4). Концентрации кротонового и пропионового альдегидов не превышают 2 мкг/дм³. Концентрации всех перечисленных соединений при озонировании гуминовой кислоты меньше значений их предельно-допустимых концентраций (ПДК) для питьевой воды [12].

В процессе $O_3/УФ$ -обработки раствора гуминовой кислоты существенные концентрации основных карбонильных соединений образуются уже в начальный период. Концентрации ацетальдегида, формальдегида, кротонового альдегида, пропионового альдегида и ацетона достигают максимальных значений, соответственно, 195.9 мкг/дм³ (~1 ПДК), 137.3 мкг/дм³ (~2.7 ПДК), 2.3, 1.9 и 12.1 мкг/дм³ (<0.01 ПДК), при дозах озона, значительно меньших, чем требуются для обесцвечивания раствора гуминовой кислоты (~0.6–1.1 мг O_3 /мг ООУ). В ходе дальнейшей $O_3/УФ$ -обработки раствора гуминовой кислоты (после его обесцвечивания) заметно увеличивается лишь концентрация формальдегида (~1.3–1.9 ПДК) (рис. 3). Концентрация ацетона в растворе гуминовой ки-

слоты при $O_3/УФ$ -обработке дозами >2 мг O_3 /мг ООУ снижается в 2–3 раза по сравнению с озонированием.

Изменение суммарной концентрации альдегидов и кетонов от D_{O_3} (рис. 5) иллюстрирует различия в образовании побочных продуктов окисления при озонировании и $O_3/УФ$ -обработке раствора гуминовой кислоты.

Полученные данные указывают на нецелесообразность использования $O_3/УФ$ -обработки на стадии обесцвечивания высокоцветных природных вод, приводящей к повышению концентрации альдегидов по сравнению с озонированием.

Согласно [13], двухстадийный процесс окисления (озонирование на первой и $O_3/УФ$ -обработка — на второй стадии) повышает степень очистки природных вод от антропогенных микропримесей (пестицидов, СПАВ). Обработка раствора гуминовой кислоты последовательно озонем и

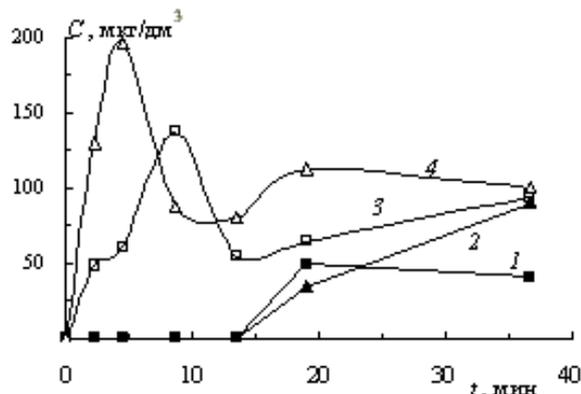


Рис. 3. Изменение концентрации формальдегида (1, 3) и ацетальдегида (2, 4) при озонировании (1, 2) и $O_3/УФ$ -обработке (3, 4) раствора гуминовой кислоты.

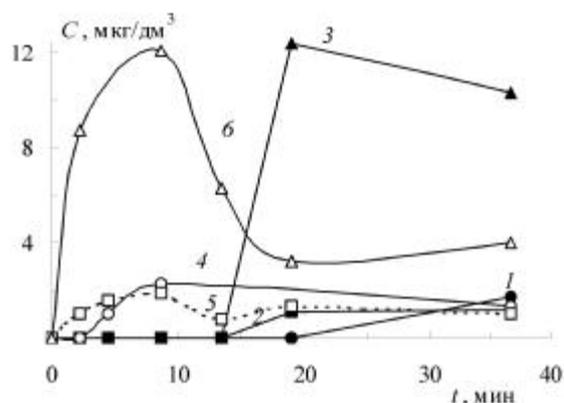


Рис. 4. Изменение концентрации кротонового (1, 4), пропионового (2, 5) альдегидов и ацетона (3, 6) при озонировании (1—3) и $O_3/УФ$ -обработке (4—6) раствора гуминовой кислоты.

