

микроволоконне, проводят в инжекторе хроматографа. Сорбированные на микроволоконне соединения после термодесорбции разделяются на капиллярной колонке.

При проведении ТФМЭ для изучения состава летучих органических веществ (ЛОС) в образцах промышленных сточных использовали микроволоконно с неподвижной фазой Карбоксен 85 мкм/ПДМС (Carboxene/PDMS Stable Flex - Supelco. No 57334-U).

Для выполнения ТФМЭ аликвоты проб объемом 10 см³ помещали в виалы для парофазного анализа номинальной вместимостью 20 см³ (Supelco Cat. No SU860097) и укупоривали завинчивающимися магнитными крышками с тефлоновыми прокладками. Для оценки уровня загрязнения в пробы вносили по 10 мкг дейтерированного ацетона. Один из наиболее загрязненных образцов принимали в качестве исходного для последующей обработки окислением по методу Фентона.

Анализ компонентов, сконцентрированных из паровой фазы над образцами, выполняли с помощью автодозатора АОС-5000, установленного на газовом квадрупольном хроматомасс-спектрометре QP-2010 Plus (SHIMADZU, Япония). Термостатирование проб и ввод в инжектор хроматографа соединений, сконцентрированных из паровой фазы на микроволоконно, проводились в автоматическом режиме.

Условия работы автодозатора: температура термостатирования пробы – 60°C, время термостатирования пробы – 20 мин. Концентрирование летучих органических соединений из паровой фазы на микроволоконно начинали через 10 мин после начала термостатирования пробы, время экспозиции – 10 мин. Время десорбции сконцентрированных соединений с микроволоконна в инжекторе хроматографа составляло 1 мин. Время кондиционирования в токе азота микроволоконна перед следующим анализом – 40 мин при температуре 250°C.

Условия газохроматографического разделения. Газохроматографическое разделение десорбированных с микроволоконна компонентов проводили на капиллярной кварцевой колонке HP-5ms длиной 60 м, с внутренним диаметром 0,25 мм, толщиной слоя неподвижной фазы 0,25 мкм (Agilent, No 19091S-436) в режиме программирования температуры от 50°C (5 мин) до 250°C со скоростью подъема температуры 10°C/мин, выдержка при 250°C – 10 мин. Температура инжектора – 250°C. Газ-носитель – гелий, расход газа-носителя через колонку – 1,0 см³/мин.

Параметры масс-спектрометрического анализа. Условия масс-спектрометрического анализа: температура ионного источника – 200°C, температура интерфейса – 270°C, энергия ионизирующих электронов – 70 эВ. Режим работы масс-спектрометра – сканирование по полному ионному току в диапазоне масс от m/z 35 до m/z 350 а.е.м.

Идентификация и количественный анализ. Идентификацию летучих соединений в пробах проводили по масс-спектрам электронной ионизации с использованием библиотеки масс-спектров NIST 14. Уровень концентраций идентифицированных соединений в пробах оценивали методом внутреннего

стандарта, в качестве которого использовали ацетон d3 (Sigma-Aldrich, кат. № 444863). Количественное определение приоритетных загрязнителей, представленных в таблице 1, проводили методом абсолютной градуировки с использованием следующих стандартов: толуол (ГСО 7814-2000), о-ксилол (ГСО 2913-84), этанол (СОП 0032-03), этиленгликоль (СТП ТУ КОМП 2-121-09), пропиленгликоль (СТП ТУ КОМП 2-116-09), мезитилен (СОП 0036-03), бутанол-1 (СОП 0004-03), ацетальдегид (Sigma-Aldrich, кат. № 402788), пропаналь (Supelco, кат. № 64409), нафталин (Sigma-Aldrich, кат. № 141141).

