

Features of Influence of Humic Acids on Determination of Volatile Phenols in Natural Waters

S.A. Dolenko*, H.M. Kravchenko, G.N. Pshinko

A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of NAS of Ukraine; 42 Acad. Vernadskoho Blvd., 03680, Kyiv, Ukraine; *e-mail: sdolenko@ukr.net

Received: September 16, 2015; Accepted: November 11, 2015

The effect of the solution acidity and the duration of its storage on phenol and o-cresol recovery from model solutions was studied in the absence and in the presence of humic acids. It was shown that in the absence of humic acids phenol recovery decreases with storage time up to 70% (at pH 4) and up to 40% (pH 5.8). For phenol solutions with pH 5.8 the recovery sharply decrease after 3 days of storage, while for the solutions with pH 4, it is maintained at $(93 \pm 3)\%$ for 7 days. Low concentration of fulvic acids (up to $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) keeps phenol recovery at level of $(93 \pm 2)\%$ during 21 days, even at pH 5.8. Increasing the concentration of humic acid reduces recovery of phenols. It is interesting to note that the reduction of o-cresol recovery observed at significantly lower concentrations of humic acid. After 3 days of storage, $0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ of humic acid reduces o-cresol recovery to 10%, while $4.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ of the stabilizer reduces phenol recovery to 65% only. We assumed that reduced recovery phenols in the present of humic acids are due to their ability to bind the organic compounds. To confirm the effect of binding, the magnetic treatment of model solutions was performed at constant magnetic field power $(40 \pm 10) \text{ mT}$. It has been shown that the decrease of the recovery in the presence of humic acid has reversible character. After the magnetic treatment of the solution at pH 5-9 the recovery increases from 10-15% to 85-95% for phenol and from 7-12% to 55-95% for cresol.

Keywords: humic acid, fulvic acid, volatile phenols, fluorimetric determination, magnetic treatment

Особенности влияния гумусовых кислот на определение летучих фенолов в природных водах

С.А. Доленко*, А.М. Кравченко, Г.Н. Пшинко

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины; бульв. Акад. Вернадского, 42, Киев, 03680, Украина; *e-mail: sdolenko@ukr.net

Поступила: 16 сентября 2015 г; Принята: 11 ноября 2015 г

Исследовано влияние кислотности раствора и длительности его хранения на открываемость фенола и о-крезола в модельных растворах в отсутствие и в присутствии гумусовых кислот. Показано, что в отсутствие гумусовых кислот увеличение длительности хранения приводит к уменьшению открываемости фенола при pH 4 (до 70%) и pH 5.8 (до 40%). При этом для растворов фенола с pH 5.8 резкое снижение открываемости наблюдается уже после 3-х суток хранения, тогда как для растворов с pH 4 она сохраняется на уровне $(93 \pm 3)\%$ на протяжении 7 суток. Невысокие концентрации фульвокислот (до 1.0 мг/дм^3) обеспечивают открываемость фенола на уровне $(93 \pm 2)\%$ на протяжении 21 суток даже при pH 5.8. Увеличение концентрации гумусовых кислот в растворе приводит к снижению открываемости фенолов. Интересно отметить, что снижение открываемости о-крезола наблюдается при существенно меньших концентрациях гумусовых кислот. После 3-х суток хранения 0.8 мг/дм^3 гуминовой кислоты снижает открываемость о-крезола до 10%, в то время как 4.8 мг/дм^3 снижает открываемость фенола только до 65%. Снижение открываемости фенолов в присутствии гумусовых кислот объясняется их способностью связывать органические соединения в водных растворах. Для подтверждения эффекта связывания проведена магнитная обработка растворов постоянным магнитным полем мощностью $(40 \pm 10) \text{ мТл}$. Показано, что уменьшение открываемости фенолов в присутствии гумусовых кислот носит обратимый характер. После магнитной обработки в интервале pH 5-9 наблюдается увеличение открываемости фенола с 10-15% до 85-95%. Для крезоло этот параметр варьируется с 7-12% до 55-95%.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, фульвокислоты, летучие фенолы, флуориметрическое определение, магнитная обработка

Комплексообразующие свойства гумусовых кислот (ГФК) по отношению к токсичным металлам достаточно давно и широко исследованы [1-3]. В последние годы возрос интерес исследователей к изучению влияния их связывающей способности по отношению к органическим токсикантам [4-6], разновидности которых сильно возрастают с увеличением антропогенной нагрузки на объекты окружающей среды. Поэтому актуальной задачей является изучение влияния структуры и концентрации ГФК на формы нахождения токсичных органических загрязнителей в природных водах. Именно связывающая (маскирующая) способность ГФК зачастую приводит к ошибкам при определении экотоксикантов в свободном состоянии. Фенолы являются одним из наиболее распространенных загрязняющих веществ, поступающих в поверхностные воды со стоками предприятий нефте- и сланцеперерабатывающей, анилинокрасочной, лесохимической, коксохимической промышленности и др. В сточных водах этих предприятий содержание фенолов может превосходить $10 \div 20 \text{ г/дм}^3$ при весьма разнообразных сочетаниях. В то время как содержание фенолов в речных водах обычно не превышает 20 мкг/дм^3 [7].

