

**TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL**

Keemiatehnika instituut

Keskkonnakaitse ja keemiatehnoloogia õppetool

**Mikroaasteaine alakloori lagundamine Fenton-  
protsessidega:  
kineetika, reaktsiooni mehhanismid ja laguproduktid**

Magistritöö

**Deniss Pastuhhov**

Juhendaja:

MSc Juri Bolobajev, Keemiatehnika instituut

Rakenduskeemia ja biotehnoloogia õppekava YASM02/12

TALLINN 2015

Deklareerin, et käesolev magistritöö, mis on minu iseseisva töö tulemus, on esitatud Tallinna Tehnikaülikooli magistrikraadi taotlemiseks ja et selle alusel ei ole varem taotletud akadeemilist kraadi.

Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud või (avaldamata tööde korral) toodud autorlus välja põhitekstis.

.....  
Deniss Pastuhhov

**ТАЛЛИННСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

Институт химической техники

Кафедра химической технологии и технологии защиты окружающей среды

**Дегградация микрозагрязнителя алахлора процессами  
Фентона: кинетика, механизмы реакции и продукты  
разложения**

Магистерская работа

**Денис Пастухов**

Руководитель:

магистр Юрий Болобаев, Институт химической техники

Прикладная химия и биотехнология YASB02/12

ТАЛЛИНН 2015

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	6
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	7
1.1. Пестициды .....	7
1.2. Выбор вещества для исследований .....	7
1.3. Алахлор .....	8
1.3.1. Общие факты и применение .....	8
1.3.2. Химические и физические свойства алахлора .....	9
1.3.3. Токсичность и канцерогенность алахлора .....	10
1.3.3.1. Токсичность для лабораторных животных .....	10
1.3.3.2. Канцерогенность алахлора .....	11
1.3.3.3. Влияние алахлора на человека .....	11
1.3.3.4. Токсичность в водной среде .....	13
1.4. Усовершенствованные окислительные процессы .....	15
1.4.1. Общие сведения .....	15
1.4.2. Реактив Фентона .....	18
1.4.3. Фентон-подобная система .....	20
1.4.4. Эффективность процессов Фентона .....	21
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ .....	25
2.1. Используемые реагенты .....	25
2.2. Разложение алахлора .....	25
2.3. Определение константы скорости реакции гидроксильных радикалов с алахлором .....	26
2.4. Аналитические методы .....	28
2.4.1. Высокоэффективная жидкостная хроматография с масс-спектрометрией (HPLC-MS) .....	28
2.4.2. Измерение pH .....	28
2.4.3. Анализ на общий органический углерод (TOC) .....	29
2.4.4. Определение концентрации пероксида водорода в водных растворах .....	30
2.4.5. Газовая хроматография с масс-спектрометрией (GC-MS) .....	30

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ .....	32
3.1. Результаты разложения алахлора.....	32
3.2. Определение константы скорости реакции второго порядка .....	38
3.3. Минерализация алахлора .....	39
3.4. Определение продуктов реакции .....	42
ВЫВОДЫ .....	47
RESÜMEE .....	49
ABSTRACT .....	51
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	53

## ВВЕДЕНИЕ

Алахлор – один из наиболее распространённых по всему миру гербицидов. Его активное производство и повсеместное использование в сельском хозяйстве зачастую приводят к его попаданию в сточные воды и водоёмы и накоплению в них. Алахлор способен оказывать особенно губительное воздействие на фауну и флору водной среды. В дальнейшем не исключено его попадание и в организм человека, для которого рассматриваемый гербицид также токсичен и является потенциальным канцерогеном.

Как опасное вещество, алахлор подлежит удалению из водной среды. Доступно довольно большое количество статей по разложению водных растворов алахлора различными методами, в числе которых, к примеру, электрохимические процессы (Piri et al., 2014), окисление мицелиальными грибами (Słaba et al., 2013), радиолитиз гамма-лучами (Choi et al., 2010) и озонирование (Li et al., 2007<sup>a</sup>). Наше исследование было сосредоточено на окислении алахлора реагентом Фентона (смесью пероксида водорода и ионов двухвалентного железа) и его модификациями – пероксидом водорода с ионами трёхвалентного железа (вместе с восстановителем – аскорбиновой кислотой или без него). Основной окислительной силой данных реакционных процессов, относящихся к усовершенствованным процессам окисления, являются образующиеся гидроксильные радикалы. В данной работе исследовалась не только эффективность удаления алахлора из водных растворов, но и его минерализация, изучались кинетика (определялись порядок и константы скорости реакции) и образовавшиеся продукты реакции разложения.

Помимо изучения непосредственно окисления алахлора, упор был сделан и на наблюдении за возможностью модифицированного реагента Фентона (с  $\text{Fe}^{3+}$  вместо  $\text{Fe}^{2+}$ ) являться эффективным окислителем органического субстрата. Это связано с образованием в ходе классического процесса Фентона большого количества ионов трёхвалентного железа. Обычно образующееся трёхвалентное железо рассматривается как побочный продукт реакции разложения, подлежащий утилизации. Однако мы пытались исследовать возможность повторного применения  $\text{Fe}^{3+}$  в качестве одного из основных компонентов окислительной смеси.

# 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1. Пестициды

Пестицидом называются вещество или смесь веществ, предназначенные для борьбы (уничтожение, превентивные меры, ослабление эффекта воздействия) с каким-либо вредителем (USEPA, 2014).

Пестициды могут быть классифицированы по-разному. Например, Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) рекомендует классификацию пестицидов по опасности содержащихся в них активных компонентов. Для создания такой классификации используется полулетальная доза  $LD_{50}$  как показатель токсичности (прежде всего, острые оральная и кожная токсичности в применении к подопытным крысам, мг/кг массы тела). Таким образом пестициды подразделяются на несколько классов: от класса Ia – чрезвычайно опасное вещество до класса III – малоопасное вещество. Остальные вещества, со значением  $LD_{50}$  больше 5000, входят в группу веществ, которые лишь с маленькой вероятностью могут вызвать острую токсичность при нормальном использовании (WHO, 2009).

Вторая возможность классифицировать пестициды – это определить, против какого вредителя они направлены. К примеру, против насекомых и других членистоногих действуют инсектициды. Гербициды уничтожают сорняки и прочие растения, которые растут в нежелательных местах. Действие фунгицидов направлено против грибковых организмов. По своему составу пестициды разделяются на вещества химического происхождения (например, фосфорорганические, карбаматные и хлорорганические пестициды) или так называемые биопестициды. Это особый тип пестицидов, полученный из естественных источников, таких как животные, растения, бактерии, некоторые минералы. Пищевая сода и рапсовое масло могут применяться в качестве пестицидов и считаются биопестицидами (USEPA, 2014).

## 1.2. Выбор вещества для исследований

В рамках данной работы исследуемым веществом является пестицид – алахлор. Выбор вещества не является случайным: алахлор внесён в список приоритетных загрязняющих веществ «Водной рамочной директивы Европейского союза» (EU Water Framework

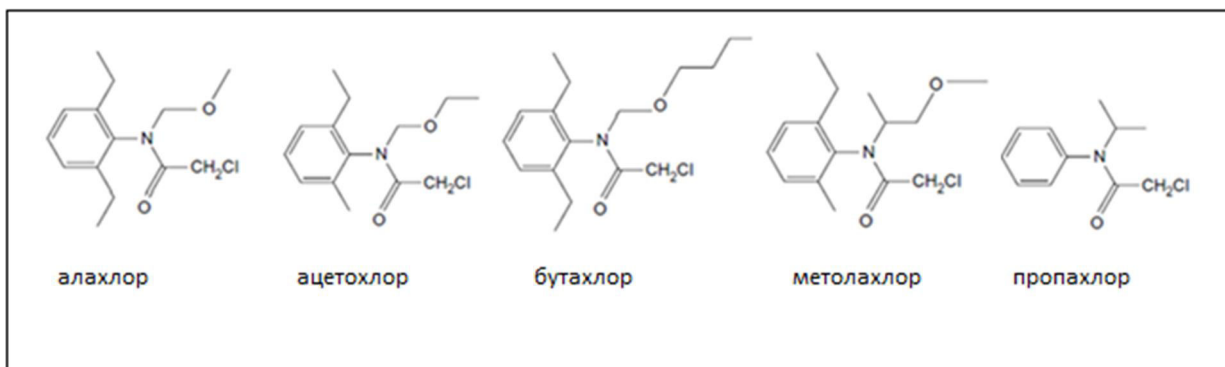
Directive, 2014) и в список приоритетных загрязняющих веществ закона ЭР о воде «Veeseadus» (постановление от 31 июля 2010 года «Списки 1 и 2 опасных для водоёма веществ и групп веществ и списки приоритетных веществ, приоритетных опасных веществ и групп этих веществ», в оригинале – «Veekeskonnale ohtlike ainete ja ainerühmade nimistud 1 ja 2 ning prioriteetsete ainete, prioriteetsete ohtlike ainete ja nende ainete rühmade nimekirjad» (Riigi Teataja, 2014). Для упомянутых выше приоритетных веществ и приоритетных опасных веществ (в том числе и для алахлора) установлены пороговые значения концентрации. В Эстонии – согласно постановлению от 21 декабря 2013 года, устанавливающему пороговые значения и значения качества среды поверхностных вод, а также методы их соблюдения и пороговые значения качества среды в отношении водной биоты – «Pinnavee keskkonna kvaliteedi piirväärtused ja nende kohaldamise meetodid ning keskkonna kvaliteedi piirväärtused vee-elustikus». Среднее годовое пороговое значение алахлора в поверхностных водах суши (к которым относятся реки, озёра и связанные с ними искусственные и сильно изменённые водные объекты) равняется 0,3 мкг/л. Наибольшее разрешённое пороговое значение алахлора в поверхностных водах суши и прочих поверхностных водах не должно превышать 0,7 мкг/л (Riigi Teataja, 2014). Это важное обстоятельство говорит о том, что существует проблема наличия алахлора в воде. Соответственно, удаление данного вещества из водной среды является насущной темой для изучения.

### 1.3. Алахлор

#### 1.3.1. Общие факты и применение

Алахлор, исходя из представленных выше возможностей классифицировать пестициды, является гербицидом химического происхождения, относится к группе хлорацетанилидных гербицидов и пестицидам класса II (умеренно опасное вещество) по классификации ВОЗ. Хлорацетанилиды – подкласс ацетамидов: общая структура –  $R_1-C(O)-N(R_2R_3)$ , общий структурный элемент которых – группа  $CN_2C$  в качестве заместителя  $R_1$ . Помимо алахлора, к таким гербицидам относятся ацетохлор, бутахлор, метолахлор и пропахлор (Рисунок 1). Молекулярная формула исследуемого нами вещества –  $C_{14}H_{20}ClNO_2$ , название по номенклатуре CAS – 2-хлор-N-(2,6-диэтилфенил)-N-метоксиметилацетамид, по номенклатуре ИЮПАК – 2-хлор-2',6'-диэтил-N-метоксиметилацетанилид (WHO, 2009; Ministry of Health New Zealand, 2013; Heydens et al., 2010).





**Рисунок 1.** Структурные формулы хлорацетанилидных гербицидов.

Механизм действия алахлора как гербицида до конца не понят. Известно, что гербициды этого класса являются ингибиторами биосинтеза липидов, алкоголей, жирных кислот, белков, изопреноидов и флавоноидов. Ингибируя синтез различных прекурсоров терпеноидов, данные гербициды препятствуют образованию растительного гормона гиббереллина. Терпены и воски образуются посредством различных путей биосинтеза с использованием интермедиатов и субстратов кофермента А; помехи синтезу обоих могут свидетельствовать о механизме ингибирования путём воздействия на кофермент А (Heydens et al., 2010).

Алахлор был впервые зарегистрирован в 1969 году в США как селективный гербицид для контроля над широколиственными сорняками, осокой и злаками. В настоящее время используется для защиты от нежелательных растений (предварительный или последующий контроль над появлением большинства однолетних трав и широколиственных сорняков) кукурузы, соевых бобов, сорго, арахиса, фасоли и прочих растительных культур. Используется в виде жидкости, сухой текучей суспензии, микрокапсул и гранул. В результате такого применения алахлор может попасть в водные источники (USEPA, 1998<sup>a</sup>; WHO/FAO, 1996).

### 1.3.2. Химические и физические свойства алахлора

Основные химические и физические свойства алахлора указаны в Таблице 1. Алахлор вызывает коррозию стали и чугуна, но не является коррозионным для нержавеющей стали или алюминия (WHO/FAO, 1996). Процесс производства алахлора: реакция 2,6-диэтиланилина и формальдегида даёт производное N-формила; это вещество, взаимодействуя с хлорацетилхлоридом и после – с метанолом, даёт алахлор («БЭНГ», 2014).

**Таблица 1.** Некоторые физико-химические свойства алахлора.

<i>Параметр</i>	<i>Значение</i>
Номер CAS	15972-60-8 (WHO/FAO, 1996)
Внешний вид	Вещество белого или кремового цвета при 23°C (WHO/FAO, 1996; Worthing, 1983)
Запах	Без запаха (WHO/FAO, 1996)
Плотность	1,1 г/см <sup>3</sup> (IPSC, 2010)
Точка плавления	40 °C (IPSC, 2010)
Молярная масса	269,8 г/моль (WHO/FAO, 1996)
Точка кипения при 101,3 кПа	> 400°C (IPSC, 2010)
Растворимость в H <sub>2</sub> O <sub>25°C</sub> (мг/л)	242 (WHO/FAO, 1996)
Коэффициент распределения октанол/вода (log P <sub>ow</sub> )	3,5 (IPSC, 2010)
Растворим в:	диэтиловом эфире, ацетоне, бензоле, хлороформе, этаноле, умеренно растворим в гептане (WHO/FAO, 1996)
Стабильность	Сильные кислоты и основания вызывают гидролиз. Разлагается при 105°C. Устойчив к ультрафиолетовому излучению (WHO/FAO, 1996)

### 1.3.3. Токсичность и канцерогенность алахлора

#### 1.3.3.1. Токсичность для лабораторных животных

Исследования эффекта раздражения на кроликах показали, что алахлор является умеренным раздражителем кожи. Алахлор также приводил к сенсибилизации кожи морских свинок (Ahrens, 1994).

Известны также значения острой токсичности (Ahrens, 1994). Оральная LD<sub>50</sub> для крыс находится в пределах от 930 до 1350 мг/кг, в то время как показатель кожной LD<sub>50</sub> находится в районе 13300 мг/кг. Четырёхчасовая ингаляционная LC<sub>50</sub> (полулетальная концентрация) для крыс составляет 1,04 мг/л воздуха (USEPA, 1998<sup>b</sup>). По информации компании «Монсанто», главного производителя алахлора в США, при тестировании наивысшей концентрации, LC<sub>50</sub> составила не менее 5,1 мг/л воздуха (Monsanto, 1997).

Были проведены исследования субхронической и хронической токсичностей. Введение алахлора гончим собакам в течение 6 месяцев (уровни доз – 5, 25, 50, 75 мг/кг в день) вызвало свидетельствующие о токсичности для печени изменения; эффект самой малой дозы проявился в небольшом увеличении веса печени всего двух кобелей. Добавление алахлора в питание крыс Лонга-Эванса в течение примерно двух лет (уровни доз – 14, 42, 126 мг/кг в день) выявило гепатотоксичность для всех уровней доз, а также было замечено глазное поражение, однако оно проявилось только в данном виде крыс (USEPA 1998<sup>b</sup>; Heydens, 1998).