Проведение обработки сточных вод по методу Фентона. Для проведения обработки по методу Фентона отбирали 2 аликвоты образца исходной сточной воды объемом 8 см^3 , помещали их в виалы для парофазного анализа номинальной вместимостью 20 см^3 , подкисляли их до значения $\text{pH} = 4$. В каждую пробу добавляли 2 см^3 33%-ной перекиси водорода и сухой 7-водный сульфат железа ($\sim 0,001 \text{ г}$). Время обработки пробы – 30 мин, при этом одну из проб помещали в барботер и одновременно продували чистым воздухом. Далее выполняли ТФМЭ компонентов из паровой фазы над образцами с последующим ГХ-МС анализом в условиях, описанных выше.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Метод твердофазной микроэкстракции имеет ряд неоспоримых преимуществ по сравнению с другими методами экстракции, важнейшими из которых являются отсутствие растворителя и высокая степень концентрирования. Эти факторы особенно важны при определении веществ, обладающих низким порогом запаха – сульфидов, тиолов и т.д. В результате проведения ГХ-МС анализа в исходном образце сточной воды было идентифицировано 49 органических соединений. После обработки образцов по методу Фентона, в том числе с аэрацией одного из образцов, проводили ГХ-МС анализ компонентов, сконцентрированных на комбинированном микроволокне из паровой фазы над образцами. В результате в образце без аэрирования и с применением аэрирования были идентифицированы 42 и 16 органических соединений, соответственно.

Из перечня идентифицированных летучих компонентов стока были выделены соединения, вносящие наибольший вклад в формирование неприятного запаха. В таблице 1 проиллюстрирована динамика снижения концентраций 11 наиболее органолептически активных органических веществ в сточной воде при проведении очистки образца окислением в лабораторных условиях.

Из данных таблицы 1 видно, что окислительный процесс позволяет наиболее эффективно бороться с самыми активными одорантами: альдегидами и полисульфидами (диэтилтрисульфид).

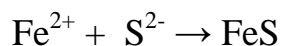
В ряду серосодержащих одорантов наиболее низким порогом восприятия запаха обладают сероводород, меркаптаны и сульфиды. По данным [15], этот порог составляет $0,00047 \text{ мг/дм}^3$ для сероводорода и $0,000001 - 0,0002 \text{ мг/дм}^3$ для меркаптанов и сульфидов.

Таблица 1. Результаты ГХ-МС анализа исходной и очищенной сточной воды

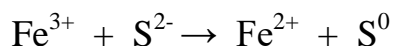
№ п/п	Название вещества	Порог запаха, мг/дм ³ воздуха [14]	Концентрация в водной пробе*, мг/дм ³ (n = 3)		
			Исходная	После обработки по методу Фентона	После обработки по методу Фентона с аэрацией
1	Ацетальдегид	0,0000002	6,7 ± 1,1	0,43 ± 0,06	0,17 ± 0,03
2	Этанол	0,00034	2,5 ± 0,3	2,0 ± 0,3	-
3	Пропаналь	0,0000225	7,3 ± 0,9	0,67 ± 0,11	-
4	Бутанол	0,00036	2,4 ± 0,2	1,2 ± 0,1	0,041 ± 0,005
5	Этиленгликоль	0,0625	0,69 ± 0,07	0,30 ± 0,04	0,073 ± 0,012
6	Пропиленгликоль		0,021 ± 0,003	0,012 ± 0,002	0,009 ± 0,001
7	Толуол	0,008025	0,18 ± 0,01	0,086 ± 0,011	-
8	о-Ксилол	0,000348	0,062 ± 0,004	0,029 ± 0,004	-
9	Мезитилен (1,3,5-триметилбензол)	0,0009 – 0,009	0,43 ± 0,03	0,095 ± 0,013	-
10	Диэтилтрисульфид	0,0000044	0,34 ± 0,04	0,011 ± 0,002	-
11	Нафталин	0,0015	0,045 ± 0,005	0,006 ± 0,002	-

Примечание: * Предел обнаружения компонентов - не более 0,001 мг/дм³

Увеличение количества атомов серы в молекуле серосодержащих одорантов в большинстве случаев способствует снижению порога восприятия запаха. Кроме того, концентрации, соответствующие порогу восприятия и выраженному запаху, у полисульфидов близки или даже совпадают, как, например, у диэтилтрисульфида [16], в то время как для большинства соединений других классов эти показатели могут различаться на два порядка и более. Продуктами взаимодействия сульфидов с пероксидом водорода являются молекулярная сера и сульфаты, не имеющие запаха. При взаимодействии сульфидов с ионами железа образуется нерастворимый сульфид железа по реакции



или молекулярная сера



Таким образом, реактив Фентона обеспечивает дезодорирование стоков за счет устранения сульфидов.