В поверхностных водах фенолы могут находиться в основном в растворенном свободном состоянии в виде фенолят-ионов и свободных фенолов, так как их адсорбция донными отложениями и взвесями в условиях природных водоемов незначительна. И определение их в таких средах фотометрическим или флуориметрическим методами не представляется проблемным. Кроме того, фенолы могут легко и обратимо окисляться в семихинон и хинон, отдавая электроны и выступая тем самым в роли восстановителей, антиоксидантов. Эта способность фенолов очень широко используется в медицине, в пищевой промышленности, в косметике, в производстве ряда лекарств, витаминов и т.д. Даже небольшая примесь фенола ($0.01 \div 0.02\%$) может длительное время предохранять скоропортящийся продукт от окисления. Реакция окисления фенолов в силу особой легкости отдачи электронов, обусловленной структурой бензольного ядра, может происходить самопроизвольно при доступе кислорода в отсутствие природных катализаторов. При этом продукты окисления – семихинон и хинон, выступают в роли самоускорителей реакции – автокатализаторов.

При окислении в природных водоемах фенолы, интенсивно поглощая растворенный в воде кислород (на 1 мг фенола в среднем потребляется 1.62 мг O_2) [8], разлагаются [9]. При этом быстрее всех разрушается сам фенол, медленнее крезолы, еще медленнее ксиленолы. В связи с этим для получения достоверных результатов определения летучих фенолов, согласно [10], анализ должен

проводиться после отбора проб в течении 4 ч при комнатной температуре или 24 ч – при охлаждении до 10°C . Для хранения образцов в течение более длительного времени их подкисляют фосфорной кислотой до $\text{pH} \sim 4$. Однако в литературе отсутствует информация о допустимой длительности хранения подкисленных растворов. Кроме того, данные процедуры не учитывают возможного влияния ГФК, как стабильных устойчивых в течение длительного времени компонентов природных вод.

Целью данной работы является установление влияния на связывающую способность гумусовых кислот по отношению к фенолу и о-крезолу pH водной среды, длительности хранения растворов летучих фенолов, природы и концентрации ГФК и магнитной обработки растворов фенолов для их флуориметрического определения в гумуссодержащих водах.

Материалы и методика исследований

Исследования взаимодействия ГФК с летучими фенолами проводили на примере фенола и о-крезола. В работе использовали стандартные образцы фенола (МСО 0579:2003) и о-крезола (ДСЗУ 162.41-03). В качестве ГФК использовали коммерческие препараты гуминовых кислот (ГК) фирмы Aldrich и фульвокислот (ФК), выделенных из бурого угля фирмы Леонардит (Венгрия).

Определение равновесных концентраций фенола и о-крезола проводили флуориметрическим методом с использованием анализатора жидкости ФЛЮОРПАТ 02-3М, который в последнее время получил широкое распространение и рекомендован для анализа окрашенных, мутных вод, а также вод с большим содержанием органических веществ [11].

В качестве количественной характеристики, оценивающей возможности флуориметрического метода, была выбрана процентная мера правильности (открываемости) при определении фенола ($R, \%$), которую рассчитывали следующим образом:

$$R = \frac{(C_o - C_n)}{C_o} \cdot 100\%,$$

где C_o, C_n – реальная и найденная концентрации фенола в водном растворе, мг/дм^3 .

Результаты исследований и их обсуждение

Влияние длительности хранения модельных растворов летучих фенолов. Проведено исследование влияния длительности хранения модельных растворов фенола с разными значениями pH (4.0 и 5.8) и исходной концентрацией 0.1 мг/дм^3 на его открываемость. Показано, что на протяжении 18 сут, независимо от pH , с увеличением длительности хранения наблюдается уменьшение открываемости фенола до $\sim 70\%$ ($\text{pH} 4$) и $\sim 40\%$ ($\text{pH} 5.8$) (рис.1).