### **1.3.3.2. Канцерогенность алахлора**

Онкогенный потенциал алахлора оценили с помощью двух биотестов, проведённых над крысами Лонга-Эванса, и двух экспериментов над мышами CD-1 (USEPA 1998<sup>b</sup>; Heydens, 1998). Действие алахлора на крыс привело к значительному увеличению опухолей железистых структур желудка и фолликул щитовидной железы при наивысших протестированных дозах. Назальные эпителиальные опухоли были обнаружены уже при более малых дозах. Проявлений канцерогенных свойств в отношении мышей не было. Основываясь на данной информации, алахлор был классифицирован как канцероген группы Б2. Тем не менее, Комитет по экспертной оценке раковых заболеваний при Агентстве по охране окружающей среды пересмотрел влияние алахлора на развитие раковых заболеваний, согласно «Предлагаемым принципам оценки риска канцерогенов» (USEPA, 1996). Онкогенная активность алахлора для человека была переклассифицирована на «вероятно» при больших дозах и «скорее всего, нет» при малых дозах. Термин «малые дозы» отображает предполагаемые для человека последствия при использовании пестицида.

### **1.3.3.3. Влияние алахлора на человека**

Большое количество сотрудников одного из цехов компании «Монсанто», который начал непрерывную работу в 1968 году для производства рассматриваемого гербицида, длительное время были подвержены его влиянию, даже большему, чем фермеры или другие люди, использующие гербицид (Acquavella et al., 1994). Эти работники дали возможность для исследования алахлора на предмет потенциального вреда здоровью человека. Было проведено три эпидемиологических исследования, сфокусированных на зрительных и онкогенных эффектах, полученных при экспериментах над крысами.

Здоровье глаз – на синдром пигментной дисперсии (СПД) – проверялось у 135 наиболее подвергавшихся воздействию алахлора человек (этот синдром аналогичен тому, который был выявлен у одного из штаммов крыс). Аналогичные тесты сдавали также люди, не подвергавшиеся воздействию алахлора. СПД не был обнаружен ни у одного из обследуемых работников, а другие проблемы с глазами были обнаружены у обеих групп участников эксперимента в равных пропорциях. Эти результаты показали, что алахлор не увеличивает риск глазных заболеваний у людей (Ireland et al., 1994).

Результаты опытов по летальным исходам и заболеваемости раком за период с 1970 по 1990 гг. были оглашены в 1994 г. (Leet et al., 1996) и обновлены с включением дополнительных данных за 1993 г. (Acquavella et al., 1996). Когорта летальности включала в себя 1199 работников, проработавших хотя бы один год в период с 1961 по 1993 гг. Когорта по заболеваемости раком была составлена из 1169 человек когорты летальности, чьи члены проживали в штате Айова некоторое время в период с 1969 по 1993 гг. Используя знание завода и процесса производства, а также личные дела работников, людей разделили на 4 категории – в зависимости от количественного влияния на них алахлора («большое», «среднее», «низкое», «незначительное»).

1036 работников удовлетворили критериям для включения в анализ на летальность. Смертность от всех причин среди работников, которые были отнесены к категории «большое», оказалась ниже, чем ожидалось (стандартизированный коэффициент смертности (СКМ) = 0,7), а смертность от раковых заболеваний была на уровне штата Айова (СКМ = 0,9). Иными словами, не было обнаружено повышенной смертности от рака среди рабочих с 5 или более годами нахождения под действием алахлора и с 15 или более лет с момента первого воздействия на них алахлора, то есть группой, наиболее подверженной профессиональному риску заболевания раком. Не было зафиксировано смертей от рака щитовидной железы, рака носовой полости или рака желудка. 1025 работников соответствовали критерию на анализ заболеваемости раком, 701 (68%) принадлежали к категории «большое». Заболеваемость работников раком была приблизительно на уровне населения Айовы (стандартизированный коэффициент заболеваемости, СКЗ = 1,2). Результаты эксперимента показали, что влияние алахлора не оказало эффекта на развитие раковых заболеваний.

Таким образом, за 25 лет наблюдений не было зафиксировано повышенной смертности от рака или других заболеваний среди работников на производстве алахлора. Особенно примечательно, что время воздействия алахлора на людей не повышало риск развития ракового заболевания и не были обнаружены типы раков, характерные для испытаний над крысами. Стоит обратить внимание и на то, что годовое воздействие алахлора на персонал фабрики зачастую количественно превышало в 10 тысяч раз воздействие на тех, кто применяет алахлор в качестве гербицида (Acquavella et al., 1994). То есть отсутствие вреда зрению, влияния на смертность и повышения риска заболеть раком среди работников производства означает, что потенциал алахлора вызвать противоположные эффекты среди обычного населения, которое сталкивается с очень низким уровнем алахлора, крайне низок.

Но всё же за последнее время описано несколько отдельных случаев негативного влияния алахлора на человека. Так, 57-летний человек был госпитализирован после употребления 450 мл гербицидного препарата «Лассо», активный ингредиент которого – алахлор (Naito et al., 2011). Отравление проявилось в потере сознания и трудностях при дыхании, были зафиксированы перебои в работе почек и печени, также у пациента начались судороги, потребовавшие долгого лечения антиконвульсантами. Говорится и о нейротоксических эффектах алахлора. А в 2012 году производитель «Лассо», уже упомянутая компания «Монсанто», в судебном порядке была признана виновной в химическом отравлении 47-летнего французского фермера (Lagrange & Douet, 2012). Истец, вдохнувший гербицид, испытывал неврологические проблемы, в их числе – потерю памяти, головные боли и заикание.

#### **1.3.3.4. Токсичность в водной среде**

Несмотря на предыдущие выводы об относительно слабой токсичности алахлора, необходимо рассмотреть его эффект в водной среде. Основным источником попадания алахлора в окружающую среду является его производство и применение в качестве гербицида. К примеру, в США алахлор является вторым наиболее используемым гербицидом. Как минимум в 15 штатах концентрация алахлора в грунтовых водах превышала предельно допустимую концентрацию, алахлор был обнаружен и в сельской колодезной воде (USEPA, 2015).

Попавший в водоёмы алахлор становится опасным для водной флоры и фауны. В Таблице 2, которая наглядно демонстрирует вредность алахлора для водной среды, приведены группы водных организмов и эффект, который может оказать на соответствующую группу алахлор. Следует обратить внимание, что для большинства групп организмов действие алахлора способно привести к летальному исходу (PAN Pesticides Database, 2014).

**Таблица 2.** Водная экотоксичность алахлора. Токсичные эффекты для групп организмов водной среды.

<i>Группа организмов</i>	<i>Подвержены воздействию или оказываемый эффект</i>
Земноводные	Развитие, рост, иммунология, летальность
Водные растения	Процесс экосистем, рост, летальность, популяция
Ракообразные	Развитие, рост, летальность, физиология
Рыбы	Накопление, биохимия, клетки, энзим(ы), генетика, рост, гормоны, морфология, летальность
Насекомые	Биохимия, энзим(ы), интоксикация, летальность
Моллюски	Летальность
Фитопланктон	Биохимия, энзим(ы), генетика, рост, летальность, физиология, популяция, размножение
Наземные растения	Популяция
Зоопланктон	Поведение, развитие, энзим(ы), рост, интоксикация, летальность, популяция, размножение

Приведены и факты негативного влияния находящегося в воде алахлора (правда, в смеси с другими пестицидами) на человека (Adams B., 2003). Исследование в Миссури показало, что качество спермы мужчин, проживающих в сельских областях, значительно ниже, чем у мужчин, которые проживают в городах. Концентрация метаболитов алахлора, диазинона и атразина в крови сельских жителей была выше, и учёные полагают, что химикаты поступили в организм мужчин с питьевой водой.

## 1.4. Усовершенствованные окислительные процессы

### 1.4.1. Общие сведения

Рост экономики, мировой техникой прогресс и развитие сельского хозяйства привели к проблеме загрязнения окружающей среды. В настоящее время одной из важнейших проблем борьбы с загрязнением является уничтожение значительной его части – токсичных и опасных органических загрязнителей. Промышленная деятельность вырабатывает сточные воды с разнообразными вредными веществами, такими как фенолы и их производные, углеводороды, галогенированные серо- и азотсодержащие органические соединения, тяжёлые металлы в форме цианидов и других органических комплексов. Зачастую эти воды содержат смесь загрязняющих веществ в широком диапазоне концентраций (Bautista et al., 2008). Очень часто биологическое окисление неэффективно в отношении токсичных и устойчивых микрозагрязнителей, а физико-химические процессы, такие как флокуляция, мембранная фильтрация или адсорбция на активированном угле лишь переводят загрязняющие вещества из одной фазы в другую, не уничтожая их. Полученный таким способом концентрат требует дополнительной обработки для удаления – к примеру, сжигания. Поэтому в последние два десятилетия существенно возросла потребность в методах эффективного окисления (Oturán et al., 2011). Существует несколько возможностей для выбора окислительной технологии сточных вод: это окисление влажным воздухом (Legrini et al., 1993), сжигание (Barreiro & Pratt, 1992), окисление суперкритической водой (Fedorak & Hrudey, 1984) и т. н. «advanced oxidation processes» (AOPs), которые включают в себя несколько методов. В русскоязычной литературе эти процессы чаще всего называются «усовершенствованными окислительными процессами» (Хандархаева, 2009; Васильева, 2008) или «передовыми окислительными процессами» (Корниенко и др., 2014; Соловьёва, 2009), далее – сокращение «УОП». Окисление влажным воздухом и суперкритической водой также могут быть отнесены и к УОП (Heponiemi & Lassi, 2012).

В широком смысле УОП могут быть определены как методы окисления в водной фазе, которые основаны на образовании высоко реакционноспособных частиц – гидроксильных радикалов (в основном, но не только) в механизмах, приводящих к разрушению целевого загрязнителя. Более 30 лет УОП серьёзно исследуются и развиваются, прежде всего, по двум причинам: а) разнообразие методов и б) большие возможности для потенциального применения. Ключевые УОП включают в себя гетерогенный или гомогенный

фотокатализ, основанный на ультрафиолетовом излучении или видимом солнечном излучении, электролиз, озонирование, окисление реагентом Фентона, окисление ультразвуком; более редкие, но также развивающиеся процессы – это разложение с помощью ионизирующего излучения, феррата, микроволн или импульсной плазмы. Главным применением перечисленных процессов является именно очистка воды и сточных вод, хотя очистка подземных вод, восстановление почвы, производство ультрачистой воды, очистка и контроль за запахом летучих компонентов и кондиционирование осадка муниципальных сточных вод также входят в сферу их применения (Klavarioti et al., 2009).

Химическое окисление сосредоточено на минерализации загрязнителей на диоксид углерода, воду и неорганические вещества или, по меньшей мере, на превращение загрязняющего вещества в безвредные продукты. Очевидно, что основанные на химическом разрушении методы, разработанные должным образом, способны полностью решить проблему борьбы с нежелательным веществом, в отличие от методов, которые основаны на разделении фаз и имеют проблемы с конечной утилизацией. Замечено, что загрязнители, плохо поддающиеся биологической очистке, могут быть охарактеризованы высокой химической стабильностью и/или тенденцией к неполной минерализации. Как раз в таких случаях необходимо применять реакционные системы гораздо более эффективные (в том числе и УОП), нежели применяемые в процессах обычной очистки (Andreozzi et al., 1999).

Высокая реакционная способность гидроксильных радикалов, которые являются ведущей силой УОП, выражается в значениях констант скорости, с которой они атакуют большинство органических молекул. Эти значения (Таблица 3) обычно находятся в диапазоне от  $10^6$  до  $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$  (Farhataziz & Ross, 1977; Hoigné & Bader, 1983). Также радикалы  $\bullet\text{OH}$  характеризуются низкой селективностью атаки, и это полезное свойство для применяемых в очистке воды окислителей. Разнообразие возможных способов производства гидроксильных радикалов и, соответственно, лучшее соблюдение специфических требований очистки усиливают универсальность УОП (Andreozzi et al., 1999).



**Таблица 3.** Константы скорости реакции второго порядка для озона и гидроксильного радикала в отношении различных веществ.

Органическое вещество	Константа скорости реакции второго порядка ( $M^{-1} c^{-1}$ )	
	$O_3$ (Farhataziz, Ross, 1977)	$\cdot OH$ (Hoigné, Bader, 1983)
Бензол	2	$7,8 \times 10^9$
Толуол	14	$7,8 \times 10^9$
Хлорбензол	0,75	$4 \times 10^9$
Трихлорэтилен	17	$4 \times 10^9$
Тетрахлорэтилен	<0,1	$1,7 \times 10^9$
Бутанол-1	0,6	$4,6 \times 10^9$
Трет-бутанол	0,03	$0,4 \times 10^9$

**Таблица 4.** Основные системы и компоненты усовершенствованных окислительных процессов.

Реактивы	Англоязычное название	Русскоязычное название
$H_2O_2 / Fe^{2+}$	Fenton	Реактив Фентона
$H_2O_2 / Fe^{3+}$	Fenton-like	Фентон-подобная система
$H_2O_2 / Fe^{2+} (Fe^{3+}) / UV$	Photo assisted Fenton	Фото-Фентон
$H_2O_2 / Fe^{3+}$ -оксалат		
$Mn^{2+} /$ Щавелевая кислота / Озон		
$TiO_2 / hv / O_2$	Photocatalysis	Фотокатализ
$O_3 / H_2O_2$		
$O_3 / UV$		
$H_2O_2 / UV$		

При применении УОП в качестве очистки сточных вод необходимо учитывать, что происходит потребление довольно дорогих реактивов, таких как пероксид водорода и озон, поэтому данные процессы не должны замещать (в том случае, если это возможно) более дешёвые методы биологического разложения (Andreozzi et al., 1999). Относительно высокая стоимость используемых в УОП реактивов делает нерентабельными эти процессы при высоком уровне загрязнения. Если взять за способ выражения уровня органического загрязнения химическое потребление кислорода (ХПК), то только загрязнения с относительно низким ХПК ( $\leq 5,0$  г/л) подходят для очистки с помощью УОП. Загрязнения же с более высоким ХПК более разумно удалять методами влажного

окисления или сжигания (Mishra et al., 1995). На Таблице 4 изображены основные УОП (адаптировано из Andreozzi et al., 1999). Из таблицы видно, что система Фентона и её модификации занимают одно из ключевых мест среди УОП.

#### 1.4.2. Реактив Фентона

В 1894 году британский химик Генри Фентон (Fenton, 1894) опубликовал, что ряд альфа-гидроксикислот может быть окислен смесью пероксида водорода и соли двухвалентного железа. Впоследствии было показано, что похожим образом окисляются многоатомные спирты, сахара, аминосоединения и фенолы, при более высоких температурах реагировали и некоторые простые алифатические спирты. Реакции оказались специфичными в отношении ионов железа (2+) и зависели от pH.

Реактив Фентона, таким образом, известен более века. Давно доказаны его высокие окислительные способности, но механизм реакции до сих пор вызывает интенсивные споры (Bossmann et al., 1998). В литературе обсуждаются радикальный ( $\bullet\text{OH}$ ) и нерадикальный (феррил-ион) механизмы реакции. В данном исследовании мы принимаем в качестве правильной теории радикальную природу реакций Фентона.

В 30-е годы XX века вышла классическая работа немецких химиков Габер и Вайсса, которая установила, что посредником в реакции Фентона является гидроксильный радикал (Haber & Weiss, 1934). Это открытие прояснило механизмы многих реакций, инициированных реагентом Фентона. Немного ранее, а именно в 1931 году, через 2 года после смерти Генри Фентона, вышеупомянутым Габером в сотрудничестве с Вилльштеттером радикальный механизм был упомянут в первый раз (Haber & Willstätter, 1931). Они предположили, что  $\bullet\text{OH}$  образуется в ходе одноэлектронного восстановления пероксида водорода при помощи  $\text{HO}_2\bullet$  и что  $\bullet\text{OH}$  может абстрагировать водород со связи углерод-водород и инициировать радикально-цепные реакции. Через год Габером и Вайссом было предположено образование гидроксильных радикалов путём восстановления пероксида водорода при помощи ионов двухвалентного железа.

Наблюдалось также, что при дегидрировании различных субстратов пероксидом водорода ионы двухвалентного железа являются гораздо более хорошим катализатором, чем ионы трёхвалентного железа. Исходя из этого наблюдения, в 1934 году Габер и Вайсс предположили, что начальным этапом является реакция (1). Вторым активным

компонентом является радикал  $\text{HO}_2\bullet$ , образующийся в ходе следующей реакции (2). Эти две реакции являются классической интерпретацией Габера и Вайсса, а реакция (1) называется реакцией Фентона (или классической реакцией Фентона), хотя сам Фентон никогда её не писал (Barbusinski, 2009).



