

# ДЕГРАДАЦИЯ гербицида 2,4-Д и 2,4-дихлорфенола в воде при ДЕЙСТВИИ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ЭКСИЛАМП

Изучена деградация 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и 2,4-дихлорфенола в воде в зависимости от длины волны и мощности УФ излучения эксиламп КгСl и ХеВг. После фотообработки водных растворов 2,4-Д в течение 120 мин концентрация гербицида снижалась на 60-70 %. Биолуминесцентный тест показал, что длительное облучение растворов исследуемых молекул не приводит к увеличению токсичности растворов.



## Введение

Широкое использование пестицидов и гербицидов в сельском хозяйстве в течение прошлых нескольких десятилетий привело к значительному увеличению числа устойчивых органических соединений в природной воде [1, 2]. Изучение превращений устойчивых токсичных соединений в природе и выбор наиболее оптимальных методов утилизации гербицидов являются важными задачами охраны окружающей среды и рационального природопользования [3]. Хлорированные вещества являются канцерогенами и имеют тенденцию накапливаться в жировых тканях живых организмов [4, 5]. Поэтому возрастает интерес к удалению этих загрязнителей их окружающей среды после использования [6]. В последние годы актуальным становится исследование эффективности новых источников УФ-излучения, позволяющих

**Н.О. Вершинин\***, аспирант, ФГБОУ ВПО Национальный исследовательский Томский государственный университет

**О.Н. Чайковская**, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, ФГБОУ ВПО Национальный исследовательский Томский государственный университет

оказывать влияние на различные электронно-возбужденные состояния органических молекул. Такими источниками являются эксиплексные лампы, которые находят все более широкое применение в области фотоллиза токсикантов [7, 8]. Перспективной технологией для разрушения хлорированных органических соединений является применение комбинации физико-химических методов с использованием УФ излучения и биодеградации [9-11].

Целью данной работы является изучение закономерностей фототрансформации 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) и 2,4-дихлорфенола (2,4-ДХФ) от длины волны и мощности УФ излучения эксиламп.

Исходя из поставленной цели, были сформулированы следующие задачи:

1. определение основных продуктов фототрансформации гербицида методом хромато-масс-спектрометрии;
2. оценка степени минерализации водных растворов гербицида после облучения на основании анализа на общий органический углерод;

\*Адрес для корреспонденции: [nik\\_vershinin@mail.ru](mailto:nik_vershinin@mail.ru)

3. исследование динамики изменения концентрации хлорид-иона и суммарного содержания хинонов в зависимости от времени и волны длины облучения;

4. оценка токсичности водных растворов 2,4-Д после облучения;

5. исследование устойчивости полученных фотопродуктов к дальнейшему био-разложению на основании определения химического и биологического потребления кислорода (**ХПК** и **БПК<sub>5</sub>**).

## Материалы и методы исследования

Объектам исследования были выбраны 2,4-Д и 2,4-ДХФ, химическая чистота 95 % (фирма «Aldrich»). Исследуемая концентрация веществ в водных растворах варьировалась от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $2 \cdot 10^{-3}$  М.

В качестве источников УФ излучения для фотохимических исследований были использованы импульсные эксцилампы KrCl с длиной волны излучения  $\lambda_{изл} = 222$  нм и XeBr ( $\lambda_{изл} = 283$  нм) с параметрами  $Dl = 5-10$  нм,  $W_{пик} = 18$  мВт $\times$ см $^{-2}$ ,  $f = 200$  кГц, длительность импульса 1 мкс [7-9].

Водные растворы объемом 50 мл при pH 5,6 облучали при постоянном перемешивании, расстояние от лампы до облучаемого раствора составляло 9,5 см. За время облучения (15-120 мин) поглощенная исследуемым раствором энергия составляла  $1 \div 10$  Дж/см $^2$ .