Полученные результаты подтверждают, что фенол под влиянием кислорода воздуха достаточно быстро окисляется, и при повышении pH реакция окисления фенола существенно ускоряется. При этом для pH 5.8 резкое снижение открываемости фенола наблюдается после 3-х суток хранения (рис.1, кривая 1), а для pH 4 открываемость на уровне $(93 \pm 3)\%$ сохраняется на протяжении 7 сут (рис.1, кривая 2). Таким образом, подкисление образцов фенольных растворов до pH 4 позволяет предотвращать их разложение на протяжении 7 сут.

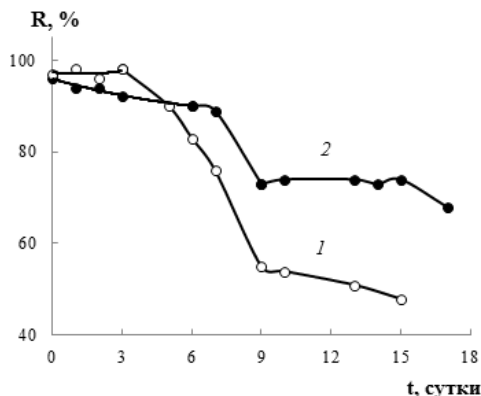


Рис. 1. Влияние продолжительности хранения на открываемость фенола в модельных растворах. $C_{\text{фенол}} = 0.1 \text{ мг/дм}^3$; pH: 5.8 (1), 4 (2).

Влияние природы ГФК. В присутствии ГФК с увеличением длительности хранения также наблюдается снижение открываемости фенола. При этом ГК (рис.2, кривая 1) оказывают более существенное влияние на величину открываемости фенола по сравнению с ФК (рис.2, кривая 2). Следует отметить, что невысокая концентрация фульвокислот (1 мг/дм^3) обеспечивает открываемость фенола на уровне $(93 \pm 2)\%$ на протяжении 21 суток (рис.2, кривая 2). Это обусловлено, по-видимому, окислительно-восстановительными свойствами молекул ГФК, которые, согласно [12-14], обусловлены наличием в их структуре фенольных групп, обратимо окисляющихся до феноксильных радикалов и далее до хиноидных фрагментов. Последние при одноэлектронном восстановлении образуют свободные радикалы (семихиноны). Фенольные группы ГФК постепенно расходуют свои электроны и протоны, превращаясь в хинон, защищая при этом от окисления фенол, связанный с ГФК (вещество – сосед), но после расходования ресурсов ГФК начинается окисление фенола. Таким образом показано, что невысокие концентрации ФК могут быть использованы в качестве эффективных консервантов при хранении фенолов в водных растворах на протяжении длительного промежутка времени (21 сут).

Влияние концентрации ГФК на открываемость

фенола. Исследовано влияние концентрации ГФК в растворе на изменение открываемости фенола во времени. Установлено, что снижение открываемости фенола в растворе при увеличении концентрации ГФК происходит раньше (рис.2), что противоречит выдвинутому ранее предположению о том, что на состояние фенола в растворе влияют только окислительно-восстановительные свойства ГФК, согласно которому повышение концентрации ГФК должно приводить к возрастанию продолжительности стабилизации фенола в растворе. Снижение открываемости фенола с повышением концентрации ГФК может быть обусловлено протеканием других процессов, в т.ч. связыванием фенола ГФК. На способность ГФК связывать различные органические соединения указывает ряд работ [4-6]. Согласно данному представлению ГК обладают более выраженными связывающими свойствами, чем ФК по отношению к органическим токсикантам, что и подтверждают полученные нами данные.

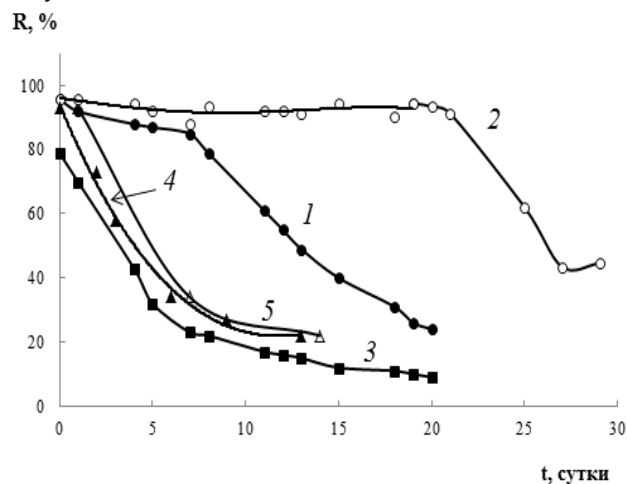


Рис. 2. Влияние продолжительности контакта на открываемость фенола в модельных растворах содержащих добавки ГФК. $C_{\text{ГК}} = 1.0$ (1), 5.0 (3) 10.0 (4) мг/дм^3 ; $C_{\text{ФК}} = 1.0$ (2), 10.0 (5) мг/дм^3 ; $C_{\text{фенол}} = 0.1 \text{ мг/дм}^3$; pH 5.8.