В 1946 году Баксендейл, Эванс и Парк (Baxendale et al., 1946) выдвинули теорию, согласно которой  $\bullet\text{OH}$  из реакции (1) добавляется к двойным углеродным связям и может являться инициатором реакции полимеризации. Оригинальный механизм Габера и Вайсса претерпел изменения в 1951 году, когда был предложен радикальный механизм (Barb et al., 1951<sup>a</sup>):



Это цепная реакция, в которой стадия (3) – это реакция инициации цепи, стадии (6) и (7) – реакции терминации, а цикл (3)-(4)-(5) формирует цепь, в которой наблюдается выделение  $\text{O}_2$ . Через более чем 20 лет Уоллинг предоставил ещё одно доказательство вовлечения гидроксильных радикалов в окисление органических веществ с помощью реагента Фентона (Walling, 1975). В соответствии с теорией, представленной выше, химизм использования реагента Фентона – это химизм именно гидроксильного радикала. Поэтому, принимая во внимание тот факт, что реакция Фентона может включать в себя катионы других переходных металлов – например, марганца, данный процесс можно представить в виде реакции (8) (Prousek, 1995)



### 1.4.3. Фентон-подобная система

В отличие от классической реакционной смеси Фентона ( $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), смесь пероксида водорода с другими катионами металлов, важнейшими из которых являются ионы трёхвалентного железа  $\text{Fe}^{3+}$ , проходит в литературе под названием Фентон-подобной реакционной системы.

Механизм Фентон-подобной химии отличается от механизма классической химии Фентона (несмотря на то, что ранее было сказано о дебатах и сомнениях в истинном виде последней). Но даже если учитывать и реакцию Брэя и Горина, которые предложили альтернативный Габеру и Вайссу механизм с образованием феррил-иона в качестве активного интермедиата (9), то в обоих механизмах разрушение связи O–O является необходимой стадией (Bray & Gorin, 1932).



Считается, что в Фентон-подобных реакциях не происходит разрыва связи между атомами кислорода. Вместо этого в первой стадии путём гидролиза образуется гидропероксо-интермедиат железа(III) (10). Это промежуточное соединение способно реагировать с органическими субстратами или распадаться на более мелкие активные вещества во второй стадии. В том числе может произойти гомолиз связи Fe–O (Barb et al., 1951<sup>b</sup>; Walling & Weil, 1974; Costas et al., 2000): так генерируется железо(II) и образуется реакционноспособный радикал  $\text{HO}_2\cdot$  (11), или гомолиз связи O–O с образованием феррил-иона и гидроксильного радикала (12). В качестве альтернативы возможен гетеролитический разрыв связи O–O с образованием  $\text{Fe}^{\text{V}}$ -содержащих веществ с высокой реакционной способностью (13).



Вероятней всего, большинство предложенных механизмов конкурируют между собой в зависимости от условий реакции: лиганды металла, растворитель, pH, окисляемый органический субстрат. И это одна из причин, почему Фентон-подобная химия также до конца не раскрыта. Вторая причина – очень нестойкая природа образующихся в ходе реакций веществ, срок жизни которых слишком мал для чёткого хода экспериментов по их фиксации (Ensing et al., 2003). Для нашего исследования самыми главными, пожалуй, являются реакции (9) и (10), показывающие возможность генерирования двухвалентного железа из смеси трёхвалентного железа с пероксидом водорода.

#### 1.4.4. Эффективность процессов Фентона

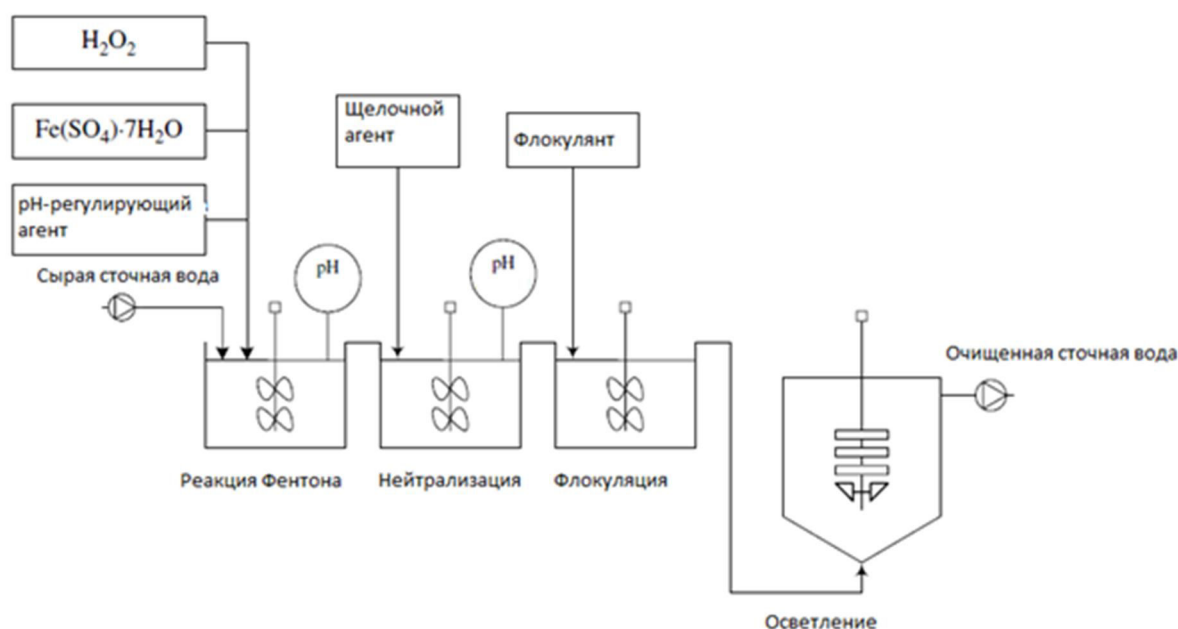
Эффективность окислительных процессов Фентона, помимо прочих факторов – температуры, pH, концентраций пероксида водорода и ионов железа, зависит от восстановления трёхвалентного железа до двухвалентного. Так, наличие веществ в реакционной смеси, способных восстанавливать  $Fe^{3+}$  и регенерировать  $Fe^{2+}$ , имеет большое значение. Напротив, если  $Fe^{3+}$  подвергается удалению из цикла  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , вследствие образования комплексных соединений железа, то окислительный процесс прекращается или ингибируется (Al-Hayek & Doré, 1990).

Реакционные процессы Фентона проявляют максимальную каталитическую активность при pH = 2,8 – 3,0, которая резко уменьшается при понижении или повышении этого значения. При значениях pH выше 3  $Fe^{3+}$  выпадает в осадок в виде гидроксида  $Fe(OH)_3$  и подвергает распаду  $H_2O_2$ , превращая его в  $O_2$  и  $H_2O$  (Szpyrkowicz et al., 2001). Помимо этого, формирование Fe(II)-комплексов при высоких значениях pH приводит к падению концентрации  $Fe^{2+}$  (Benítez et al., 2001). С другой стороны, регенерация  $Fe^{2+}$  в ходе реакции  $Fe^{3+}$  с  $H_2O_2$  ингибируется при более кислых значениях pH (Pignatello et al., 1999).

Температура – ещё один важный параметр в процессе Фентона. В принципе, повышение температуры проявляется в увеличении кинетики процесса (согласно эмпирической формуле Аррениуса), но заодно приводит к разложению пероксида водорода, скорость которого возрастает примерно в 2,2 раза при каждом повышении температуры на 10 °C в интервале 20 – 100 °C (Jones, 1999).

Доза  $H_2O_2$  и концентрация ионов  $Fe^{2+}$  – также два существенных и к тому же взаимосвязанных фактора, влияющих на процесс Фентона. Доза  $H_2O_2$  устанавливается в

соответствии с концентрацией исходного загрязнителя. Часто используется количество пероксида водорода, соответствующее теоретическому стехиометрическому коэффициенту  $H_2O_2/XПК$ , хотя это зависит от реакции специфических загрязнителей на окисление и от преследуемой цели в плане снижения количества загрязняющих веществ (Lücking et al., 1998).



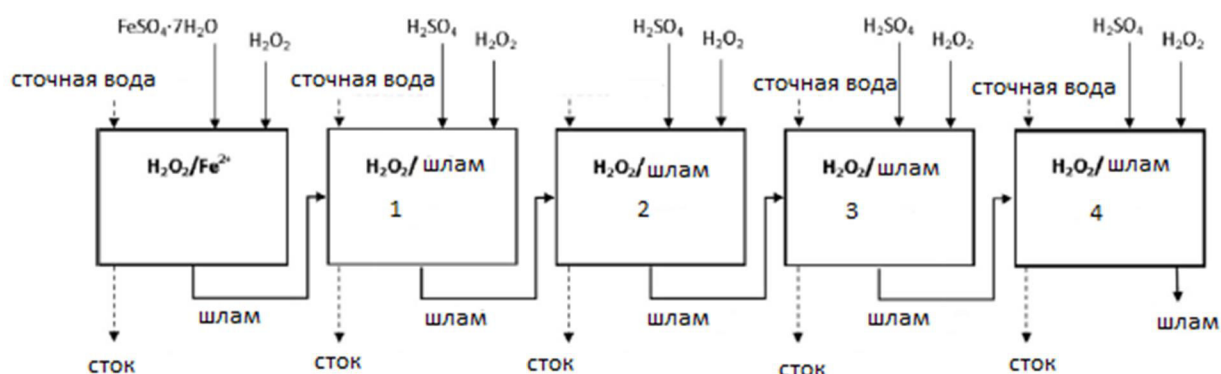
**Рисунок 2.** Типичная схема очистки Фентона (Bautista et al., 2008).

Схематическое представление окислительной установки Фентона для очистки воды показано на Рисунке 2. Обычно используется периодический реактор с перемешиванием, в котором значение pH контролируется на уровне 3,0 – 3,5.  $Fe^{2+}$  чаще всего добавляется в виде сульфата железа, а  $H_2O_2$  – в виде 35%-го водного раствора. Процесс, как правило, работает при температуре и давлении окружающей среды. Резервуар реактора должен быть покрыт устойчивым к кислой среде материалом, иначе коррозия может стать серьёзной проблемой. Добавление реактивов проходит в следующей последовательности: сточная вода, разбавленная серная кислота (для сохранения кислых условий), катализатор (соль  $Fe^{2+}$ ) в кислом растворе, основание или кислота для сохранения нужного pH и в самом конце пероксид водорода. Сток из реактора окислительной реакции Фентона проходит нейтрализацию в отдельном резервуаре, и после добавления флокулянта, образовавшиеся  $Fe(OH)_3$  и сопутствующие твёрдые вещества отделяются путём осаждения в соответствующем резервуаре. Если необходимо, в конечной стадии может быть использована песочная фильтрация (Bautista et al., 2008).

При поступлении жидкости из реактора окисления в резервуар для нейтрализации происходит, как написано выше, образование нерастворимого железосодержащего шлама (как результат выпадения в осадок гидроксида железа(III). Это является существенным недостатком как процесса Фентона, так и Фентон-подобного процесса (Cao et al., 2009). Прежде всего, из-за высокой стоимости утилизации образующегося опасного твёрдого отхода. В связи с этим, использование рассматриваемых процессов во многих проектах полномасштабной очистки промышленных сточных вод было прекращено (Hsueh et al., 2005; Qiang et al., 2003). Для решения данной проблемы была разработана методика регенерирования железосодержащего шлама электрохимическим процессом: восстановление  $Fe^{3+}$  осуществлялось с помощью электролиза, и полученные ионы  $Fe^{2+}$  вновь катализировали реакции Фентона (Qiang et al., 2003; Gnann et al., 1993; Li et al., 2007<sup>b</sup>). Электролитическая регенерация оказалась не слишком успешной, так как происходил просто процесс восстановления, но органические вещества, адсорбированные на новообразованных флокулах  $Fe(OH)_3$ , не подвергались её воздействию (Ying et al., 1988). В результате органическая загруженность системы повышалась с каждым вновь использованным регенерированным катализатором, увеличивалось, соответственно, и ХПК вытекающих сточных вод.

Есть исследования, подтверждающие возможность железистого шлама активировать окисление органических загрязнителей пероксидом водорода. В статье (Cao et al., 2009) показывается возможность вновь использовать железо из шлама в качестве катализатора для эффективного окисления Фентона (или Фентон-подобного окисления). Для этой цели шлам был обезвожен, высушен и помещён в печь на 20 – 30 минут при температуре 350 – 400 °С. Оставшиеся твёрдые вещества были затем растворены в серной кислоте, чтобы сформировать катализатор для следующего окислительного цикла очистки.

Наша исследовательская группа, в свою очередь, изучала в том числе и возможность использования железосодержащего шлама в чистом виде в качестве катализатора. Опыты проводились над реальными водами (свалочная и фенольная воды). Концентрированный шлам, не подвергавшийся химической или термической обработке, был четыре раза повторно использован в Фентон-подобных реакциях. Была достигнута примерно схожая эффективность очистки системы  $H_2O_2/Fe^{2+}$ , то есть классического процесса Фентона, по сравнению с системой  $H_2O_2$ /железистый шлам. Органическая нагрузка системы и ХПК сточных вод не повышались. Обобщённая схема рециркулирования шлама показана на Рисунке 4 (Volobajev et al., 2014).



**Рисунок 3.** Схема очистки сточных вод вместе с повторным использованием железосодержащего шлама в качестве катализатора в реакциях, основанных на процессах Фентона при  $\text{pH} = 3$  (Bolobajev et al., 2014).

Активирующее действие трёхвалентного железа, входящего в состав железистого шлама, до сих пор слабо изучено. Есть предположение, что реакция окисления органических загрязнителей идёт по механизму, упомянутому ранее (Фентон-подобная химия). Нашей исследовательской группой была выдвинута гипотеза, что данный процесс эффективен только в присутствии в реакционной смеси веществ, обладающих восстановительными способностями относительно  $\text{Fe}^{3+}$ .

Но для того, чтобы проверить верность данной теории, реальные сточные воды, из-за сложности их состава, не подходят в качестве объекта исследования. Сложный состав обуславливают различные, зачастую неизвестные вещества и различные концентрации этих веществ. Поэтому, для более глубокого понимания сути данного процесса, для серии экспериментов была выбрана модельная вода, искусственно загрязненная пестицидом – алахлором и не содержащая прочих примесей. Для оценки участия  $\text{Fe}^{3+}$  в окислении пестицида, а также оценки эффективности очистки этой воды от загрязнителя были использованы различные комбинации реагентов ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}/\text{восстановитель}$ ): то есть уже признанный эффективным классический процесс Фентона применялся в качестве сравнения для других (Фентон-подобных) реакций.



## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Как уже было упомянуто выше, в работе исследовалось влияние реактива Фентона и модифицированного реактива Фентона на разложение алахлора. Для изучения процессов разложения были использованы различные реагенты, методики и методы.

### 2.1. Используемые реагенты

Все используемые в исследовании химические реагенты были аналитически чистыми. Перечень реагентов: алахлор (PESTANAL®, аналитический стандарт – 99.2%), сульфат железа (II) гептагидрат ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 99\%$ ), пероксид водорода (PERDROGEN,  $\geq 30\%$ ), дезоксирибоза (2-дезокси-D-рибоза,  $\geq 99\%$ ), тиобарбитуровая кислота (2-тиобарбитуровая кислота,  $\geq 98\%$ ), трихлоруксусная кислота ( $\geq 99\%$ ), аскорбиновая кислота (L-аскорбиновая кислота,  $\geq 99\%$ ), сульфат железа (III) нонагидрат ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 99\%$ ). Данные реагенты были произведены компанией «Sigma-Aldrich». Остальные химикаты, используемые в исследовании, соответствовали классификации «чистые для анализа» и применялись без дополнительной очистки. Для приготовления всех растворов использовалась ультрачистая вода (Millipore Simplicity®, УФ-система). Растворы аскорбиновой кислоты приготавливались в деаэрированной ультрачистой воде.