Спектры поглощения 2,4-Д и 2,4-ДХФ до и после облучения регистрировали

**Е.А. Каретникова**, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории биотехнологий, ФГБУН Институт водных и экологических проблем Дальневосточного отделения Российской академии наук

**И.В. Соколова**, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, Сибирский физико-технический институт (ФГБОУ ВПО Национальный исследовательский Томский государственный университет)

с помощью спектрофотометра UV-Vis Spectrometry UNICAM (США). Спектры флуоресценции и биолюминесценции регистрировали на флуориметре Cary Eclipse (Австралия). Оценка токсичности продуктов фототрансформации 2,4-Д проводили с помощью биолюминесцентного биотеста Микробиосенсор-677Ф на основе лиофильно высушенных люминесцентных бактерий *Photobacterium phosphoreum*, производимого в Институте биофизики СО РАН по ранее описанной методике [12]. Биodeградебельность растворов до и после облучения оценивали по соотношению БПК<sub>5</sub>/ХПК [13]. Для определения БПК<sub>5</sub> использовали активный ил с очистных сооружений г. Томска. Ил пропускали через бумажный фильтр, а затем через мембранный фильтр с диаметром пор 1 мкм (Владипор, Россия). Бактериальные клетки отделяли на мембранном фильтре с диаметром пор 0,2 мкм, промывали физиологическим раствором (0,5 % NaCl) и полученную суспензию использовали для исследования биодеградации молекул до и после облучения.

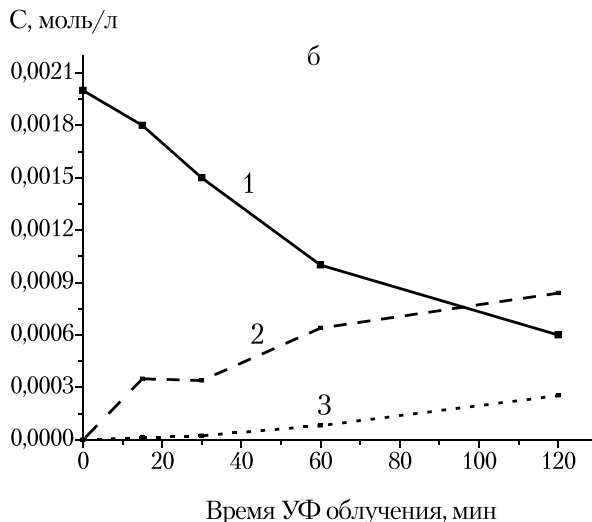
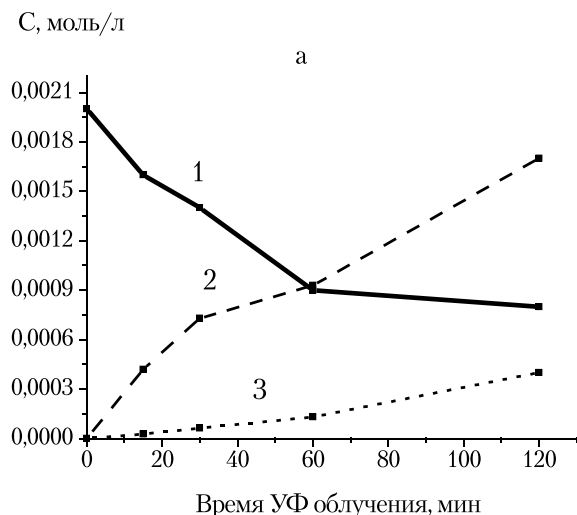
Для определения концентрации 2,4-Д и качественного состава фотопродуктов после УФ облучения пробы предварительно подкисляли HCl до pH 1 и экстрагировали диэтиловым эфиром. Экстракты упаривали в токе воздуха до объема 0,5 мл. Хромато-масс-спектрометрический анализ образцов проводили на приборе Finnigan, модель Trace DSQ (фирма «Thermo Electron Chromatography and Mass Spectrometry Division», США). Условия определения: колонка Trace TR-5MS, температура 100 °С (5 мин), нагрев со скоростью 10 °С/мин до 180 °С (5 мин), нагрев со скоростью 100 °С/мин до 300 °С (1 мин), газ-носитель – гелий. Фототрансформация 2,4-ДХФ была исследована на факультете химических технологий Университета Мурсии в Испании с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии Varian Prostar 210 с UV-VIS детектором и фазовой колонкой C18.