Влияние pH среды на открываемость фенола в гумуссодержащих водах. На примере ГК показано, что изменение открываемости фенола в гумуссодержащих водах зависит также от pH среды (рис.3).

Как видно открываемость фенола выше в растворах с $\text{pH} \leq 5$, чем в более щелочной среде. При этом в кислой области pH в исследованном временном интервале открываемость фенола практически не зависит от продолжительности контакта фенола и ГК в условиях эксперимента. В то время, как при $\text{pH} > 7$ с увеличением продолжительности контакта наблюдается резкое снижение открываемости фенола (с $\sim 75\%$ до $\sim 15\%$) в растворе (рис.3).

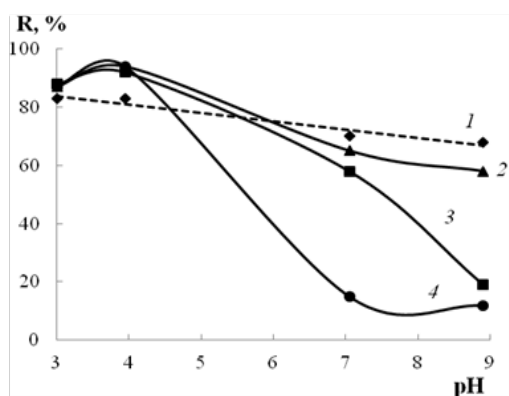


Рис.3. Зависимость открываемости фенола от pH среды в модельных растворах, содержащих добавки ГК. $C_{\text{фенол}} = 0.1 \text{ мг/дм}^3$; $C_{\text{ГК}} = 4.8 \text{ мг/дм}^3$; продолжительность контакта ГК и фенола: 15 мин (1), 2 сут (2), 3 (3), 7 сут (4).

Полученные данные подтверждают, что ГК являются более эффективными консервантами фенола при pH ~4.

Влияние ГК и pH водной среды на открываемость о-крезола. Исследовано влияние pH водной среды и продолжительности контакта ГК и о-крезола на его открываемость. Видно (рис.4), что полученные зависимости для фенола и о-крезола имеют практически одинаковый характер. Однако при pH 7 для о-крезола наблюдается более резкое уменьшение открываемости, что обусловлено наличием метильной группы в молекуле фенола, усиливающей его связывание молекулами ГК.

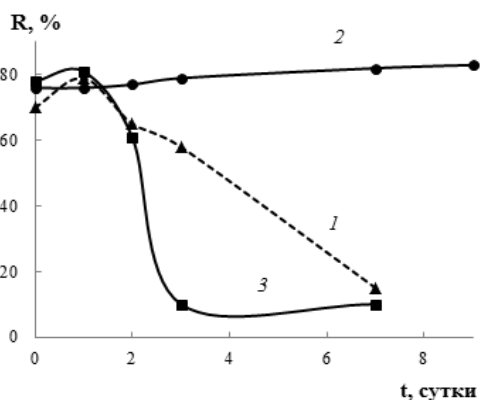


Рис.4. Влияние продолжительности контакта на открываемость фенола (1) и о-крезола (2, 3) в модельных растворах содержащих добавки ГК. $C_{\text{фенол}} = C_{\text{крезол}} = 0.1 \text{ мг/дм}^3$; $C_{\text{ГК}} = 4.8$ (1) 0.8 (2, 3) мг/дм^3 ; pH: 4 (2), 7 (1, 3).

Влияние магнитной обработки растворов фенола в присутствии ГК. Для подтверждения эффекта связывания молекул фенола и о-крезола ГК, а не их окислительного разложения, проведена магнитная обработка растворов постоянным магнитным полем мощностью $(40 \pm 10) \text{ мТл}$. Видно (рис.5), что после обработки постоянным

магнитным полем модельных растворов, содержащих 0.1 мг/дм^3 летучих фенолов – фенола и крезола, в присутствии различных концентраций ГК, после их хранения в течении 7 сут при pH 5, 7 и 9 наблюдается увеличение открываемости фенола с ~ (10-15)% до ~ (85-95)%, а для крезола с ~ (7-12)% до ~ (55-95)%.