Низкомолекулярные альдегиды, в частности, уксусный и пропионовый, также характеризуются низким порогом восприятия запаха. В низких концентрациях их запах воспринимается как фруктовый, в более высоких – как резкий, «химический».

Гликоли не относят к одорантам, но при их окислении образуются соответствующие альдегиды. В то же время, из данных таблицы следует, что снижение концентрации этиленгликоля в стоке при окислительной обработке не привело к росту концентрации ацетальдегида. Напротив – концентрация

ацетальдегида заметно снизилась из-за трансформации образующихся альдегидов в процессе окисления в низшие карбоновые кислоты. Так, после обработки образца по методу Фентона в статическом варианте в пробе были идентифицированы летучие муравьиная и уксусная кислоты, содержание которых существенно снизилось при продувке воздухом. В целом, можно отметить, что предложенная схема обработки стока позволила обеспечить его дезодорирование, что следует не только из результатов химического анализа, но и ощущалось на органолептическом уровне.

Диаграмма, приведенная на рис. 1, демонстрирует эффективность очистки образцов методом окисления, если судить по изменению суммарного содержания органических соединений в пробе сточной воды (С, %) до и после обработки. В результате проведенной обработки образцов сточных вод по методу Фентона суммарное содержание органических соединений уменьшилось на 72,8% (по сравнению с содержанием органических соединений в исходном образце сточной воды, принятого за 100%). Однако наиболее эффективной оказалась обработка по методу Фентона с применением аэрации, в результате которой суммарное содержание органических соединений уменьшилось на 96,8%.

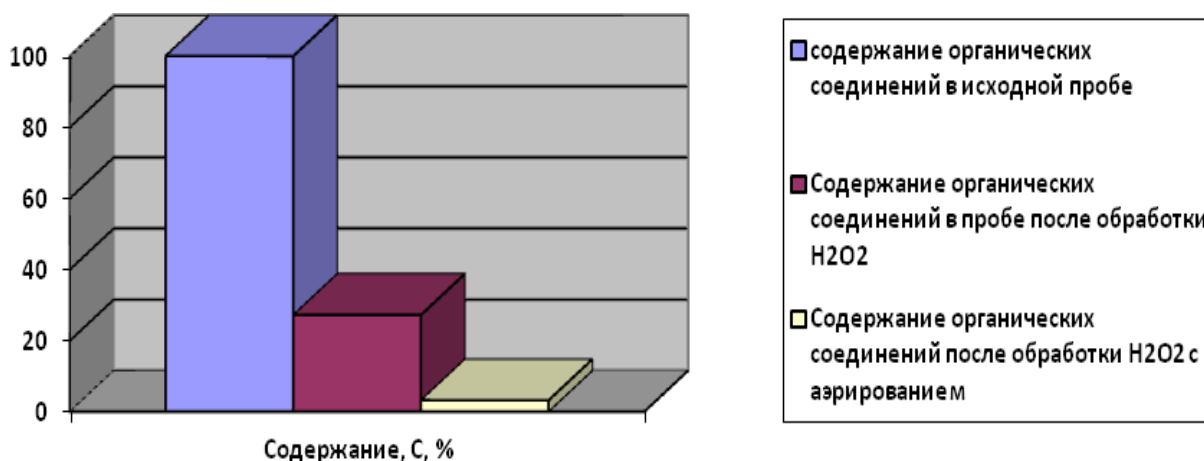


Рис. 1. Эффективность окислительного процесса с точки зрения деструкции органических соединений в пробах сточной воды.

Таким образом, пропускание через образец чистого воздуха в процессе обработки по методу Фентона существенно увеличивает эффективность очистки. Вероятно, при аэрации имеет место увеличение концентрации гидроксильных радикалов в системе, отчего напрямую зависит эффективность процессов деструкции органических соединений [4].