Определение содержания хлорид-иона в воде производили титрованием азотнокислой ртутью в присутствии индикатора дифенилкарбазона [4]. Суммарное содержание хинонов определяли фотометрическим методом с помощью стандартов бензолсульфоновой кислоты и 4-бензохинона [4]. Общий органический углерод ( $C_{орг}$ ) определяли методом высокотемпературного каталитического окисления на ТОС-анализаторе Shimadzu TOC-V.

Таблица 1

Соотношение различных параметров водных растворов 2,4-Д ( $C = 2 \times 10^{-3}$  М) до и после УФ облучения

Эксцилампа	Время облучения, мин	Биолюминесцентный индекс $BI = I/I_0$	$C_{орг}$ , мг/см $^3$	БПК <sub>5</sub> /ХПК
-	-	0,58	187	0,1
KrCl	60	0,73	179	0,2
	120	0,69	170	0,15
XeBr	60	0,98	182	0,11
	120	0,87	175	0,14



**Рис. 1.** Фотолиз 2,4-Д (1), образование хлорид-иона (2), образование соединений хиноновой структуры под действием КгСl (а) и ХеВг (б) эксилампы.

## Результаты и их обсуждение

### Фототрансформация 2,4-дихлорфенок-суксусной кислоты

По данным хромато-масс-спектрометрического анализа через 15 мин облучения начальная концентрация 2,4-Д ( $2 \cdot 10^{-3}$  М) под действием излучения КгСl эксилампы слабо снижалась на 20 %, под действием ХеВг эксилампы на 10 %, а через 120 мин на 60 и 70 %, соответственно. Для обеих длин волн излучения скорость исчезновения 2,4-Д была подобной (рис. 1). Квантовый выход фотопревращения 2,4-Д составляет всего 0,07 для обеих длин волн излучения. Содержание  $C_{\text{орг}}$  в растворе за время облучения 120 мин уменьшалось только на 10 % (табл. 1).

С одной стороны, содержание хлорид-ионов в растворе за время облучения КгСl эксилампой в течение 30 мин в 2 раза больше, чем для излучения  $\lambda = 283$  нм (рис. 1), что указывает на факт эффективного дехлорирования исходного соединения. С другой стороны, эффективность образования 2,4-ДХФ после 120 мин облучения была в 2,5 раза выше под действием излучения КгСl эксилампы, чем под действием ХеВг эксилампы (рис. 1).

Это свидетельствует о том, что за указанный период времени облучения происходит трансформация 2,4-Д до различных фотопродуктов, включая как моно-, так и