### 2.2. Разложение алахлора

Начальная концентрация раствора алахлора для окислительного процесса была выбрана равной 100  $\mu\text{M}$ . Такая концентрация являлась достаточно высокой для возможности измерения продуктов окисления. При этом значение в 100  $\mu\text{M}$  вполне соответствовало (т.е. не превышало) значениям диапазона концентраций для микрозагрязнителей. В связи с тем, что объём проб для анализа общего органического углерода (ТОС, от англ. – «Total Organic Carbon») достаточно велик (30 мл/проба), было целесообразнее проводить эксперименты по химическому окислению алахлора в реакторах периодического типа при постоянном перемешивании, объёмом 50 мл, где каждый реактор соответствовал определённому промежутку времени. Для перемешивания использовалась многоместная магнитная мешалка.

30 мл раствора алахлора окислялось классическим реагентом Фентона ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) и комбинациями  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ /аскорбиновая кислота. Начальная концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$

в реакционной смеси была 2,0 мМ. Молярное соотношение пероксида водорода к ионам железа ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) составляло 10:1. Это соотношение было признано оптимальным на основании предыдущих исследований (Trapido et al., 2009; Dulova & Trapido, 2011). Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и аскорбиновая кислота использовались в эквимольном соотношении.

Окисление алахлора проходило при рН, равном 3. Ранее было упомянуто, что при данном значении рН наблюдается максимальная эффективность процессов Фентона. Предварительные эксперименты по окислению показали, что величина рН реакционной смеси остаётся постоянной в течение всей реакции, поэтому не было необходимости в использовании буферных растворов. Значение рН = 3 достигалось добавлением в исходный раствор слабых растворов серной кислоты. Реакция проводилась при комнатной температуре ( $21 \pm 1$  °С). Стоит упомянуть, что исходный раствор алахлора приготавливался с концентрацией 120 мМ, чтобы, с учётом разбавления при добавлении растворов реагентов ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , аскорбиновая кислота), концентрация алахлора в реакционной смеси равнялась 100 мМ.

Итак, окислительный процесс запускался путём добавления пероксида водорода в доведённый до рН = 3 раствор алахлора, куда предварительно были добавлены ионы железа (II) или железа (III), в зависимости от условий эксперимента. Если в реакции принимал участие восстановитель, то он добавлялся одновременно с  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Через заданный интервал времени (от 10 секунд до 2 часов) в непрерывно перемешиваемую реакционную смесь добавлялась капля 10 М раствора гидроксида натрия, что обеспечивало прекращение реакции окисления – вследствие резкого поднятия рН (выше 11). Пробы, предназначенные для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ, англ. – HPLC), отфильтровывались с помощью картриджных фильтров (Millipore®, диаметр пор = 0,45 мкм). Анализы на общий органический углерод выполнялись без фильтрации. Для каждого опыта был проведён параллельный опыт; результаты были представлены как среднее значение со стандартным отклонением менее 5%.

### **2.3. Определение константы скорости реакции гидроксильных радикалов с алахлором**

Дезоксирибоза реагирует с ОН-радикалами с константой скорости  $3,1 \times 10^9$  [1/(М·с)]. Одним из продуктов данной реакции является малоновый диальдегид, который

впоследствии реагирует с тиобарбитуровой кислотой и даёт хромофор розового цвета. Абсорбцию света полученного раствора хромофора можно измерить при длине волны 532 нм (Halliwell et al., 1987).

Данная процедура используется, прежде всего, для определения количества гидроксильных радикалов, образующихся в ходе реакций. Нами же эта методика была применена и для определения константы скорости реакции второго порядка между  $\bullet\text{OH}$  и алахлором. Основным принципом этого анализа является то, что алахлор, добавленный в реакционную смесь, является так называемой «ловушкой» гидроксильных радикалов (англ. – «scavenger»). За возможность быть окисленными гидроксильными радикалами конкурируют дезоксирибоза и алахлор, который, следовательно, снижает степень разложения дезоксирибозы.

В качестве источника  $\text{OH}$ -радикалов была использована классическая система Фентона. Раствор дезоксирибозы ( $C_M = 2,8 \text{ mM}$ ) окислялся в присутствии алахлора при различных концентрациях (от 200 до 500  $\mu\text{M}$ ) в течение 30 минут в отдельных мини-реакторах – пробирках с постоянно перемешиваемым содержимым. Для сохранения постоянной величины pH на уровне 3, при приготовлении растворов применялся калий-фосфатный буфер (дигидрофосфат калия  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  + ортофосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Гашение реакции происходило добавлением 1,25 мл раствора трихлоруксусной кислоты ( $C\% = 2,8\%$ ), затем в пробирки добавлялось такое же количество раствора тиобарбитуровой кислоты ( $C\% = 1\%$ , приготовлена в 0,1 N растворе гидроксида натрия). Содержимое тщательно перемешивалось и ставилось на 20 минут в термореактор (VELP SCIENTIFICA, ECO 25, Thermoreactor) при температуре 100 °C.

Далее измерялась абсорбция света полученных растворов при помощи спектрофотометра (Thermo Electron Corporation Helios  $\beta$ ) на длине волны  $\lambda = 532 \text{ nm}$ . Данный параметр был принят за уровень окисления дезоксирибозы под действием  $\bullet\text{OH}$ . Математически это может быть выражено при помощи уравнений 14 и 15 (в присутствии и отсутствии алахлора соответственно). При комбинировании этих уравнений в уравнение 16 может быть получена линейная зависимость между  $1/A$  и концентрацией алахлора. Таким образом, наклон полученной прямой, начальная концентрация дезоксирибозы, константа реакции окисления дезоксирибозы ( $k_{\text{DR}} = 3,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) и абсорбция света в отсутствие алахлора характеризуют константу скорости реакции второго порядка ( $k_{\text{Ala}}$ ) окисления алахлора гидроксильными радикалами (17) (Halliwell et al., 1987).

$$A = k_{DR}[DR][\cdot OH] \quad (14)$$

$$A_0 = k_{DR}[DR][\cdot OH] + k_{Ala}[Ala][\cdot OH] \quad (15)$$

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_0} \left( 1 + \frac{k_{Ala}[Ala]}{k_{DR}[DR]} \right) \quad (16)$$

$$k_{Ala} = \text{наклон} \cdot k_{DR} \cdot [DR] \cdot A_0 \quad (17)$$

## 2.4. Аналитические методы

### 2.4.1. Высокоэффективная жидкостная хроматография с масс-спектрометрией (HPLC-MS)

Концентрация алахлора в пробах была определена при помощи жидкостного хромато-масс-спектрометра (Schimadzu LCMS-2020), оборудованного колонкой Phenomenex Gemini (150×2,0 мм) NX-C18 (110 Å, 5 μм). Использовалась градиентная элюция: элюент А – 0,1% CH<sub>3</sub>COOH в ультрачистой воде и элюент Б – ацетонитрил. Время анализа составляло 45 минут при скорости потока 0,2 мл/мин, количество введённой пробы – 20 μл. Градиентная элюция начиналась при 0% элюента Б и его последующем повышении до 100% за 30 минут. После 5 минут пребывания на таком уровне, процентное содержание элюента Б снижалось до 0%, и продолжалась работа в изократическом режиме. Масс-спектр был получен сканированием в диапазоне m/z (масса/заряд) от 50 до 500 со скоростью 938 ед./сек. Применялась электроспрей-ионизация (ESI, от англ. – «Electrospray Ionization») в положительном режиме, её параметры: подаваемое напряжение – 4,5 кВ; поток газа-распылителя – 1,5 л/мин.

### 2.4.2. Измерение pH

Для определения pH растворов использовался цифровой лабораторный pH-метр (pH-Meter CG 840). Потенциометрический метод измерения pH предполагает измерение изменения потенциала индикаторного электрода, который зависит от концентрации ионов водорода в растворе, относительно электрода сравнения (Плэмбек, 1985).

### 2.4.3. Анализ на общий органический углерод (ТОС)

Минерализация алахлора выражалась в удалении общего органического углерода. Работа проводилась на ТОС-анализаторе Analytik Jena (multi N/C 3100). Определение общего органического углерода основывается на принципе термокаталитического высокотемпературного окисления содержащейся в пробе органики в присутствии специальных катализаторов. Это даёт возможность для количественного разложения даже в отношении очень стабильных соединений углерода и азота.

Аликвота анализируемой смеси дозируется непосредственно в реактор каталитического окисления – колонку, заполненную платиновым катализатором. Здесь в потоке газ-носителя происходит каталитический пиролиз и полное окисление органических соединений в пробе (18, 19 и 20). Газ-носитель (очищенные от углекислого газа воздух или кислород) также участвует в процессе окисления.



R – органическое соединение

Полученная смесь газов охлаждается в змеевике конденсатора, и сконденсированная вода отделяется от смеси газов в контейнере конденсата общего неорганического углерода (TIC, от англ. – «Total Inorganic Carbon»). После дальнейшей просушки и удаления галогенсодержащих газов, измеряемый газ CO<sub>2</sub> поступает в недисперсный инфракрасный (NDIR, от англ. – «Nondispersive Infrared») детектор. Неорганический углерод определяется введением аликвоты пробы в TIC-реактор и выведением образовавшегося углекислого газа через NDIR-детектор.

Концентрация CO<sub>2</sub> фиксируется несколько раз каждую секунду. Значение, полученное интегрированием сигнала детектора, является пропорциональным концентрации углерода в измеряемом растворе. Впоследствии расчёт содержания углерода ведётся по заранее установленной калибровочной функции.

Значение ТОС определяется с помощью уравнения 21: то есть содержание общего органического углерода (ТОС) является разницей между содержанием общего углерода (ТС) и содержанием общего неорганического углерода (ТІС).

$$\text{ТОС} = \text{ТС} - \text{ТІС} \quad (21)$$

Для одной пробы применяется два последовательных измерения – для определения ТІС и ТС соответственно. Такая процедура действует в отношении как летучих, так и нелетучих органических углеродсодержащих соединений (Analytik Jena AG, 2012).

#### **2.4.4. Определение концентрации пероксида водорода в водных растворах**

Содержание  $\text{H}_2\text{O}_2$  в приготовленных растворах определяли на спектрофотометре (Thermo Electron Corporation Helios  $\beta$ ) при длине волны 254 нм. Для этого проводилось обнуление по воде, измерения проводились в кварцевой кювете (длиной 1 см). Концентрацию  $C$  (моль/л) находили из формулы, основанной на законе Бугера-Ламберта-Бера:  $C = A / (\epsilon \cdot l)$ , где  $A$  – измеренная оптическая плотность,  $\epsilon$  – коэффициент экстинкции ( $19,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ),  $l$  – длина кюветы (1 см).

#### **2.4.5. Газовая хроматография с масс-спектрометрией (GC-MS)**

Для определения продуктов окислительной реакции применялась экстракция в системе жидкость-жидкость с 3 стадиями добавления 5 мл дихлорметана к 5 мл пробы. Общее количество экстракта (15 мл) осушалось сульфатом натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и фильтровалось затем через картриджный фильтр (Millipore Millex-FH, гидрофобный политетрафторэтилен, 0,45  $\mu\text{M}$ ). 10 мл полученного экстракта концентрировалось выпариванием дихлорметана до объёма 1 мл для дальнейшего анализа на газовом хромато-масс-спектрометре Shimadzu (GC-2010), оборудованном капиллярной колонкой Phenomenex Zebron (ZB – 5MS, 30 м x 0,32 мм, внутренний диаметр с толщиной плёнки – 0,25  $\mu\text{m}$ ) и квадрупольным масс-спектрометром Shimadzu (GCMS-QP2010).

2  $\mu\text{l}$  пробы вводилось в газовый хроматограф с температурой впрыска во впускной канал, равной 250 °C. Программа печи для колонки состояла из удержания температуры в 80 °C для стартовых 2 минут и дальнейшего повышения до 180 °C со скоростью 20 °C/мин.

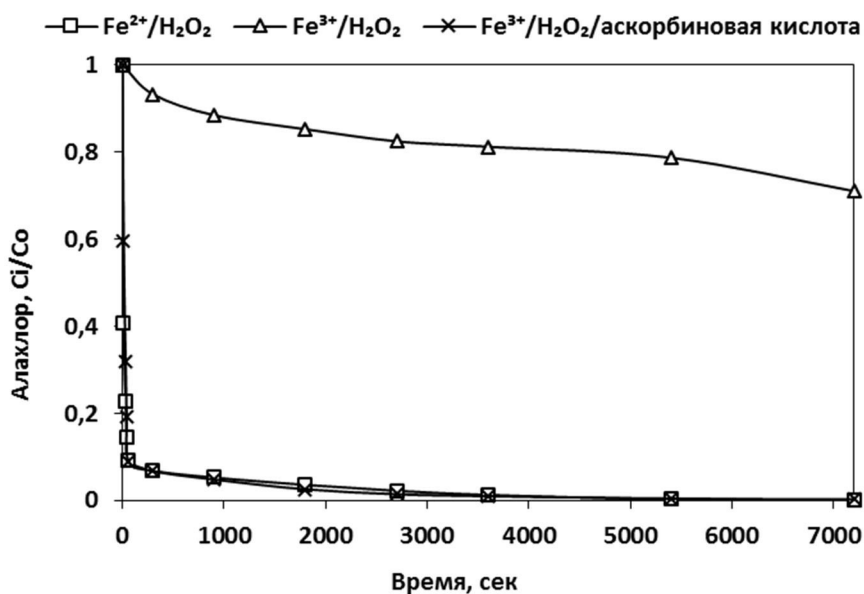
Следующее повышение температуры до 280 °С происходило со скоростью 5 °С/мин, и эта температура сохранялась 3 минуты. Масс-спектры продуктов окисления были получены с помощью ионизации электронным ударом (EI, от англ. – «Electron Impact»): температура источника ионов – 230 °С, температура интерфейса – 250 °С.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Результаты разложения алахлора

Как уже упоминалось ранее, алахлор подвергался окислительному процессу под воздействием трёх реакционных систем. Первая система – классическая реакционная смесь Фентона ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), вторая и третья системы – модифицированный процесс Фентона (комбинации  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ /аскорбиновая кислота).

Итак, метод ВЭЖХ позволил измерить изменение концентрации алахлора в течение всего эксперимента по его окислению. Используя полученные данные, удалось получить зависимости изменения концентрации алахлора от времени реакции. Эти зависимости были представлены в виде кривых разложения алахлора на графиках, описанных ниже.



**График 1.** Кривые разложения алахлора, полученные за 2 часа его реакции окисления с использованием комбинаций  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ /аскорбиновая кислота.

График 1 вмещает в себя три кривые разложения алахлора. Данный график является наглядным отображением эффективности использованных реакционных смесей. На основании кривых очевидно, что комбинации  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ /аскорбиновая кислота работают примерно с одинаковой эффективностью. Это показывает целесообразность использования ионов трёхвалентного железа вместе с аскорбиновой кислотой. Её задачей в данном случае является именно восстановление  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ , то есть получение



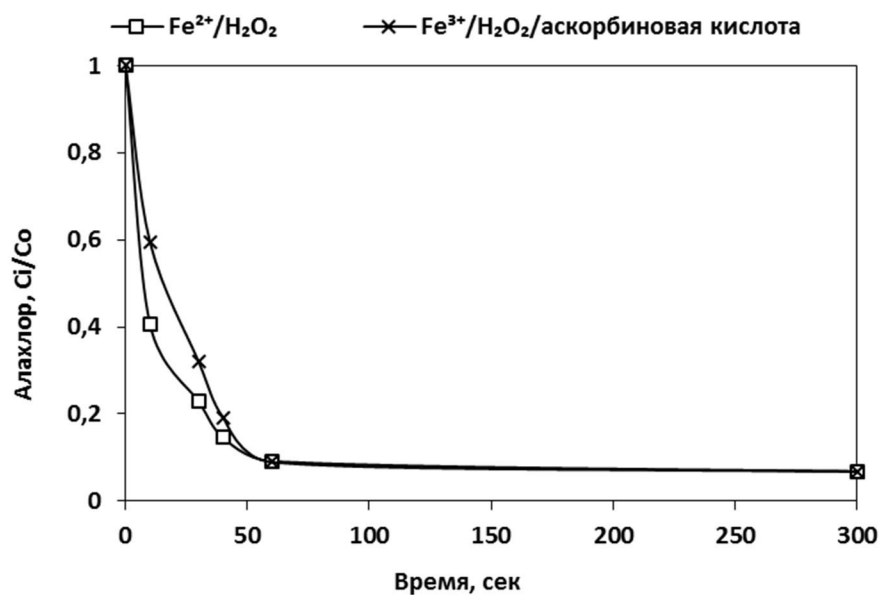
реакционной смеси, способной обеспечить эффективное окисление органического субстрата.