Как отмечено выше, активной частицей, обуславливающей эффективное разложение органических соединений реактивом Фентона, является радикал $\text{HO}\cdot$. При необходимости более глубокой очистки применяют облучение, способствующее быстрому обратному восстановлению Fe^{3+} до Fe^{2+} [17]. Фото-Фентон процесс хорошо зарекомендовал себя при очистке стоков сложного состава [18, 19]. Недавно была предложена технология электроактивации

реактива Фентона [20], позволившая провести глубокую очистку стоков больницы от такого трудноразлагаемого вещества как ацетаминофен [21].

Важно отметить, что по данным недавно проведенных исследований [9], реактив Фентона как таковой, а также в сочетании с фото- и электроактивацией, повышает биоразлагаемость органических загрязнителей. Вследствие этого обработка стоков реактивом Фентона не только не снижает эффективность последующей биологической очистки, но напротив – способствует ее успешному проведению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании результатов проведенных лабораторных испытаний показано значительное увеличение эффективности очистки сточных вод от различных органических загрязнителей, в том числе веществ, обладающих токсичностью для водной среды, и активных одорантов, путем обработки реальных образцов по методу Фентона, причем одним из наиболее эффективных способов очистки сточных вод от загрязняющих веществ является их обработка по методу Фентона с аэрацией.

Список литературы:

1. *Liu H., Chen Q., Yu Y. et al.* // Journal of Hazardous Materials. 2013. V. 263. P. 593. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.021>.
2. *Manzano M.A., Perales J.A., Sales D., Quiroga J.M.* // Water, Air, and Soil Pollution. 2004. V. 154. No. 1-4. P. 57. DOI: 10.1023/B:WATE.0000022931.58418.90.
3. *Barbusinski K.* // Ecological chemistry and engineering S. 2009. V. 16. No. 3. P. 347.
Желовицкая А.В., Дресвянников А.Ф., Чудакова О.Г. // Вестник технологического университета. 2015. Т.18. № 20. С. 73. *Ebrahiem E.E., Al-Maghrabi M.N., Mobarki A.R.* // Arabian Journal of Chemistry. 2017. No. 10. P. S1674. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.06.012>.
6. *Pawar V., Gawande S.* // IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering (IOSR-JMCE). 2015. V. 2. (Innovation in engineering science and technology (NCIEST-2015)). P. 127.
7. *Charron I., Couvert A., Laplanche A., Renner C. et al.* // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. No. 24. P. 7881. DOI: <https://doi.org/10.1021/es060414d>.
8. *Walling C.* // Accounts of Chemical Research. 1975. V. 8. No. 4. P. 125. DOI: <https://doi.org/10.1021/ar50088a003>.
9. *Changotra R., Rajput H., Dhir A.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2019. V. 376. P. 175. DOI: 10.1016/j.jphotochem. 2019.02.029.
10. *Tyre B.W., Watts R.J., Miller G.C.* // Environmental Quality. 1991. V. 20. No. 4. P. 832. DOI: 10.2134/jeq1991.00472425002000040021x.
11. *Badawy M.I., Ali M.E.M.* // Journal of Hazardous Materials. 2006. V. B136. P. 961. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.01.042.
12. *Hermosilla D., Merayo N., Ordonez R., Blanco A.* // Waste Management. 2012. V. 32. No. 6. P. 1236. DOI: 10.1016/j.wasman.2011.12.011.
13. *Савельева Е.И., Гаврилова О.П., Гагкаева Т.Ю.* // Журнал аналитической химии. 2014. Т. 69. № 7. С. 675. DOI: 10.7868/S0044450214050107.
14. *Ruth J.H.* // Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1986. V. 47. No. 3. P. A142. DOI: 10.1080/15298668691389595.
15. *Talaiekhosani A. Bagheri M., Goli M., Reza M. Khoozani T.* // Journal of Environmental Management. 2016. V. 170. P. 186. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.01.021>.