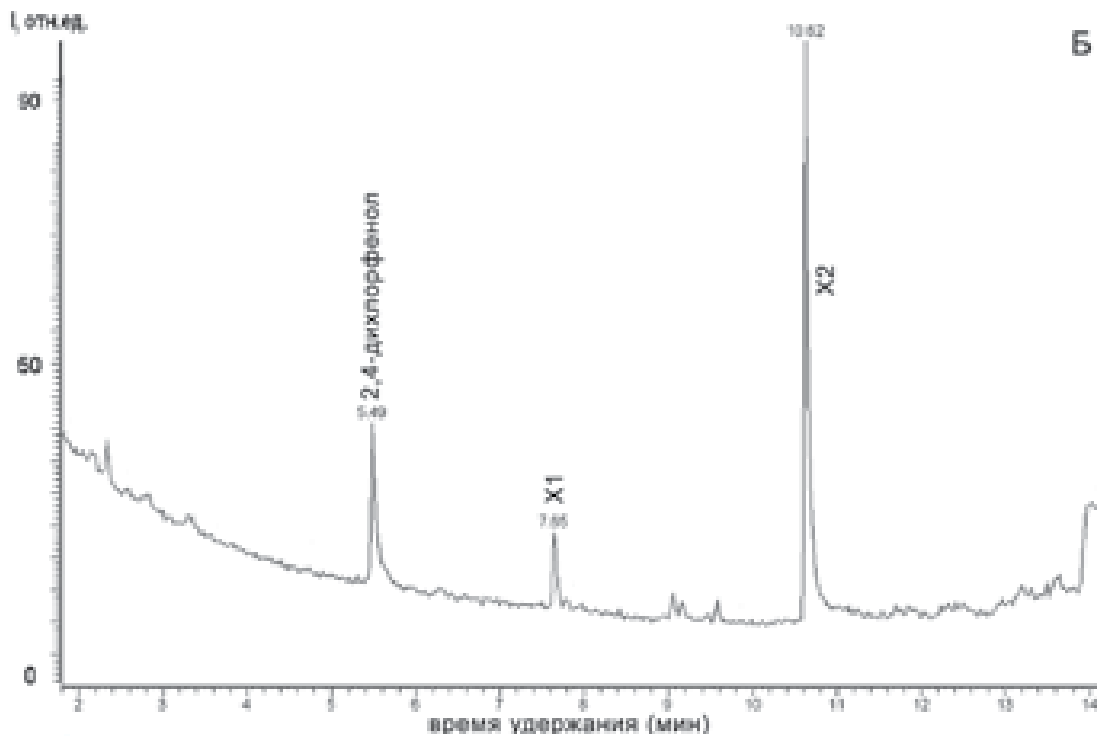
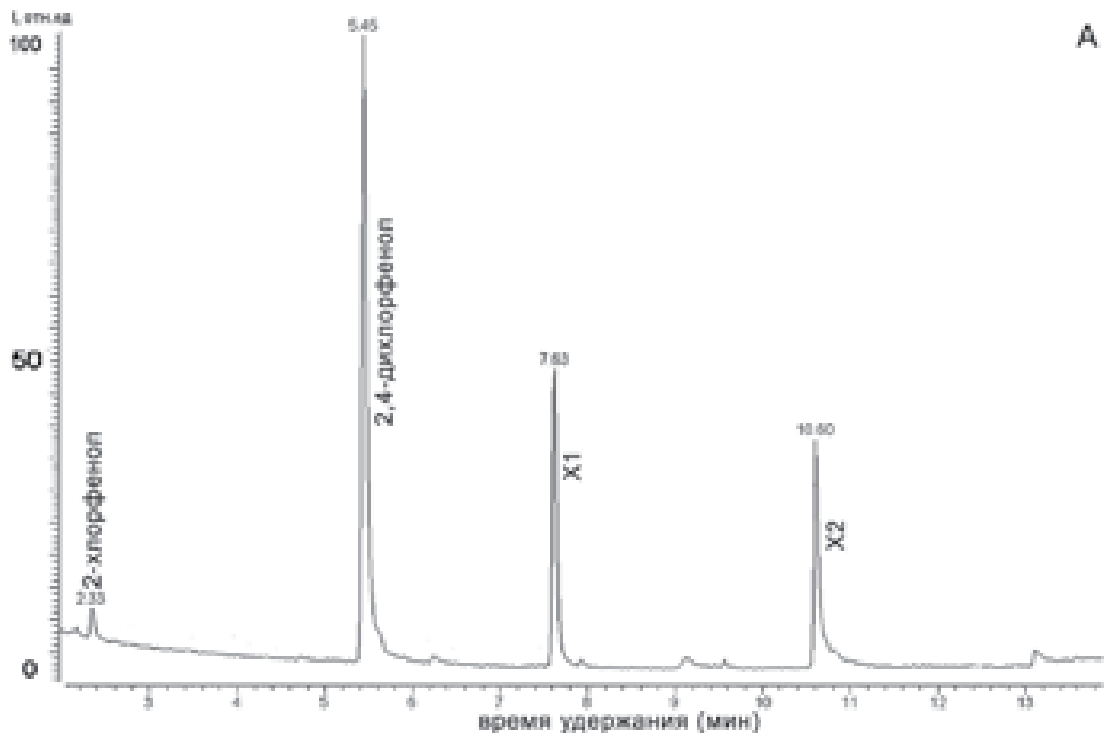
### Ключевые слова:

вода, эксилампы, деградация, гербициды, биолюминесценция

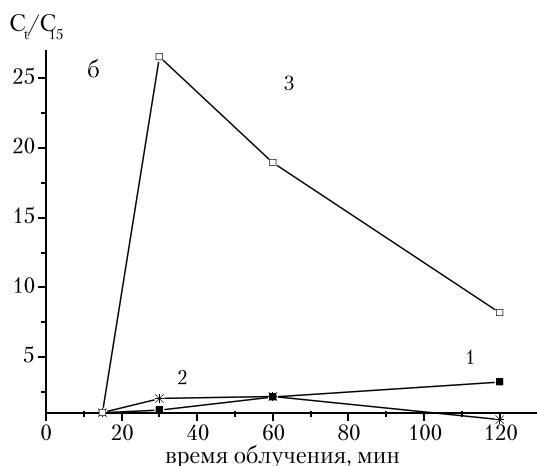
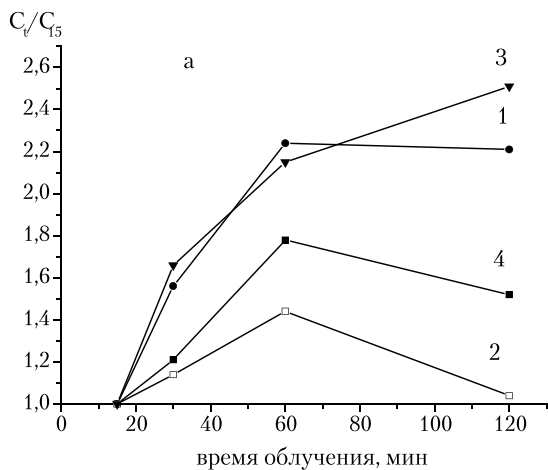
дихлорированные соединения, но не минерализация исходного токсиканта до  $\text{CO}_2$ . Это согласуется с литературными данными об эффективности фототрансформации хлорзамещенных ароматических соединений в высоких концентрациях [14] и образованием 2,4-ДХФ как доминирующего фотопродукта в ходе прямого фотолиза при воздействии ртутной лампы.

Данные хромато-масс-спектрометрического анализа показали, что главным продуктом прямого фотолиза 2,4-Д под действием излучения КгСl эксилампы является 2,4-ДХФ (время удержания 5,45 мин). Содержание 2,4-ДХФ в растворе 2,4-Д после 120 мин облучения в 2,5 раза превышало содержание 2,4-ДХФ в случае ХеВг эксилампы (рис. 2), в то время как доминирующим фотопродуктом для последней лампы являлось соединение со структурой X2 (время удержания 10,62 мин) с одним атомом хлора. Фотопродукт X1 (время удержания 7,65 мин) гораздо менее значим по содержанию в облученном водном растворе. К сожалению, база данных прибора Finnigan, не позволила нам установить точные структуры полученных фотопродуктов.

При воздействии КгСl эксилампы в это же время в следовых количествах были зафиксированы 2-хлорфенол (под действием ХеВг эксилампы данное соединение в растворе появлялось только через 60 мин) и 2-хлоргидрохинон, наличие которого при



**Рис. 2.** Хроматограмма водного раствора 2,4-Д ( $2 \cdot 10^{-3}$  М) после 120 мин УФ облучения KrCl (а) и XeBr (б) эксимерными лампами.



**Рис. 3.** Динамика изменения концентрации основных фотопродуктов 2,4-Д после УФ облучения КгСл (а) и ХеВг (б) эксилампами: 1 — 2,4-ДХФ; 2 — Х1; 3 — Х2; 4 — 2-хлорфенол.

воздействии ХеВг эксилампы в растворах не было зафиксировано. Концентрация 2-хлоргидрохинона с увеличением времени УФ воздействия увеличивалась. Вероятнее всего, наличие высокого содержания хлорид-ионов в растворе 2,4-Д после облучения КгСл эксилампой и приводит к образованию фотопродуктов с большим содержанием хлора в структуре по сравнению с применением излучения ХеВг эксилампы.

Динамика изменения концентраций доминирующих фотопродуктов представлена на рис. 3 ( $C_t/C_{15}$  — отношение текущей концентрации ( $C_t$ ) к концентрации на 15 минуте ( $C_{15}$ ) облучения). Через 120 мин облучения КгСл эксилампой в растворе был обнаружен в следовых количествах дигидроксibenзальдегид. Особенностью фототрансформации 2,4-Д под действием ХеВг эксилампы являлось резкое увеличение концентрации неизвестного фотопродукта Х2

после 30 мин воздействия. Фотохимическая трансформация 2,4-Д при воздействии КгСл и ХеВг эксилампами сопровождается образованием одинакового качественного состава доминирующих фотопродуктов, но отличается динамикой изменения концентраций фотопродуктов в течение облучения.