Важной является и кривая разложения алахлора под воздействием комбинации  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Данная кривая демонстрирует, что смесь ионов трёхвалентного железа с пероксидом водорода без восстановителя всё-таки имеет некий потенциал для окисления алахлора, но это окисление является недостаточно эффективным. За время реакции, которая продолжалась 2 часа (7200 секунд), концентрация алахлора упала, согласно графику, лишь на 29%.

В то же время конечные концентрации алахлора в растворах, которые были обработаны в течение двух часов с помощью классического реагента Фентона ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) и комбинации  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ /аскорбиновая кислота, составляли всего лишь 0,14  $\mu\text{M}$  и 0,23  $\mu\text{M}$  соответственно: в данном случае можно говорить о практически полном разложении алахлора. И это значительная разница по сравнению с окислением смесью  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Данное исследование наглядно демонстрирует немаловажную роль присутствия в реакционной системе соединений, способных восстанавливать трёхвалентное железо до двухвалентного, и активировать тем самым процесс окисления органических соединений.

Обращает на себя внимание, что резкое падение концентрации алахлора (в случае применения комбинаций  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ /аскорбиновая кислота) происходит на первой минуте. В дальнейшем процесс окисления замедляется, однако падение концентрации наблюдается на протяжении всех 2 часов эксперимента. Более наглядное изображение падения концентрации алахлора на первой минуте показано с помощью Графика 2, на котором отображаемое время реакции сокращено до 300 секунд.

На Графике 2 показано, что снижение концентрации алахлора в растворе примерно на 90% действительно происходит уже за первую минуту реакции. В целом, за это время реакционные комбинации  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ /аскорбиновая кислота одинаково успешно удаляют алахлор из раствора. Кривые разложения пересекаются в точке 60 секунд, и дальнейший процесс разложения протекает одинаково для обеих комбинаций. Это ещё раз подтверждает обстоятельство существенного улучшения реакционной способности системы  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  путём восстановления трёхвалентного железа до двухвалентного.



**График 2.** Кривые разложения алахлора, полученные за 5 минут его реакции окисления с использованием комбинаций Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/аскорбиновая кислота.

С точки зрения реакционной кинетики, о взаимодействии гидроксильных радикалов с органическим субстратом (в нашем случае – с алахлором) было бы резонно утверждать как о реакции второго порядка, скорость которой можно выразить при помощи уравнения 22. Но так как радикалы •ОН представляют собой частицы с крайне высокой реакционной способностью, их концентрация в реакционной смеси крайне низкая, и логично предположить, что она является постоянной. Соответственно, можно говорить о реакции псевдо-первого порядка. Её скорость показывает уравнение 23, в которое вводится константа скорости реакции псевдо-первого порядка (k'), описанная с помощью уравнения 24. Если утверждение о реакции такого порядка справедливо в отношении исследуемых нами комбинаций (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/аскорбиновая кислота), то мы имеем дело с зависимостью (25).

$$r = k[\bullet\text{OH}][\text{Ala}] \quad (22)$$

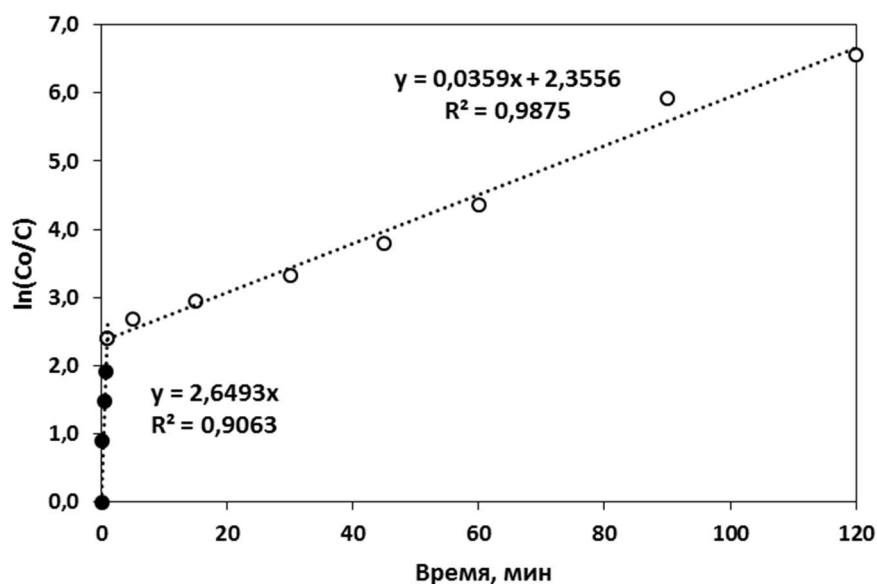
$$r = k'[\text{Ala}] \quad (23)$$

$$k' = k[\bullet\text{OH}] \quad (24)$$

$$\frac{d[\text{Ala}]}{dt} = k'[\text{Ala}] \quad (25)$$

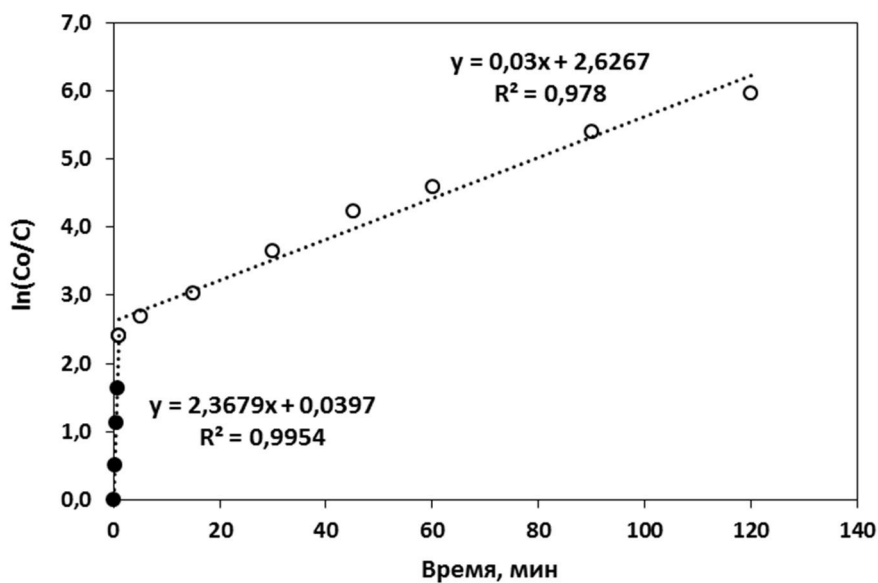
$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k' \cdot t \quad (26)$$

Чтобы проверить, справедливо ли это утверждение для разложения алахлора упомянутыми выше комбинациями, можно воспользоваться интегральным методом определения порядка – на основании кинетических кривых окисления алахлора. Если предположение о протекании реакции по псевдо-первому порядку верно, то переменные  $\ln(C_0/C)$  и  $t$  должны находиться в линейной зависимости в уравнении (26). При этом наклон полученной линии будет выражать константу псевдо-первого порядка  $k'$ . Соответствие выстроенных точек условиям линейной зависимости характеризует коэффициент детерминации  $R^2$ . На основании данных, полученных из кривых разложения алахлора вышеуказанными комбинациями, были построены графики зависимости  $\ln(C_0/C)$  от  $t$  (Графики 3, 4 и 5)

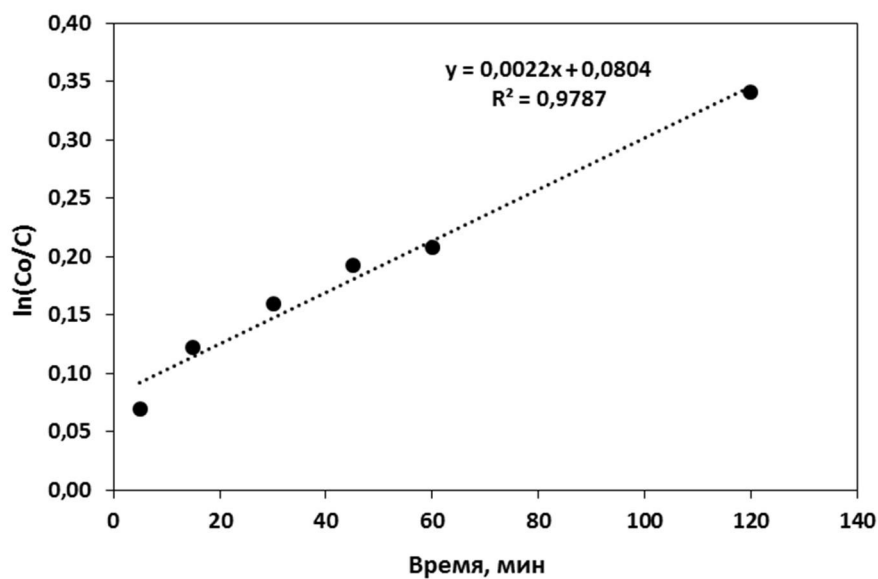


**График 3.** Зависимость  $\ln(C_0/C) = k'(t)$  для окисления алахлора комбинацией  $Fe^{2+}/H_2O_2$ .

Приведённые выше графики для трёх используемых реакционных смесей позволили определить, что окисление алахлора удовлетворяет условиям протекания реакции псевдо-первого порядка. Реакция окисления алахлора комбинацией  $Fe^{3+}/H_2O_2$  проходит в одну стадию (График 5), и, соответственно, можно говорить об одной константе скорости псевдо-первого порядка; её значение –  $2,2 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ .



**График 4.** Зависимость  $\ln(C_0/C) = k'(t)$  для окисления алахлора комбинацией  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ /аскорбиновая кислота.



**График 5.** Зависимость  $\ln(C_0/C) = k'(t)$  для окисления алахлора комбинацией  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ .

В двух других случаях – при использовании комбинаций  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  (График 3) и  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ /аскорбиновая кислота (График 4) – реакция первого порядка протекает в две стадии – быструю и медленную. Данный эффект наблюдается образованием двух прямых (с пересечением в точке примерно 1 минута) зависимости  $\ln(C_0/C) = f(t)$ . Кинетический ход реакции для обеих комбинаций примерно одинаков. Первая, быстрая стадия длилась

около минуты, и за это время окислялось, как уже было сказано, более 90% алахлора. Вторая, медленная стадия, в течение которой происходило почти полное разложение остатков алахлора, начиналась примерно после 60 секунд и продолжалась до 120-й минуты общего времени реакции окисления. Для каждой из стадий реакции можно выделить свои константы скорости реакции псевдо-первого порядка. Для быстрой стадии эти значения – 2,7 мин<sup>-1</sup> и 2,4 мин<sup>-1</sup>, для медленной стадии – 3,6 x 10<sup>-3</sup> мин<sup>-1</sup> и 3,0 x 10<sup>-3</sup> мин<sup>-1</sup> (для Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/аскорбиновая кислота соответственно). Значения констант скорости псевдо-первого порядка для всех применяемых нами комбинаций и соответствующие значения коэффициента детерминации для определения линейной зависимости внесены в Таблицу 5.

**Таблица 5.** Значения констант скорости псевдо-первого порядка (k') и коэффициентов детерминации (R<sup>2</sup>).

Реагенты	k' <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	k' <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,7	0,9063	3,6 x 10 <sup>-3</sup>	0,9785
Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /аскорбиновая кислота	2,4	0,9954	3,0 x 10 <sup>-3</sup>	0,9787
Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,2 x 10 <sup>-3</sup>	0,9787	–	–

Несмотря на уже упомянутую схожесть процессов окисления с помощью комбинаций Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/аскорбиновая кислота, значение константы скорости псевдо-первого порядка для реакции с первой комбинацией всё же выше. Это можно объяснить временем, которое затрачивается на восстановление аскорбиновой кислотой Fe<sup>3+</sup> до Fe<sup>2+</sup>. Незначительное различие в значениях констант скорости обеих реакционных комбинаций, тем не менее, говорит о том, что данная реакция восстановления проходит очень быстро. Константы же скорости реакции псевдо-первого порядка комбинации Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и комбинаций Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/аскорбиновая кислота во второй стадии реакций в целом сравнимы между собой (Табл. 5).

Кинетика процесса Фентона и Фентон-подобных процессов рассматривается и в работах других учёных. Многостадийность – вернее, двухстадийность таких реакций была показана в одной из статей (Mitsika et al., 2013). Окисляя водные пробы, содержащие пестицид ацетамиприд, исследователи также обнаружили, что реакция разложения проходит в две стадии и может быть описана кинетикой псевдо-первого порядка. Приводятся в статье и значения констант скорости реакции псевдо-первого порядка для

двух начальных минут окислительного процесса, которые зависят от концентрации ионов железа в реакционной смеси. Эти значения колеблются от 0,4 до 2,7 мин<sup>-1</sup> для классического реагента Фентона и от 0,18 до 0,25 для модифицированного процесса Фентона с использованием Fe<sup>3+</sup>. Одно из значений – 2,7 мин<sup>-1</sup> – совпадает с полученным в наших опытах значением (Табл. 5). Примечательно, что такое значение было получено исследователями при соотношении H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> к Fe<sup>2+</sup> 10:1 (40 мг/л к 4 мг/л), а именно такое соотношение использовалось в наших экспериментах. Константы Фентон-подобного процесса для комбинации Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> намного превышали полученные нами.

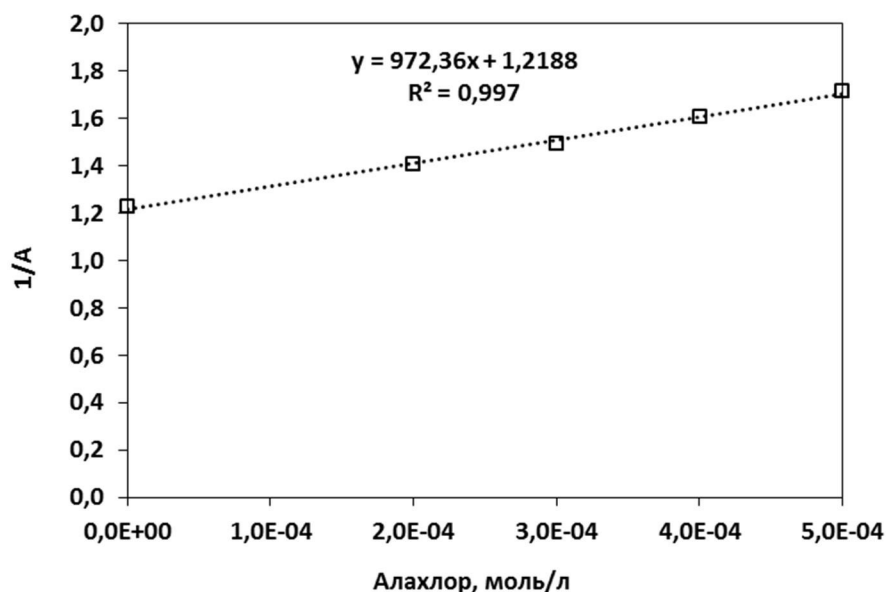
Две стадии реакции при окислении реагентом Фентона находят также место и в статьях других учёных (Malik & Saha, 2003; Lu et al., 1999), которые занимались окислением различных красителей, а также инсектицида дихлорвоса. Опять же, скорости реакции в первые 30 – 60 секунд были значительно выше, чем в оставшиеся 30 – 60 минут.