16. Zhang X.L., Yan S., Tyagi R.D., Surampalli R.Y. // Journal of Environmental Management. 2013. V.124. P. 62. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.03.022>.
17. Pignatello J.J., Oliveros E., MacKay A. // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2006. V. 36. P. 18. DOI: 10.1080/10643380500326564.
18. Gernjak W., Krutzler T., Malato S., Bauer R. // J. Sol. Energy Eng. 2007. V. 129. P. 53. DOI: 10.1115/1.2391132.
19. de Souza D.R., Duarte E.T.F.M., de Souza Girardi G. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2006. V. 179. P. 269. DOI: 10.1016/J.JPHOTOCHEM.2005.08.025.
20. Ganzenko O., Huguenot D., van Hullebusch E.D., Esposito G., Oturan M.A. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2014. V. 21. P. 8493. DOI: 10.1007/s11356-014-2770-6.
21. Ahmadzadeh S., Dolatabadi M. // Environ. Earth Sci. 2018. V. 77. P. 53. DOI: 10.1007/s12665-017-7203-7.

References:

1. Liu H., Chen Q., Yu Y. et al. // Journal of Hazardous Materials. 2013. V. 263. P. 593. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.021>.
2. Manzano M.A., Perales J.A., Sales D., Quiroga J.M. // Water, Air, and Soil Pollution. 2004. V. 154. No. 1-4. P. 57. DOI: 10.1023/B:WATE.0000022931.58418.90.
3. Barbusinski K. // Ecological chemistry and engineering S. 2009. V. 16. No. 3. P. 347.
4. Zhelovitskaya A.V., Dresvyannikov A.F., Chudakova O.G. // Vestnik tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of Technological University]. 2015. V. 18. No. 20 P. 73 [in Russian].
5. Ebrahiem E.E., Al-Maghrabi M.N., Mobarki A.R. // Arabian Journal of Chemistry. 2017. No. 10. P. S1674. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.06.012>.
6. Pawar V., Gawande S. // IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering (IOSR-JMCE). 2015. V. 2. (Innovation in engineering science and technology (NCIEST-2015)). P. 127.
7. Charron I., Couvert A., Laplanche A., Renner C. et al. // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. No. 24. P. 7881. DOI: <https://doi.org/10.1021/es060414d>.
8. Walling C. // Accounts of Chemical Research. 1975. V. 8. No. 4. P. 125. DOI: <https://doi.org/10.1021/ar50088a003>.
9. Changotra R., Rajput H., Dhir A. // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 2019. V. 376. P. 175. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2019.02.029.
10. Tyre B.W., Watts R.J., Miller G.C. // Environmental Quality. 1991. V. 20. No. 4. P. 832. DOI: 10.2134/jeq1991.00472425002000040021x.
11. Badawy M.I., Ali M.E.M. // Journal of Hazardous Materials. 2006. V. B136. P. 961. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.01.042.
12. Hermosilla D., Merayo N., Ordonez R., Blanco A. // Waste Management. 2012. V. 32. No. 6. P. 1236. DOI: 10.1016/j.wasman.2011.12.011.
13. Savelieva E.I., Gavrilova O.P., Gagkaeva T.Yu. // J. Analytical Chem. 2014. V. 69. No. 7. P. 609. DOI: 10.1134/S1061934814050086.
14. Ruth J.H. // Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1986. V. 47. No. 3. P. A142. DOI: 10.1080/15298668691389595.
15. Talaiekhosani A., Bagheri M., Goli M., Reza M. Khoozani T. // Journal of Environmental Management. 2016. V. 170. P. 186. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.01.021>.
16. Zhang X.L., Yan S., Tyagi R.D., Surampalli R.Y. // Journal of Environmental Management. 2013. V.124. P. 62. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.03.022>.
17. Pignatello J.J., Oliveros E., MacKay A. // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2006. V. 36. P. 18. DOI: 10.1080/10643380500326564.
18. Gernjak W., Krutzler T., Malato S., Bauer R. // J. Sol. Energy Eng. 2007. V. 129. P. 53. DOI: 10.1115/1.2391132.
19. de Souza D.R., Duarte E.T.F.M., de Souza Girardi G. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2006. V. 179. P. 269. DOI: 10.1016/J.JPHOTOCHEM.2005.08.025.

20. *Ganzenko O., Huguenot D., van Hullebusch E.D., Esposito G., Oturan M.A.* // Environ. Sci. Pollut. Res. 2014. V. 21. P. 8493. DOI: 10.1007/s11356-014-2770-6.
21. *Ahmadzadeh S., Dolatabadi M.* // Environ. Earth Sci. 2018. V. 77. P. 53. DOI: 10.1007/s12665-017-7203-7.