Оценка токсичности 2,4-Д и продуктов фотолитиза после облучения КгСл и ХеВг эксилампами показала, что после воздействия УФ-излучением биоломинесцентный индекс увеличивался, т.е. токсичность растворов уменьшалась (табл. 1).

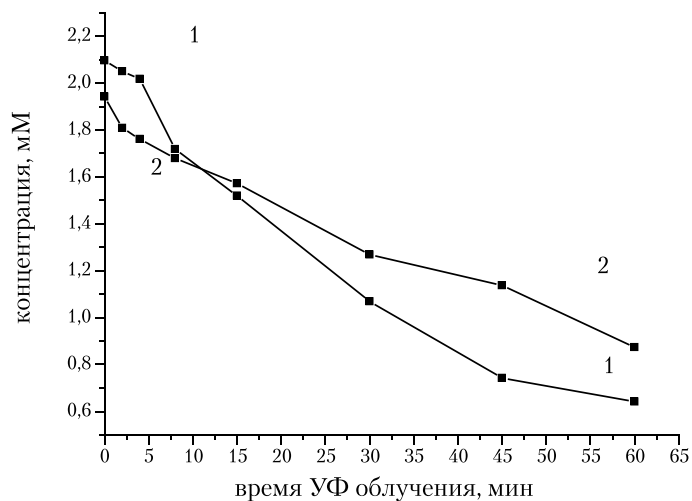
#### *Биодеградальность растворов 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты после фототрансформации*

Исследование возможности совмещения процессов фото- и биодеградации является актуальной задачей, поскольку комбинирование методов позволяет проводить более полную очистку вод от токсичных соединений. В то же время биологические методы очистки являются одними из самых простых в плане аппаратного оснащения. В связи с этим была исследована биодеградальность растворов 2,4-Д после фототрансформации. Величина БПК<sub>5</sub> после фотолитиза возрастала по сравнению с необлученным вариантом (43 мгО/л) и составляла 93 и 71 мгО/л для растворов, обработанных КгСл и ХеВг эксилампами, соответственно. Однако соотношение БПК<sub>5</sub>/ХПК для облученных растворов незначительно возросло по сравнению с необлученным (табл. 1). Значения данного соотношения были

**Таблица 3**

**Концентрация (мкМ) фотопродуктов в растворе 2,4-ДХФ после облучения по данным хроматографии**

Соединение	Эксилампа	Время облучения, мин						
		2	4	8	15	30	45	60
хлоркатехол	КгСл	4	10	22	23	58	67	76
	ХеВг	3	7	14	25	40	43	40
хлоргидрохинон	КгСл	3	7	16	43	48	63	77
	ХеВг	46	0	0	3	8	15	19
хлорбензохинон	КгСл				0,7			
	ХеВг	0	0	0	0	0	0	0
гидрохинон	КгСл	6	6	4	18	24	46	59
	ХеВг	0	31	28	6	21	57	90



**Рис. 4.** Динамика убыли 2,4-ДХФ при облучении KгСl (1) и ХеВr (2) эксиллампами.

ниже величины 0,4, которая является границей между соединениями устойчивыми к биоразложению и биodeградебельными, т.е. УФ облучение раствора 2,4-Д в течение 120 мин не приводило к увеличению биodeградебельности. Это объясняется несколькими причинами. Во-первых, в течение указанного времени не происходит полной трансформации 2,4-Д. Во-вторых, основные фотопродукты, накапливающиеся в рас-

творе после 120 мин облучения, являются хлорсодержащими и их биологическая утилизация требует периода адаптации микроорганизмов-деструкторов.

*Фототрансформация 2,4-дихлорфенола по данным хромато-масс-спектрометрии*

Убыль 2,4-ДХФ после 60 мин облучения KгСl эксилампой составила примерно 80 %, ХеВr — около 70 %. Фототрансформация 2,4-ДХФ сопровождалась дехлорированием и замещением атома хлора гидроксильной группой с образованием 2-гидрокси-4-хлорфенола и 2-хлор-4-гидроксифенола.