Основная причина наличия именно двух стадий реакции – это то, что ионы двухвалентного железа очень быстро реагируют с пероксидом водорода, и образуется большое количество гидроксильных радикалов (1). Они, в свою очередь, могут с очень высокой скоростью реагировать с органическим веществом. Стоит заметить, что ОН-радикалы образуются в большом количестве и с высокой скоростью именно в первой стадии реакции, с чем и связано успешное разложение веществ в первую минуту. Во второй стадии главная роль отводится образованным в ходе первой стадии ионам Fe<sup>3+</sup>, которые довольно медленно восстанавливаются до Fe<sup>2+</sup> (Уравнения 9 и 10). И дальнейшее окисление происходит, в основном, за счёт уже небольшого количества гидроксильных радикалов, а также гидропероксил-радикалов (HO<sub>2</sub>•), которые имеют относительно низкий окислительный потенциал. Константа скорости реакции Fe<sup>2+</sup> с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при генерировании HO• равняется 53 М<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>, а Fe<sup>3+</sup> с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при генерировании Fe<sup>2+</sup> равняется 0,02 М<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> (Sun & Pignatello, 1993).

### **3.2. Определение константы скорости реакции второго порядка**

Немаловажным аспектом в изучении реакционной кинетики окислительных процессов является определение константы второго порядка реакции гидроксильного радикала с разлагаемым органическим соединением. Константа скорости реакции алахлора с •ОН была определена, как было описано ранее, с помощью методики с использованием

дезоксирибозы и алахлора как «ловушки» гидроксильных радикалов. На основании полученных в ходе эксперимента данных был построен График 6.

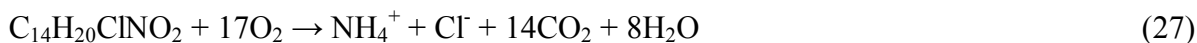


**График 6.** Зависимость образования малондиальдегида от концентрации алахлора в реакционной смеси. Концентрация малондиальдегида может быть выражена через абсорбцию света (1/A) при  $\lambda = 532$  нм.

Полученная в соответствии с наклоном изображённой на графике прямой и уравнениями 14 и 15 константа скорости реакции второго порядка  $\bullet\text{ОН}$  с алахлором равняется  $6,9 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Это значение совпадает с найденным в статьях расчетным значением:  $7,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (Naag & Yao, 1992). Достоинно упоминания, что такое высокое значение константы скорости реакции близко к значению константы скорости диффузионно-контролируемых реакций в водном сольвенте ( $k_d \sim 7,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). В большинстве случаев реакции гидроксильных радикалов в водной среде являются именно диффузионно-контролируемыми (Тагг, 2003).

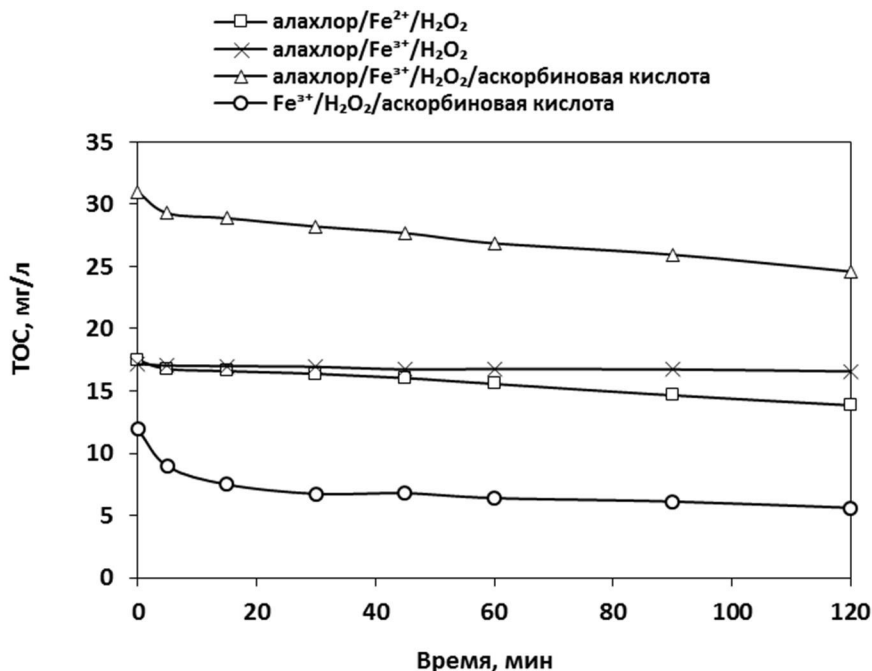
### 3.3. Минерализация алахлора

Данные эксперименты были проведены, чтобы охарактеризовать способность исследуемых комбинаций окислять алахлор до его неорганических продуктов разложения. В уравнении 27 показана полная минерализация алахлора под действием окислителей. Из этого уравнения видно, что продуктами его минерализации являются углекислый газ, вода, катион аммония и хлорид-ион. Очевидно, что образующийся катион аммония окисляется дальше до нитрат-иона (28).



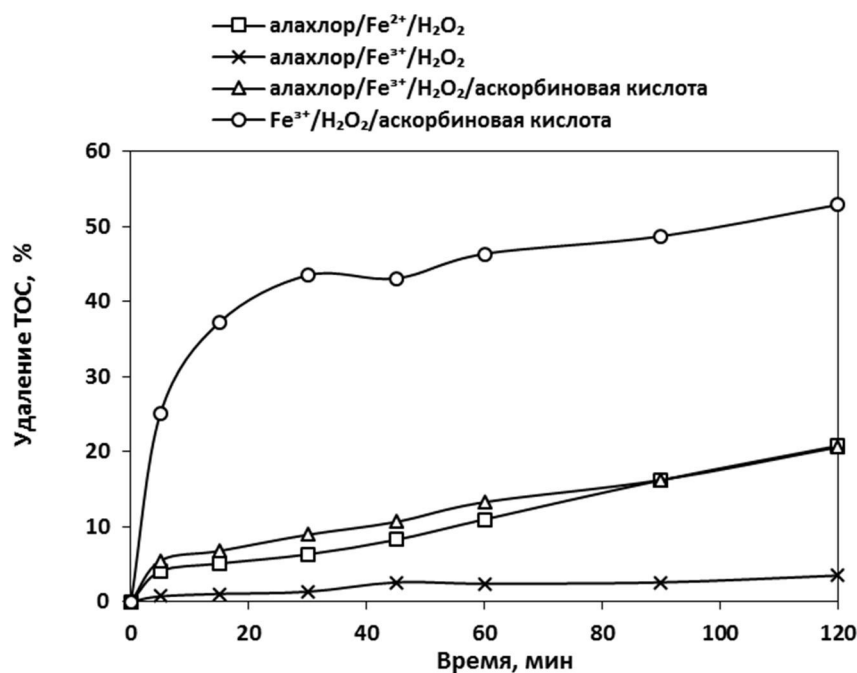
Исходя из этих уравнений, при идеальной реакции разложения, весь углерод должен переходить в неорганическую форму. Однако добиться полной минерализации органических веществ в водном растворе довольно сложно, поэтому образуются не только продукты идеального окисления, но и прочие, не до конца окисленные продукты реакции – алкоголи, кетоны, альдегиды, карбоновые кислоты и т.д. Идентификация образующихся в ходе окислительной реакции продуктов описывается в соответствующей главе.

В случае окисления алахлора, значение концентраций общего органического углерода (ТОС) в растворе характеризует минерализацию данного пестицида. Ниже приводятся соответствующие кривые изменения концентрации ТОС в пробах и процент удалённого из пробы ТОС за 120 минут реакции (Графики 7 и 8 соответственно). Исследования ТОС при окислении алахлора сделаны для комбинаций  $Fe^{2+}/H_2O_2$ ,  $Fe^{3+}/H_2O_2$  и  $Fe^{3+}/H_2O_2$ /аскорбиновая кислота. Также были проведены эксперименты по минерализации аскорбиновой кислоты комбинацией  $Fe^{3+}/H_2O_2$  в отсутствие алахлора.



**График 7.** Изменение концентрации ТОС в окисляемых пробах под воздействием различных реагентов.





**График 8.** Удаление ТОС из пробы в ходе окислительных реакций с участием различных реагентов.

Стоит отметить, что начальные концентрации ТОС в случае Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> являются идентичными. Это связано с тем, что алахлор, добавленный в ультрачистую воду, является единственным органическим веществом в пробе на момент начала реакции. Комбинация же Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/аскорбиновая кислота имеет в своём составе ещё одно органическое вещество – то есть аскорбиновую кислоту, именно поэтому начальное содержание ТОС в этой реакционной смеси намного выше. График 8, разумеется, является более наглядным, так как показывает процент удалённого ТОС.

Как и в случае кинетики разложения алахлора, реакционная смесь Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> оказалась неэффективной по сравнению с другими. Концентрация ТОС под её действием претерпевает лишь совсем незначительные изменения. Процент удалённого общего органического углерода для этой реакционной смеси не превышает 3,5% за 120 минут реакции. Минерализация же с помощью комбинаций Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/аскорбиновая кислота происходит почти с одинаковой эффективностью и намного успешней. Процент удалённого общего органического углерода для этих реакций окисления примерно равен 20% за такое же время.

Так как аскорбиновая кислота также является органическим соединением, она увеличивает содержание органического углерода в реакционной смеси и, соответственно,

принимает на себя часть гидроксильных радикалов в процессе окисления. График 8, тем не менее, демонстрирует, что аскорбиновая кислота быстро и в высокой степени (более 50% за 2 часа реакции) подвергается минерализации. Эффективная минерализация аскорбиновой кислоты в присутствии  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  обеспечивает почти одинаковую (по сравнению с  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) минерализацию алахлора в растворе: кривые удаления ТОС (в процентах) из раствора смыкаются после 85-й минуты реакции.

Подтверждается и гипотеза о неполной минерализации алахлора. Органический углерод остаётся в окисленных растворах в относительно высоких концентрациях. Учитывая, что степень разложения непосредственно алахлора довольно высока, этот факт указывает на наличие в окисленной смеси других органических веществ – продуктов реакции.

В одной из статей по окислению алахлора комбинацией реагента Фентона и ультразвука также исследуется удаление ТОС из раствора (Wang & Liu, 2014). При эффективном разложении алахлора (99,7%, начальная концентрация алахлора – 50 мг/л, дозировки  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{Fe}^{2+}$  – 2 мг/мин и 20 мг/л соответственно,  $\text{pH} = 3$  и  $T = 20$  °С, мощность ультразвука – 100 Вт) процент удалённого ТОС равнялся 46,2%, то есть лишь половина окисляемого алахлора разлагалась до углекислого газа. Изучались и другие процессы удаления ТОС в растворах алахлора. Например, процесс озонирования раствора алахлора ( $C = 100$  мг/л,  $\text{pH} = 9,1$ ,  $T = 20$  °С) приводил к удалению ТОС в количестве 20% (без использования катализатора) или 91% (с использованием комбинации  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в качестве катализатора (Li et al., 2013). Это говорит о том, что образование продуктов неполного окисления характерно и для других окислительных процессов. Тем не менее, некоторые учёные утверждают и о возможности полной минерализации алахлора в растворе: к примеру, фото-Фентон-система с катализатором (УФ/ $\text{Fe}(\text{II})$ –цитрат/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , концентрация алахлора в растворе 10 мг/л) даёт такую возможность, но лишь за 26 часов реакции (Katsumata et al., 2006).

### **3.4. Определение продуктов реакции**

Определение продуктов окисления в растворах алахлора, подвергнувшихся обработке реагентом Фентона (классическим или модифицированным), происходило с помощью газовой хроматографии с масс-спектрометрией (GC-MS). Этот метод позволяет определить отношение массы вещества к его заряду (отношение  $m/z$ ) и его ионизацию на основе полученных масс-спектров. Для определения непосредственно структурной

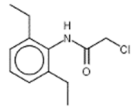
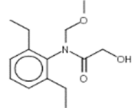
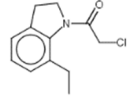
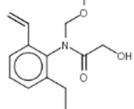
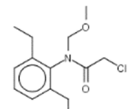
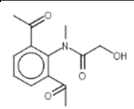
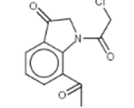
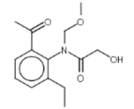
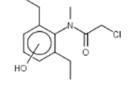
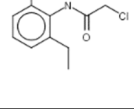
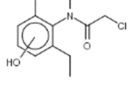
формулы продуктов реакции алахлора использовались база данных NIST, сравнение предполагаемых продуктов реакции (в том числе на основе известных реакций гидроксильных радикалов с органическими веществами) с масс-спектрами, полученными после анализа GC-MS, и их интерпретирование. Помимо этого, для сравнения использовались и другие статьи, в которых показаны пути предполагаемого разложения алахлора.

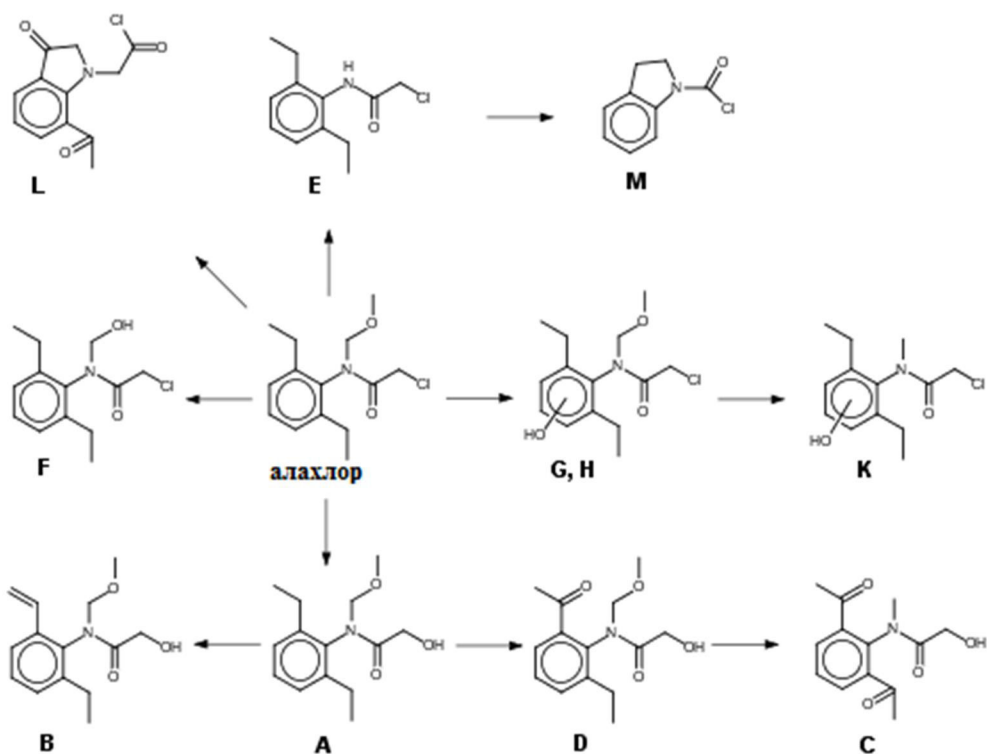
В этих статьях использовались другие УОП для разложения растворов алахлора – а именно: уже упомянутая выше комбинация УФ/Fe(II)–цитрат/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Katsumata et al., 2006) и электрохимические методы, в том числе и фотоэлектро-Фентон-процесс (Pipi et al., 2014). Несмотря на то, что эти УОП отличаются от применяемых нами, их главной реакционной силой также являются гидроксильные радикалы. Это значит, что образующиеся в ходе такого окисления продукты могут совпадать с полученными в ходе окисления исследуемыми в данной работе комбинациями реагентов.