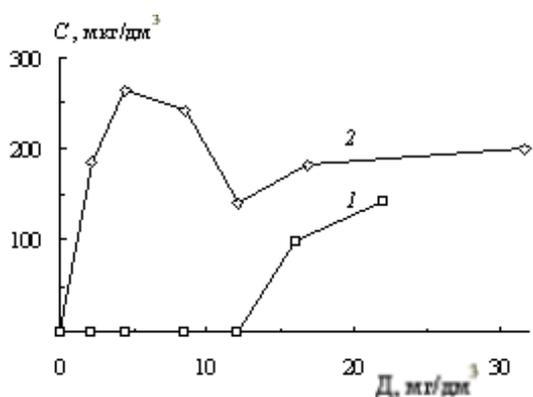


Рис. 5. Изменение суммарной концентрации карбонильных соединений от дозы поглощенного озона в процессе озонирования (1) и O₃/УФ-обработки (2) раствора гуминовой кислоты.

O₃/УФ, при которой УФ-облучение применяется лишь после его обесцвечивания озоном ($t > 13.5$ мин), позволяет избежать образования формальдегида в концентрациях, превышающих ПДК, снизить концентрацию ацетальдегида, пропионового альдегида и суммарную концентрацию карбонильных соединений (на 32 %) по сравнению с непрерывным режимом УФ-облучения (табл. 1).

В табл. 1 показано также изменение концентрации карбонильных соединений при периодическом режиме УФ-облучения озонируемого раствора гуминовой кислоты, то есть чередовании нескольких стадий озонирования и O₃/УФ-обработки, позволяющем сократить суммарную продолжительность УФ-облучения раствора гуминовой кислоты ($t_{УФ} = 11$ мин) до ~0.3 от общей (~3.4 мг O₃/мг ООУ). Указанный режим также способствует снижению концентрации формальдегида по сравнению с озонированием и одностадийной

O₃/УФ-обработкой (до уровня ниже ПДК) и концентрации ацетона — по сравнению с озонированием (в 2–2.5 раза). Суммарная концентрация карбонильных соединений в обработанном таким способом растворе гуминовой кислоты лишь немного превышает таковую в озонированном, но заметно (на 21 %) снижается по сравнению с непрерывным режимом УФ-облучения (табл. 1). Степень минерализации ООУ исследуемого раствора гуминовой кислоты при двухстадийной обработке или периодическом режиме УФ-облучения по сравнению с непрерывной O₃/УФ-обработкой снижается незначительно.

При сравнении результатов озонирования воды различных источников или выделенных из них гуминовых и фульвокислот концентрации образующихся продуктов окисления приводят в расчете на один мг ООУ или один мг поглощенного озона. Согласно [10] среднестатистический выход четырех основных альдегидов суммарно при озонировании природных вод равнялся ~12 мкг, включая ~5 мкг формальдегида, максимальный — соответственно 30 и 13 мкг в расчете на один мг ООУ. Озонирование модельных растворов фульвокислот, содержащих 20 мг/дм³ ООУ, дозами 1–3 мг O₃/мг ООУ продуцировало более высокие концентрации альдегидов C₁–C₃: ~1.5–2.0 мкмоль (то есть ~45–80 мкг) на один мг ООУ [5].

Выходы формальдегида и суммарный выход всех карбонильных соединений в расчете на один мг ООУ при озонировании и двухстадийной обработке исследуемого раствора гуминовой кислоты находятся в приведенном диапазоне значений, характерном для питьевых вод, в то время как при непрерывной O₃/УФ-обработке превышает указанный диапазон (табл. 2).