Авторы работ [15, 16] указывают на то, что гидроксильные радикалы принимают активное участие в деградации хлорированных фенолов. Механизм взаимодействия гидроксильного радикала с 2,4-Д и 2,4-ДХФ имеет схожий характер.

Времена жизни 2,4-ДХФ и 2,4-Д после облучения различными источниками с одинаковой дозой энергии разные. В случае 2,4-ДХФ эта величина является большей. Так период полураспада при воздействии дозой 5,3 крад/мин для 2,4-ДХФ составило 13 мин, для 2,4-Д — 9 мин. При взаимодействии гидроксильного радикала с 2,4-Д, независимо от используемого физико-химического метода, 2,4-ДХФ является доминирующим промежуточным продуктом. В табл. 2 приведены результаты фотолиза водных растворов 2,4-ДХФ, сопровождающегося





Таблица 2

Изменение содержания 2,4-ДХФ, хлорид-иона и суммарного содержания соединений хиноновых структур в водных растворах 2,4-ДХФ после УФ облучения

№	Эксилампа	Время воздействия, мин	E, Дж/см <sup>3</sup> (±0,001)	Концентрация, М	
				Хлорид-ион × 10 <sup>-4</sup> (± 1 × 10 <sup>-5</sup> )	Хиноны × 10 <sup>-5</sup> (± 1 × 10 <sup>-6</sup> )
1	KrCl	0	0	0	0
2		8	0,6	1,8	16,1
3		15	1,2	4,8	21,2
4		30	2,4	7,1	29,2
5		60	9,6	12,8	40,9
6	XeBr	8	0,48	1,3	5,2
7		15	0,96	1,9	7,4
8		30	1,92	3,9	11,6
9		60	7,68	5,8	23,6

процессами дехлорирования и образования соединений хиноновых структур.

Из данных (рис. 4) следует, что до 8 мин УФ облучения эффективность фотолиза при возбуждении ХеВг эксилампы выше, чем при воздействии КгСл. Это можно объяснить разным механизмом фототрансформации 2,4-дихлорфенола. До 4 мин облучения ХеВг эксилампой происходит прямой фотолиз связи С-Сл и образование хлоргидрохинона и гидрохинона (табл. 3). После дальнейшего облучения этот процесс резко замедляется и интенсивно образуется хлоркатехол, в то время как при возбуждении КгСл эксилампой, по-видимому, процесс фототрансформации 2,4-дихлорфенола происходит по многоканальному механизму с интенсивным образованием хлоркатехола и хлоргидрохинона уже на первых минутах облучения.

## Заключение

Таким образом, воздействие УФ излучением эксиплексных ламп на 2,4-Д приводит к трансформации гербицида. Облучение КгСл эксилампой приводит к более интенсивному дегалогенированию исходного токсиканта и образующихся фотопродуктов, что подтверждается появлением в растворе дигидробензальдегида через 120 мин воздействия. Известно, что многие ток-

сиканты обладают эффектом синергизма, что обуславливает их экологическую опасность и необходимость более глубокой деградации. Биоломинесцентный индекс подтвердил, что после фотолиза как исходного токсиканта, так и фотопродуктов растворы не обладали высокой токсичностью, что делает возможным комбинирование фотохимических и биологических методов очистки.

*Работа выполнена при финансовой помощи гранта президента РФ на поддержку ведущей научной школы (№НШ-512.2012.2) и гранта РФФИ №10-08-90706-моб\_ст.*

## Литература

1. Елин Е.С. Фенольные соединения в биосфере. Новосибирск: СО РАН, 2001. 392 с.
2. Муравьев А.Г. Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами. СПб.: Крисмас+, 2004. 248 с.
3. Карасевич Ю.Н. Основы селекции микроорганизмов, утилизирующих синтетические органические соединения. М.: Наука, 1982. 144 с.
4. Кузубова Л.И. Органические загрязнители питьевой воды. Аналит. обзор / С.В. Морозов. Новосибирск: Изд-во Ин-та орган. химии, 1993. 166 с.
5. Nicolaisen M.H. Transcription dynamics of the functional tfdA gene during MCPA herbicide degradation by *Cupriavidus necator* AEO106