Исследователи разложения растворов алахлора электрохимическими методами выделяют четыре пути протекания первичных реакций, с прямым или косвенным участием гидроксильных радикалов: деалкилирование, расщепление связи R–N, циклизацию и гидроксילирование (Pipi et al., 2014). Сопоставление с предположенными нами механизмами реакций окисления алахлора даёт во многом схожие результаты. Структуры найденных нами веществ и время их выхода при процедуре GC-MS введены в Таблицу 6. Предположен и механизм реакции окисления алахлора (Рисунок 4).

Реакция гидроксילирования (добавление к органическому веществу OH-групп) является одной из самых типичных для гидроксильных радикалов (Tarr, 2003). Радикалы стремятся к реакции с ненасыщенными системами (в том числе и с двойными связями ароматических соединений). Итогом реакции взаимодействия OH-радикала с ароматическим кольцом являются в нашем случае фенольные изомерные продукты G и H. Получение нескольких изомеров с атомной массой 285 связано с тем, что гидроксильные радикалы могут атаковать бензольное кольцо в нескольких позициях. Такие же продукты реакции, с неопределённым местоположением гидроксильной группы (например, 2-хлор-N-(2,6-диэтил-гидроксифенил)-N-(метоксиметил)ацетамид), были упомянуты и в других работах (Katsumata et al., 2006; Pipi et al., 2014).

**Таблица 6.** Список идентифицированных продуктов окисления алахлора.

Вещество	Полученное отношение m/z	Время выхода (R <sub>t</sub> ), мин	Структура
Е	225	7,7	
А	251	9,0	
М	223	9,2	
В	249	9,3	
Алахлор	269	9,6	
С	249	9,9	
L	251	10,1	
D	265	10,2	
К	255	10,3	
F	255	11,1	
G, H	285	13,0; 13,8	



**Рисунок 4.** Предполагаемый механизм разложения алахлора реагентом Фентона и его модификациями.

Деалкилирование в виде диметилирования заместителя N-метоксиметила привело к образованию 2-хлор-N-(2,6-диэтилфенил)-N-(гидроксиметил)ацетамида ( $m/z$  255, продукт F). Такой же продукт реакции упоминается и в научной литературе (Piri et al., 2014).

Другой путь реакции разложения, связанный с предыдущим, включает модификацию заместителей азота посредством полной или частичной потери N-метоксиметильной группы. Полное расщепление связи R–N дало 2-хлор-N-(2,6-диэтилфенил)ацетамид ( $m/z$  225, продукт E, упомянут также: Piri et al, 2014). Частичное расщепление связи R–N (модификация  $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{N} \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{N}$ ) было предположено нами при следующих трансформациях: одного из изомерных продуктов – в продукт K ( $m/z$  255) и продукта D (будет описан ниже) – в продукт C ( $m/z$  249).

Имели место также реакции циклизации и образование гетероциклических соединений. Нами было обнаружено два производных индола – вещество L с кетонной группой на азотсодержащей части индолного цикла, образовавшееся непосредственно из алахлора ( $m/z$  251), и вещество M, являющееся результатом окисления продукта реакции E.

Так как гидроксильные радикалы являются типичными реагентами при разложении галогенированных углеводородов (Matasović & Vonifačić, 2007), к числу которых относится и алахлор, то следовало предположить и абстрагирование атома хлора. Реакция дегалогенирования (в данном случае замена галогеновой группы на гидроксильную) модифицировала алахлор в продукт А ( $m/z$  251, упомянут также: Katsumata et al, 2006). Добавление кетонной группы на один из алкильных заместителей ароматического кольца этого продукта реакции дало продукт D ( $m/z$  265). Была предположена также возможность добавления двойной связи на этот же заместитель и трансформация продукта А в продукт В ( $m/z$  249). Образование двойной связи не является характерным для реакций с участием радикалов, но вещество со схожей структурой приведено при разложении алахлора смесью УФ/Fe(II)–цитрат/ $H_2O_2$  (Katsumata et al., 2006).

Как итог, нами было обнаружено 11 веществ, образовавшихся при разложении алахлора. Стоит добавить, что в исследуемых растворах, разумеется, могут быть и другие продукты реакции, но они не были обнаружены (например, вследствие их низкой концентрации, недостаточной эффективности экстракции или ограниченной чувствительности газового хромато-масс-спектрометра).

## ВЫВОДЫ

В данной работе было исследовано окисление гербицида алахлора в водном растворе. В качестве окислителей были использованы классический реагент Фентона ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) и его модификации ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ /аскорбиновая кислота). Эксперименты проводились при  $\text{pH} = 3$  и комнатной температуре. На основании полученных данных были сделаны следующие выводы:

1. Комбинации  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ /аскорбиновая кислота являются эффективными комбинациями для окисления алахлора, который был удалён из растворов практически полностью за два часа реакции.
2. Эффективность комбинации  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$  намного ниже: за такое же время окислительной реакции концентрация алахлора уменьшилась всего на 29%. Это говорит о том, что использование аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя трёхвалентного железа до двухвалентного железа помогает созданию эффективного реагента по окислению органического субстрата.
3. Кинетика процесса окисления алахлора вышеупомянутыми комбинациями реагентов описывается псевдо-первым порядком реакции. При этом для реакционных смесей  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ /аскорбиновая кислота характерна двухстадийность реакционного процесса: быстрая стадия, длящаяся примерно 1 минуту (окисляется около 90% алахлора), и медленная стадия (1 – 120 минут, окисление оставшегося в растворе алахлора). Реакция разложения с помощью  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$  проходит в одну стадию, кинетика которой сопоставима с кинетикой медленной стадии комбинаций  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ /аскорбиновая кислота. Для определения концентраций алахлора в растворах использовалась высокоэффективная жидкостная хроматография с масс-спектрометрией (HPLS-MS).
4. С помощью методики с использованием дезоксирибозы и алахлора как «ловушки» гидроксильных радикалов было вычислено значение константы скорости второго порядка для реакции алахлора с гидроксильными радикалами. Найденное нами экспериментальным путём значение совпало с найденным в научной литературе расчётным значением.

5. Минерализация алахлора в растворе была неполной. Наиболее высокая минерализация, выраженная в удалении общего органического углерода из раствора (около 20%), была достигнута при помощи комбинаций  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ /аскорбиновая кислота.
  
6. Исходя из неполной минерализации алахлора, было очевидным наличие в растворах продуктов его неполного окисления. Методом газовой хроматографии с масс-спектрометрией было определено 11 продуктов реакции разложения алахлора модифицированной и классической системами Фентона и предложен механизм образования этих продуктов.



## RESÜMEE

Alakloor on maailma üks levinumatest herbitsiididest. Antud herbitsiidi aktiivne tootmine ning põllumajanduses kasutamine põhjustavad selle sattumist veekogudesse. Alakloor on oma herbitsiidsete omaduste tõttu eriti kahjulik veetaimedele. Tulevikus pole välistatud alakloori sattumine inimorganismi, millele on alakloor toksilise ning potentsiaalselt kantserogeense toimega.

Kuna alakloor on ohtlik aine, tuleb see vesikeskkonnast eemaldada. Käesolev uurimustöö keskendus Fentoni (vesinikperoksiidi ja kahevalentse raua segu) ja modifitseeritud Fentoni reaktsioonidele. Modifitseeritud Fentoni reaktsiooni all mõistetakse vesinikperoksiidi ja kolmevalentse raua reaktsioonisegu koos askorbiinhappega, kus askorbiinhape täidab taandaja rolli. Nende protsesside põhiliseks oksüdandiks on hüdroksüülradikaal, mistõttu kuuluvad nad nn süvaoksüdatsiooni protsesside hulka (ingl. k. – *Advanced Oxidation Processes*). Antud töös uuriti alakloori eemaldamise efektiivsust vesilahusest, mineralisatsiooni, reaktsiooni kineetikat (reaktsiooni järk, vastavad kiiruskonstandid) ja reaktsiooni käigus tekkinud laguprodukte.

Samuti uuriti, kuidas modifitseeritud Fentoni reaktiiv (kus  $\text{Fe}^{2+}$  on asendatud  $\text{Fe}^{3+}$ -ga) sobib orgaanilise substraadi efektiivseks lagundamiseks. See on tingitud suure hulga kolmevalentse rauaslammi ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) moodustumisega klassikalise Fentoni reaktsiooni käigus. Tavaliselt vaadeldakse  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  kui kõrvalprodukti, mis vajab utiliseerimist. Antud töö eesmärgiks oli uurida ka  $\text{Fe}^{3+}$  taaskasutamise võimalust oksüdeerimisreaktsiooni aktivatsiooni jaoks.  $\text{Fe}^{3+}$  retsirkuleerimine rauaslammi kujul võimaldab vähendada kemikaalide kulu modifitseeritud Fenton-protsessides.

Katsed teostati perioodilises reaktoris  $\text{pH} = 3,0$  juures ja toatemperatuuril. Saadud andmete põhjal oli võimalik teha järgnevad järeldused:

1.  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  ja  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ /askorbiinhape kombinatsioonid olid efektiivsed alakloori lagundamise jaoks. Kahe tunni pärast oli alakloor peaaegu täielikult oksüdeerunud.
2.  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$  kombinatsiooni efektiivsus oli oluliselt madalam, sama aja jooksul oli alakloori eemaldumine ainult 29%. See näitab, et kolmevalentse raua juuresolekul on vesinikperoksiidi võime lagundada orgaanilist substraati väike. Orgaaniliste taandajate (nt askorbiinhape) lisamisega paraneb protsessi efektiivsus märgatavalt. See tähendab, et

rauaslammi kasutamine on võimalik modifitseeritud Fenton-protsessi aktivaatorina koos vastavate taandajate lisamisega või ainult nende reovete puhul, kus taandajad esinevad vesilahuses.

3. Üldmainitud protsesse iseloomustab pseudo-esimest järku reaktsioonikineetika.  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  ja  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ /askorbiinhape kombinatsioonidel on 2 staadiumi: esimene on kiire, mis kestab umbes üks minut (oksüdeerub umbes 90% alakloorist), teine on aeglane (1 – 120 min., oksüdeerub ülejäänud 10% alakloorist).  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$  puhul kulges alakloori oksüdeerimine ühes staadiumis, mille kiiruskonstant oli sarnane eelmise kahe kombinatsiooni aeglase staadiumi kiiruskonstantidega. Alakloori kontsentratsioonide määramiseks kasutati kõrgsurve-vedelikkromatograafiat massispektromeeter detektoriga (HPLC-MS).
4. Desoksüriboosimetoodika abil arvutati alakloori ja  $\bullet\text{OH}$  reaktsiooni teist järku kiiruskonstant. Eksperimentaalselt saadud kiiruskonstandi väärtus oli sarnane teaduskirjandusest leitud arvutusliku väärtusega.
5. Üldorgaanilise süsiniku määramine reaktsioonisegudes näitas, et alakloori täieliku oksüdeerumist  $\text{CO}_2$  ja  $\text{H}_2\text{O}$ -ni ei toimu. Kõige suurem orgaanilise üldsüsiniku eemaldumise väärtus saavutati  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  ja  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ /askorbiinhape kombinatsioonide puhul (umbes 20%).
6. Paralleelselt mineralisatsiooniga uuriti ka reaktsiooni laguprodukte. Gaaskromatograafia-massispektromeetria abil (GC-MS) tuvastati 11 produkti ning pakuti välja nende produktide moodustumise mehhanism.

## ABSTRACT

### **Degradation of Micropollutant Alachlor by Fenton processes: kinetics, mechanisms of reaction and by-products**

Alachlor is known as a widely used pesticide. Due to its high ability to inhibit photosynthesis alachlor is very toxic to aquatic plants even at very low concentrations. It can enter water sources as a result of its use in agriculture, or during its manufacturing and transport. Possessing carcinogenic and toxic properties to human the presence of this pollutant in drinking water is also considered as a serious problem.

Considering the abovementioned negative influence of alachlor on the environment and human organism in particular the main goal of this work was to find out the effective method for degradation of this pollutant from aqueous solution. AOPs (Advanced Oxidation Processes) are the most appropriate treatment methods for the removal of organic pollutants due to their high treatment efficacy and relatively low cost. The main oxidation mechanism of AOPs is based mostly on the aqueous reactions of highly reactive hydroxyl radicals with organic pollutants. Our research was focused on the Classical Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) and the modified Fenton reactions (Fenton-like reaction) which have been comprehensively studied and successfully applied in different wastewater treatment plants. In this study modified Fenton reaction mixture consisted of hydrogen peroxide and ferric iron in the presence and in the absence of ascorbic acid ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}/\text{Ascorbic acid}$ ). The ascorbic acid was used as oxidation activator by means of ferric iron reduction to ferrous iron. The oxidation kinetic of alachlor in aqueous solution and the mineralization rate were studied. The degradation by-products were also identified and possible reaction pathway was proposed.

The main disadvantage of the Fenton process as a wastewater treatment technology is the continuous formation of ferric hydroxide sludge ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) in clarifiers which needs the additional treatment, or utilization stage and increases therefore the cost of such technologies. Our previous studies were directed to the reuse of ferric sludge as an iron source in Fenton-like reactions. However, the mechanism of ferric sludge activation needed some clarifications. Thus, in given research the experiments with ferric iron in the presence of ascorbic acid as an activator were conducted in order to simulate the process of ferric sludge reuse.

The experiments were conducted in batch reactors at the ambient temperature ( $21 \pm 1$  °C) and pH = 3.00. According to the data obtained from the experiments the following conclusions were made:

1.  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  (Classical Fenton) and the combination  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ /Ascorbic acid (the modified Fenton reaction) were effective methods for degradation of alachlor. After 2 hours of oxidation alachlor was completely degraded from aqueous solution.
2. The effectiveness of  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$  was significantly lower comparing to abovementioned combinations. Only 29% of target pollutant was oxidized after the same time period. It means that the ability of hydrogen peroxide to decompose organic matter in the presence of  $\text{Fe}^{3+}$  without activators (reducing agents) is relatively low. Thus, the use of ferric sludge as an iron source for Fenton-like processes can be applied with addition of the appropriate activators, or in those wastewaters where reducing agents already exist.
3. The degradation of alachlor using  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ /Ascorbic acid fits in pseudo-first order kinetics. Moreover, the distinctive feature of  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ /Ascorbic acid was the tendency to occur in terms of multistep-reaction.
4. The deoxyribose method was applied to determine the second order rate constant of alachlor reaction with  $\bullet\text{OH}$  radicals. Experimentally obtained rate constant ( $k_{\bullet\text{OH}} = 6.9 \times 10^{-9}$ ) was consistent with the same value found in literature
5. The concentration of Total Organic Carbon (TOC) in reaction mixture showed that alachlor was only partially mineralized during oxidation. The highest mineralization rate was achieved using  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ /Ascorbic acid. Approximately 20% of organic matter was mineralized in both cases.
6. In order to determine oxidation by-products formed during the oxidation of alachlor the samples from reactors were analysed by means of GS-MS. As a result eleven by-products were determined and identified. The possible reaction mechanism was also proposed.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Acquavella J. F., Ireland B., Leet T., Anne M., Farrell T., Martens M. Epidemiological studies of morbidity and mortality among alachlor manufacturing workers. – *Proceedings of the XII Joint CIGR, IAAMRH, IUFRO International Symposium: Health, Safety and Ergonomic Aspects in Use of Chemicals in Agriculture and Forestry*, 1994, 184 – 194.

Acquavella J. F., Riordan S., Anne M., Lynch C., Collins J., Ireland B., Heydens W. Evaluation of mortality and cancer incidence among alachlor manufacturing workers. – *Environmental Health Perspectives*, 1996, 104, 728 – 733.

Adams B. Low Sperm Count, Quality in Rural Areas Tied to Herbicides, Pesticides. – *Environmental Health Perspectives Online*, 2003. [<http://www.businesswire.com/news/home/20030617005634/en/Sperm-Count-Quality-Rural-Areas-Tied-Herbicides#.VEJB-VcYjcY>] (18.10.2014).