Наблюдается удовлетворительное соответст-

Т а б л и ц а 1

Влияние режимов УФ-облучения на степень деструкции гуминовой кислоты и концентрацию карбонильных соединений

Режим обработки	t	$t_{УФ}$	$D_{O_3, 3}$ мг/дм ³	$\Delta XПК$	ΔOOU	Концентрация, мкг/дм ³				
	мин					%	формальдегида	ацетальдегида	пропаналя	ацетона
O ₃	19.0	0.0	16.0	38.1	36.0	49.3	34.5	1.1	12.4	99.0
O ₃ /УФ	19.0	19.0	16.9	61.9	45.3	64.2	112.7	1.3	3.2	181.4
O ₃ + O ₃ /УФ	19.0	5.5	17.2	52.4	41.3	35.0	81.9	0.9	5.0	123.8
O ₃	36.75	0.0	22.0	61.9	42.7	40.7	90.2	1.2	10.3	142.4
O ₃ /УФ	36.75	36.75	31.7	85.7	60.0	93.7	100.0	1.0	4.0	200.0
O ₃ + O ₃ /УФ	36.75	11.0	25.2	76.2	57.3	30.3	122.5	0.6	3.9	157.3

Т а б л и ц а 2

Влияние режимов окисления раствора гуминовой кислоты на относительный выход основных карбонильных соединений

Режим обработки	D_{O_3}/OOY_0 , мг/мг	C/OOY_0 , мкг/мг			C/D_{O_3} , мкг/мг O_3		
		формальдегида	ацетальдегида	суммарная	формальдегида	ацетальдегида	суммарная
O_3	2.1	6.6	4.6	13.0	3.1	2.2	6.1
$O_3/УФ$	0.3	6.4	17.2	24.9	22.8	61.5	89.0
	0.6	8.1	26.1	35.0	13.8	44.5	59.6
	1.1	18.3	11.8	31.9	16.2	10.4	28.2
	2.3	8.6	15.0	24.2	3.8	6.7	10.7
$O_3 + O_3/УФ$	2.3	4.7	10.9	16.4	2.0	4.8	7.1

вие с опубликованными данными для концентрации формальдегида и суммарной концентрации основных карбонильных продуктов окисления гуминовой кислоты, отнесенных к 1 мг/дм^3 поглощенного озона (табл. 2). Значения этих параметров, за редким исключением, не превышают диапазонов, приведенных для природных вод (соответственно 1.2–18.0 и 6.0–42.0 мкг/мг O_3 [10]). Однако заслуживает внимания тот факт, что экстремально высокие удельные выходы ацетальдегида и суммы карбонильных соединений наблюдаются при наименьших D_{O_3} (2.1 и 4.4 мг/дм^3) в процессе $O_3/УФ$ -обработки. Значение этих параметров в указанном диапазоне доз, по меньшей мере, в 2–3 раза выше, чем для более высоких D_{O_3} при $O_3/УФ$ -обработке, и на порядок выше по сравнению с озонированием или двухстадийной обработкой.

По-видимому, источниками карбонильных соединений являются различные структурные фрагменты гуминовой кислоты. Интенсивное образование альдегидов при низких D_{O_3} связано с деструкцией легкоокисляемых групп в структуре гуминовой кислоты. При более высоких D_{O_3} образование альдегидов вызвано глубокой деструкцией гуминовых и фульвокислот. Озон, как известно, легче всего взаимодействует с непредельными и ароматическими органическими соединениями. Присутствие полизамещенных ароматических ядер, в том числе, полиоксипроизводных, $C=C$ -связей в алифатических концевых группах и мостиках между ароматическими ядрами в структуре исследуемой гуминовой кислоты [14] облегчает ее взаимодействие с молекулярным озоном. Соотношение ПО/ХПК модельных растворов гуминовой кислоты составляет 0.7, что выше типичных значений указанного параметра для природных вод, равных 0.5–0.6. При озонировании аро-

матических соединений карбонильные соединения C_1-C_3 образуются в конце сложной цепочки превращений, состоящей из последовательного расщепления ароматических ядер и $C=C$ -связей первичных продуктов (производных муконовой, малеиновой, фумаровой кислот). При $O_3/УФ$ -обработке окислителем являются высокоактивные гидроксил-радикалы, реакции которых характеризуются высокими скоростями и неселективностью. Одновременное взаимодействие ОН-радикалов с различными фрагментами структуры гуминовой кислоты (ароматическими ядрами, алкильными заместителями, $C=C$ -связями, сложноэфирными и амидо-аминными группировками, углеводными остатками) в сочетании с высокой скоростью реакций обуславливает высокий выход карбонильных соединений (в расчете на 1 мг/дм^3 поглощенного O_3) при малых D_{O_3} .