- (pRO101) in agricultural soil / M.H. Nicolaisen, J. Bælum, C.S. Jacobsen, J. Sørensen // *Environmental Microbiology*. 2008. V. 10. № 3. P. 571-579.
6. Laganà A. Occurrence and determination of herbicides and their major transformation products in environmental waters / A. Laganà, A. Bacaloni, I. De Leva, A. Faberi, G. Fago, A. Marino // *Anal. Chim. Acta*. 2002. V. 462. P. 187-198.
  7. Соснин Э.А. Эксилампы ёмкостного разряда / Э.А. Соснин, М.В. Ерофеев, В.Ф. Тарасенко, Д.В. Шитц // *Приборы и техника эксперимента*. 2002. № 6. С. 116-117.
  8. Соснин Э.А. Исследование эксплуатационных характеристик эксиламп ёмкостного разряда / Э.А. Соснин, М.В. Ерофеев, А.А. Лисенко, В.Ф. Тарасенко, Д.В. Шитц // *Оптический журнал*. 2002. Т. 69. № 7. С. 77-80.
  9. Sosnin E. Applications of capacitive and barrier discharge excilamps in photoscience / E. Sosnin, T. Oppenlander, V. Tarasenko // *J. Photochem. Photobiol. C: Reviews*. 2006. V. 7. P. 145-163.
  10. Соколов Э.М. Технология очистки промышленных сточных вод от фенольных соединений / Э.М. Соколов, Л.Э. Шейнкман, Д.В. Дергунов // *Вода: химия и экология*. 2012. № 4. С. 26-32.
  11. Воробьева Н.И. Комбинированная окислительная деструкция орто- и пара-хлорфенола в воде ультрафиолетовым излучением эксиламп / Н.И. Воробьева, Г.Г. Матафонова, В.Б. Батоев // *Вода: химия и экология*. 2012. № 9. С. 32-36.
  12. Tchaikovskaya O. The role of UV-irradiation pretreatment on the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water / O. Tchaikovskaya, I. Sokolova, G. Mayer, E. Karetnikova, E. Lipatnikova, S. Kuzmina, D. Volostnov // *Luminescence*. 2011. V. 26. P. 156-161.
  13. Ledger T. Chlorophenol Hydroxylases Encoded by Plasmid pJP4 Differentially Contribute to Chlorophenoxyacetic Acid Degradation / T. Ledger, D.H. Pieper, B. González // *Appl. Environ. Microbiol.* 2006. V. 72. No. 4. P. 2783-2792.
  14. Pichat P. Destruction of 2,4-dichlorophenoxyethanoic acid (2,4-D) in water by TiO<sub>2</sub>-UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-UV or direct photolysis / P. Pichat, J. — C. D'Oliveira, J. — F. Maffre, D. Mas // *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air* / Eds. Ollis D.F., Al-Ekabi H. Elsevier: Amsterdam. 1993. P. 683-688.
  15. Pulgarin C. Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactors useful in mineralization of biorecalcitrant industrial pollutants / C. Pulgarin, M. Invernizzi, S. Parra, V. Sarria, R. Polania, P. Peringer // *Catal. Today*. 1999. V. 54. P. 341-352.
  16. Kamat P. Hydroxyl radical's role in the remediation of the a common herbicide, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) / P. Kamat, O. Wiest, J. Peller // *J. Phys. Chem. A*. 2004. V. 108. P. 10925–10933.

N.O. Vershinin, O.N. Chaikovskaya, E.A. Karetnikova, I.V. Sokolova

## WATER DEGRADATION OF 2,4-D AND 2,4-DICHLOROPHENOL HERBICIDES UNDER UV EMISSION FROM EXCIMER SOURCES

Water degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and 4-dichlorophenol was studied depending on wave length and power of UV emission from KrCl and XeBr excimer sources. After 120 min photoprocessing of water-dissolved 2,4-D its concentration was down by 60-70 per cent. A bioluminescent test showed that long-term UV exposure of solutions under discussion does not result in increasing toxicity.

**Key words:** water, excimer sources, degradation, herbicides, bioluminescence