Ahrens W. H. *Herbicide Handbook of the Weed Science Society of America* (7th ed.). Champaign, Illinois: Weed Science Society of America, 1994.

Al-Hayek N., Doré M. Oxidation of phenols in water by hydrogen peroxide on alumina-supported iron. – *Water Research*, 1990, 24, 973 – 982.

Analytik Jena AG. Multi N/C ® 3100 manual. Documentation number: 11-0111-001-23. Germany, Jena, 2012.

Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. – *Catalysis Today*, 1999, 53, 51 – 59.

Barb W. G., Baxendale J. H., George P., Hargrave K. R. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I. The ferrous ion reaction. – *Transactions of the Faraday Society*, 1951<sup>a</sup>, 47, 462 – 500.

Barb W. G., Baxendale J. H., George P., Hargrave K. R. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part II. The ferric ion reaction. – *Transactions of the Faraday Society*, 1951<sup>b</sup>, 47, 591.

Barbusinski K. Fenton reaction-controversy concerning the chemistry. – *Ecological Chemistry and Engineering*, 2009, 16 (3), 347 – 358.

Barreiro R., Pratt J. R. Toxic effects of chemicals on microorganisms. – *Water Environment Research*, 1992, 64 (4), 632.

Bautista P., Mohedano A. F., Casas J. A., Zazo J. A., Rodriguez J. J. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. – *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2008, 83 (10), 1323 – 1338.

Baxendale J. H., Evans M. G., Park G. S. The mechanism and kinetics of the initiation of polymerisation by systems containing hydrogen peroxide. – *Transactions of the Faraday Society*, 1946, 42, 155 – 169.

Benítez F. J., Acero J. L., Real F. J., Rubio F. J., Leal A. I. The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions. – *Water Research*, 2001, 35 (5), 1338 – 1343.

Bolobajev J., Kattel E., Viisimaa M., Goi A., Trapido M., Tenno T., Dulova N. Reuse of ferric sludge as an iron source for the Fenton-based process in wastewater treatment. – *Chemical Engineering Journal*, 2014, 255, 8 – 13.

Bossmann S. H., Oliveros E., Göb S., Siegwart S., Dahlen E. P., Payawan L. Jr., Straub M., Wörner M., Braun A. M. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. – *The Journal of Physical Chemistry A*, 1998, 102, 5542 – 5550.

Bray W. C., Gorin M. H. Ferryl ion, a compound of tetravalent iron. – *Journal of the American Chemical Society*, 1932, 54 (5), 2124 – 2125.

Cao G., Sheng M., Niu W., Fei Y., Li D. Regeneration and reuse of iron catalyst for Fenton-like reactions. – *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172, 1446 – 1449.

Choi D., Lee O. M., Yu S., Jeong S. W. Gamma radiolysis of alachlor aqueous solutions in the presence of hydrogen peroxide. – *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184 (1 – 3), 308 – 312.

Costas M., Chen K., Que L. Biomimetic nonheme iron catalysts for alkane hydroxylation. – *Coordination Chemistry Reviews*, 2000, 200, 517 – 544.

Dulova N., Trapido M. Application of Fenton's Reaction for Food-processing Wastewater Treatment. – *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 2011, 14 (1), 9 – 16.

Ensing B., Buda F., Baerends E. J. Fenton-like chemistry in water: oxidation catalysis by Fe(III) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. – *The Journal of Physical Chemistry A*, 2003, 107, 5722 – 5731.

EU Water Framework Directive. Priority Substances and Certain Other Pollutants according to Annex II of Directive 2008/105/EC. [[http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/priority\\_substances.htm](http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/priority_substances.htm)] (10.10.2014).

Farhatziz P. C., Ross A. B. Selective specific rates of reactions of transients in water and aqueous solutions. Part III. Hydroxyl radical and perhydroxyl radical and their radical ions. – *National Standard Reference Data Series (United States. National Bureau of Standards)*, 1977, 59.

Fedorak P. M., Hrudey S. E. The effects of phenol and some alkyl phenolics on batch anaerobic methanogenesis. – *Water Research*, 1984, 18 (3), 361.

Fenton H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. – *Journal of the Chemical Society*, 1894, 65, 899 – 910.

Gnann M., Gregor C. H., Schelle S. Chemical oxidative process for purifying highly contaminated wastewater. WO patent 93/08/29. Germany: Peroxide-Chemie GmbH, 1993. [<http://www.google.com/patents/US5538636>] (10.10.2014).

Haag W. R., Yao C. C. D. Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. – *Environmental Science & Technology*, 1992, 26 (5), 1005 – 1013.

Haber F., Weiss J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. – *Proceedings of the Royal Society*, 1934, A, 134, 332 – 351.

Haber F., Willstätter R. Unpaarigkeit und Radikalketten im Reaktion-Mechanismus organischer und enzymatischer Vorgänge. – *Chemische Berichte*, 1931, 64, 2844 – 2856.

Halliwell B., Gutteridge J. M. C., Aruoma O. I. The deoxyribose method: a simple "test-tube" assay for determination of rate constants for reactions of hydroxyl radicals. – *Analytical Biochemistry*, 1987, 165 (1), 215 – 219.

Heponiemi A., Lassi U. Advanced oxidation processes in food industry wastewater treatment – A review. *Food Industrial Processes. Methods and Equipment*. InTech publishing, 2012. 313 – 338.

Heydens W. F., Lamb I. C., Wilson A. G. E., Robert K. Chloracetanilides. *Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology* (3rd ed.). New York: Academic Press, 2010. 1753 – 1769.

Heydens W. R. Summary of toxicology studies with alachlor. – *Journal of Pesticide Science*, 1998, 24, 75 – 82.

Hoigné J., Bader H. Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water. Part II. Dissociating organic compounds. – *Water Research*, 1983, 17 (2), 185.

Hsueh C. L., Huang Y. H., Wang C. C., Chen S. Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system. – *Chemosphere*, 2005, 58, 1409 – 1414.

International Programme on Chemical Safety [IPCS]. International Chemical Safety Card: 0371, Alachlor. 2010. [<http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0371.htm>] (10.10.2014).

Ireland B., Acquavella J., Farrell T., Anne M., Fuhremann T. Evaluation of ocular health among alachlor manufacturing workers. – *Journal of Occupational Medicine*, 1994, 36, 738 – 742.

Jones C. W. Applications of hydrogen peroxide and derivatives. UK, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1999.



- Katsumata H., Kaneco S., Suzuki T., Ohta K., Yobiko Y. Photo-Fenton degradation of alachlor in the presence of citrate solution. – *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, 180, 38 – 45.
- Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. – *Environment International*, 2009, 35 (2), 402 – 417.
- Leet X., Acquavella J. F., Lynch C., Anne M., Weiss N., Vaughan T., Checkoway H. Cancer incidence among alachlor manufacturing workers. – *American Journal of Industrial Medicine*, 1996, 30, 300 – 306.
- Legrini O., Oliveros E., Braun A. M. Photochemical processes for water treatment. – *Chemical Reviews*, 1993, 93, 671.
- Li C. W., Chen Y. M., Chiou Y. C. Dye wastewater treated by Fenton process with ferrous ions electrolytically generated from iron-containing sludge. – *Journal of Hazardous Materials*, 2007<sup>b</sup>, 144, 570 – 576.
- Li H., Huang Y., Cui S. Removal of alachlor from water by catalyzed ozonation on Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> honeycomb. – *Chemistry Central Journal*, 2013, 7 (1), 143.
- Li H., Qu J., Liu H. Decomposition of alachlor by ozonation and its mechanism. – *Journal of Environmental Sciences*, 2007<sup>a</sup>, 19 (7), 769 – 775.
- Lu M. C., Chen J. N., Chang C. P. Oxidation of dichlorvos with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. – *Journal of Hazardous Materials*, 1999, 65 (3), 277 – 288.
- Lücking F., Köser H., Jank M., Ritter A. Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution. – *Water Research*, 1998, 32 (9), 2607 – 2614.
- Malik P. K., Saha S. K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. – *Separation and Purification Technology*, 2003, 31 (3), 241 – 250.

Matasović B., Bonifačić M. Reductive halogen elimination from phenols by organic radicals in aqueous solutions; chain reaction induced by proton-coupled electron transfer. – *The Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111, 8622 – 8628.

Ministry of Health New Zealand. Guidelines for Drinking-water Quality Management for New Zealand 2013 (3rd ed.). Wellington: Ministry of Health, 2013. [<http://www.health.govt.nz/system/files/documents/publications/guidelines-drinking-water-quality-management-for-new-zealand-jan14.pdf>] (10.10.2014).

Mishra V. S., Mahajani V. V., Joshi J. B. Wet air oxidation. – *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1995, 34 (1), 2 – 48.

Mitsika E., Christoforidis C., Fytianos K. Fenton and Fenton-like oxidation of pesticide acetamiprid in water samples: kinetic study of the degradation and optimization using response surface methodology. – *Chemosphere*, 2013, 93 (9), 1818 – 1825.

Monsanto Company. “Material Safety Data Sheet: Alachlor Technical”. St. Louis, Missouri: Monsanto Company, 1997.

Naito H., Nagae M., Okahara S., Maeyama H., Okada D., Hagioka S., Morimoto N. Prolonged convulsion after intoxication of alachlor herbicide (Lasso): a case report. – *Chudoku Kenkyu*, 2011, 24 (1), 35 – 38.

Oturan M. A., Oturan N., Edelahia M. C., Podvoricac F. I., El Kacemi K. Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton’s reaction based advanced oxidation processes. – *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171, 127 – 135.

Pesticide Action Network [PAN] Pesticide Database. Alachlor – Identification, toxicity, use, water pollution potential, ecological toxicity and regulatory information. [[http://www.pesticideinfo.org/Detail\\_Chemical.jsp?Rec\\_Id=PC35160](http://www.pesticideinfo.org/Detail_Chemical.jsp?Rec_Id=PC35160)] (18.10.2014).

Pignatello J. J., Liu D., Huston P. Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction. – *Environmental Science & Technology*, 1999, 33 (11), 1832 – 1839.

Pipi A. R. F., De Andrade R. A., Brillas E., Sirés I. Total removal of alachlor from water by electrochemical processes. – *Separation and Purification Technology*, 2014, 132, 674 – 683.

Prousek J. Fenton reaction after a century. – *Chemické listy*, 1995, 89, 11 – 21.

Qiang Z., Chang J. H., Huang C. P. Electrochemical regeneration of  $\text{Fe}^{2+}$  in Fenton oxidation processes. – *Water Research*, 2003, 37 (6), 1308 – 1319.

Riigi Teataja. Määrus „Pinnavee keskkonna kvaliteedi piirväärtused ja nende kohaldamise meetodid ning keskkonna kvaliteedi piirväärtused vee-elustikus (21.12.2013)” [<https://www.riigiteataja.ee/akt/118122013005>] (10.10.2014).

Riigi Teataja. Määrus „Veekeskkonnale ohtlike ainete ja ainerühmade nimistud 1 ja 2 ning prioriteetsete ainete, prioriteetsete ohtlike ainete ja nende ainete rühmade nimekirjad (31.07.2010)” [<https://www.riigiteataja.ee/akt/13345270>] (10.10.2014).

Słaba M., Szewczyk R., Piątek M. A., Długoński J. Alachlor oxidation by the filamentous fungus *Paecilomyces marquandii*. – *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 261, 443 – 450.

Sun Y., Pignatello J. J. Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . – *Environmental Science & Technology*, 1993, 27 (2), 304 – 310.

Szpyrkowicz L., Juzzolino C., Kaul S. N. A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. – *Water Research*, 2001, 35 (9), 2129 – 2136.

Tarr M. A. Fenton and modified Fenton methods for pollutant degradation. Chemical degradation methods for wastes and pollutants, environmental and industrial applications. New York: Marcel Dekker Inc., 2010.

[[http://sompiseth.weebly.com/uploads/4/8/4/8/4848831/7164184-fenton\\_and\\_modified\\_fenton.pdf](http://sompiseth.weebly.com/uploads/4/8/4/8/4848831/7164184-fenton_and_modified_fenton.pdf)] (26.11.2014).

Trapido M., Kulik N, Goi A., Veressinina Y., Munter R. Fenton treatment efficacy for the purification of different kinds of wastewater. – *Water Science and Technology*, 2009, 60 (7), 1795 – 1801.

US Environmental Protection Agency [USEPA]. Proposed Guidelines for Carcinogen Risk Assessment, EPA/600/P-92/003C. 1996. [http://www.epa.gov/raf/publications/pdfs/propcra\_1996.pdf] (10.10.2014).

US Environmental Protection Agency [USEPA]. Pesticides. [http://www.epa.gov/pesticides]. (10.10.2014).

US Environmental Protection Agency [USEPA]. R.E.D. facts, alachlor, -738-F-98-018, 1998<sup>a</sup>. [http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/factsheets/0063fact.pdf]. (10.10.2014).

US Environmental Protection Agency [USEPA]. Reregistration Eligibility Decision (RED), alachlor, 738-R-98-020, 1998<sup>b</sup>. [http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/0063.pdf]. (10.10.2014).

US Environmental Protection Agency [USEPA]. Technical Factsheet on: Alachlor. [http://www.epa.gov/ogwdw/pdfs/factsheets/soc/tech/alachlor.pdf]. (10.01.2015).

Walling C. Fenton's Reagent Revisited. – *Accounts of Chemical Research*, 1975, 8, 125 – 131.

Walling C., Weil T. The ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide in perchloric acid solution. – *International Journal of Chemical Kinetics*, 1974, 6 (4), 507 – 516.

Wang C., Liu C. Decontamination of alachlor herbicide wastewater by a continuous dosing mode ultrasound/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. – *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26 (6), 1332 – 1339.

World Health Organisation [WHO] / Food and Agricultural Organization of the United Nations [FAO]. WHO/FAO Data Sheets on Pesticides.No. 86. Alachlor. 1996. [http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/63286/1/WHO\_PCS\_DS\_96.86.pdf?ua=1] (10.10.2014).

World Health Organisation [WHO]. The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification 2009. [http://www.who.int/entity/ipcs/publications/pesticides\_hazard\_2009.pdf?ua=1] (10.10.2014).

Worthing C. R. The Pesticide Manual: A World Compendium (7th ed.). England, Croydon: The British Crop Protection Council, 1983.

Ying W. C., Duffy J. J., Tucker M. E. Removal of humic acid and toxic organic compounds by iron precipitation. – *Environmental Progress*, 1988, 7 (4), 262 – 269.

Большая Энциклопедия Нефти и Газа [БЭНГ]. Алахлор. [<http://www.ngpedia.ru/id646660p1.html>] (10.10.2014).

Васильева Н. Б. Очистка сточных вод с использованием гидродинамической кавитации. Диссертации на соискание учёной степени кандидата технических наук. Новосибирск, 2008.

[<http://www.dissercat.com/content/ochistka-stochnykh-vod-s-ispolzovaniem-gidrodinamicheskoi-kavitatsii>] (14.12.2014).

Корниенко Г. В., Орлина Е. А., Чаенко Н. В., Корниенко В. Л., Максимова Н. Г. Электрохимическое окисление фенола на окисдно-рутениево-титановом аноде с добавлением активных форм кислорода, *in situ* генерированных из молекулярного кислорода, пероксида водорода и воды. – *Journal of Siberian Federal University, Chemistry*, 2014, 2 (7), 200 – 208.

Плэмбек Д. Электрохимические методы анализа. Основы теории и применение. Москва: Мир, 1985.

Соловьёва А. А. Окислительная деструкция нитрозамещённых фенолов. Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук. Иваново, 2009.

[<http://www.dissercat.com/content/okislitel'naya-destruktsiya-nitrozameshchennykh-fenolov>] (19.10.2014).

Хандархаева М. С. Интенсификация процессов гальванохимического окисления токсичных органических загрязнителей. Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук. Улан-Удэ, 2009.

[<http://www.dissercat.com/content/intensifikatsiya-protseessov-galvanokhimicheskogo-okisleniya-toksichnykh-organicheskikh-zagry>] (14.12.2014).