Таким образом, методом ГХ/МС в процессе окисления гуминовой кислоты озоном, а также совместно озоном и УФ-излучением идентифицировано 9 альдегидов и 6 кетонов.

Основными карбонильными соединениями при озонировании и $O_3/УФ$ -обработке растворов гуминовой кислоты являются формальдегид, ацетальдегид, ацетон. Их концентрации зависят от дозы поглощенного O_3 и режима УФ-облучения. $O_3/УФ$ -обработка с непрерывным режимом УФ-облучения растворов гуминовой кислоты сопровождается образованием более высоких концентраций альдегидов и кетонов при значительно меньших дозах озона, чем их озонирование. Экстремально высокий суммарный выход карбонильных соединений, в расчете на 1 мг/дм^3 поглощенного O_3 , отмечается при D_{O_3} 2–4 мг/дм^3 . В первую очередь необходимо тщательно контролировать концентрацию формальдегида, поскольку ее зна-

чення в несколько раз превышают ПДК.

Существенно снизить суммарную концентрацию карбонильных соединений и формальдегида, в частности, по сравнению с O₃/УФ-обработкой позволяет двухстадийный процесс окисления (последовательно озоном и O₃/УФ) или периодический режим УФ-облучения озонируемого раствора гуминовой кислоты.

РЕЗЮМЕ. Досліджено склад карбонільних сполук при обробці модельних розчинів гумінової кислоти озоном, а також озоном спільно з УФ-випромінюванням. Методом хромато-мас-спектрометрії в процесі окиснення гумінової кислоти ідентифіковано 9 альдегідів і 6 кетонів. Проаналізовано зміну концентрації формальдегіду, ацетальдегіду, пропаналь, 2-бутеналь та ацетону в залежності від дози поглиненого озону і режиму УФ-опромінювання.

SUMMARY. Composition of carbonyl compounds have been studied in the course of treatment of model solution of humic acid with ozone and O₃/UV. Nine aldehydes and six ketones have been identified as humic acid oxidation products by chromato-mass-spectrometry. Concentration changes of the main compounds (formaldehyde, acetaldehyde, propanal, 2-butenal, acetone) have been studied depending on dose of ozone absorbed and UV irradiation mode.

1. Миллюкин М.В., Гончарук В.В., Вакуленко В.Ф. // Химия и технол. воды. -1999. -21, № 3. -С. 245—258.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев

2. Richardson S.D., Thruston A.D., Caughran T.V. // Environ. Sci. and Technol. -1999. -33, № 19. -P. 3368—3377.
3. Legube B., Croue J.P., De Laat J., Dore M. // Ozone: Sci. and Eng. -1989. -11, № 1. -P. 69—91.
4. Matsudo H., Yamamori H., Sato T. et al. // Water Sci. and Technol. -1992. -25, № 11. -P. 363—370.
5. Andrews S.A., Huck P.M., Coutts R.T. // Vom Wasser. -1993. -81. -S. 151—165.
6. Гончарук В.В., Вакуленко В.Ф., Сова А.Н. и др. // Химия и технол. воды. -2003. -25, № 5. -С. 407—427.
7. Гончарук В.В., Черногорец М.П., Потапенко Н.Г. и др. // Там же. -2002. -24, № 4. -С. 316—327.
8. Миллюкин М.В., Гогоман И.В. // Там же. -1998. -20, № 6. -С. 569—584.
9. Миллюкин М.В., Гогоман И.В. // Там же. -1999. -21, № 1. -С. 23—29.
10. Weinberg H.S., Glaze W.H., Krasner S.W., Sclimenti M.J. // J. Amer. Water Works Assoc. -1993. -85, № 5. -P. 72—5.
11. Miltner R.Y., Shukairy H.T., Summers R.S. // Ibid. -1992. -84, № 11. -P. 53—62.
12. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. -М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002.
13. Гончарук В.В., Вакуленко В.Ф., Сова А.Н., Олейник Л.М. // Химия и технол. воды. -2004. -26, № 1. -С. 34—49.
14. Ebenga J.-P., Imbenotte M., Pommery J. et al. // Water Res. -1986. -20, № 11. -P. 1383—1392.

Поступила 29.07.2005