Кроме того, показано, что появление свободных (не связанных ГК) фенолов в процессе магнитной обработки происходит быстрее для ГК при более низких значениях pH, что указывает на различные механизмы связывания исследованных соединений. Процесс «раскомплексовывания» фенолов зависит также от их природы: относительно более гидрофобный крезол связан более прочно с ГК, чем фенол (рис.5, кривые 2,3).

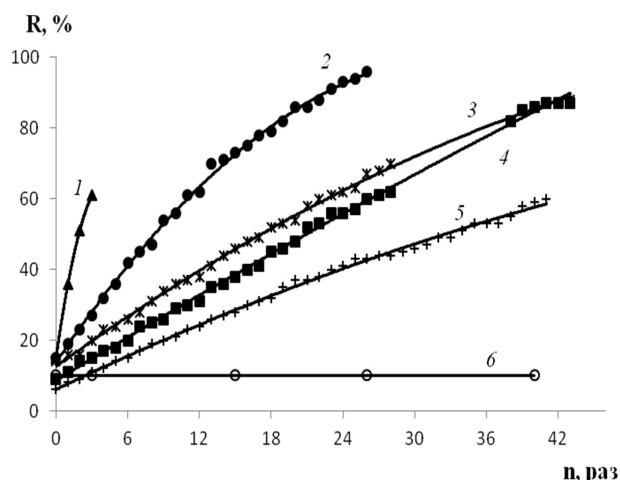


Рис.5. Влияние магнитной обработки на открываемость фенола (1, 2, 4, 6) и о-крезола (3, 5) в модельных растворах содержащих добавки ГК и хранящихся в течении 20 сут. $C_{\text{ГК}} = 0$ (6), 0.8 (3, 5), 4.8 (1, 2, 4) мг/дм^3 ; $C_{\text{фенол}} = C_{\text{крезол}} = 0.1 \text{ мг/дм}^3$; pH: 5 (1), 5.8 (6), 7 (2, 4), 9 (3, 5).

Заключение

На основании проведенных исследований показано, что на состояние фенола в водных растворах влияет присутствие гумусовых кислот. Характер влияния обусловлен как окислительно-восстановительными свойствами ГК, так и их способностью связывать органические токсиканты в водных растворах. Путем магнитной обработки образцов растворов, содержащих фенол и о-крезол в присутствии ГК, показана обратимость процесса связывания, что может быть использовано при пробоподготовке образцов природных вод, содержащих ГК.

Установлено, что невысокие концентрации ГК могут быть использованы в качестве эффективных консервантов при хранении фенолов в водных растворах на протяжении длительного промежутка времени (21 сут). При этом ГК являются более эффективными консервантами фенола при pH 4.

Литература

1. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Ленинград: Гидрометеоиздат, 1986. с. 269.
2. Варшалл Г.М., Велюханова Т.К. Геохимическая роль гумусовых кислот в миграции элементов. Гуминовые вещества в биосфере. Москва: Наука, 1993. С. 234.
3. Линник П.Н., Васильчук Т.А., Линник Р.П., Игнатенко И.И. Сосуществование форм тяжелых металлов в поверхностных водах Украины и роль органических веществ в их миграции. Методы и объекты химического анализа. 2007, 2(2), 130-145.
4. S.E.G. Findlay, R.L. Sinsabaugh, Eds. *Aquatic ecosystems: interactivity of dissolved organic matter*. San Diego: Academic Press, 2003. p. 512.
5. Perminova I.V., Grechichsheva N.Yu., Petrosyan V.S. Relationships between structure and binding affinity of humic substances for polyaromatic hydrocarbons: relevance of molecular descriptors. *Environ. Sci. Technol.* 1999, 33, 3781-3787.
6. Доленко С.А., Алексеенко Е.Ю, Кущевская Н.Ф. Связывание анионных поверхностно - активных веществ водорастворимыми гуминовыми кислотами. Химия и технология воды. 2011, 33(4), 433–442.
7. Воробьева Т.В., Терлецкая А.В., Кущевская Н.Ф. Стандартные и унифицированные методы определения фенолов в природных и питьевых водах и основные направления их совершенствования. Химия и технология воды. 2007, 29(4), 370–390.
8. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. Москва: Химия, 1974. С. 376.
9. Canonica S., Jans U., Stemmler K. and Hoigne J. Transformation kinetics of phenols in water: Photosensitization by dissolved natural organic material and aromatic ketones. *Environ Sci Technol.* 1995, 29, 1822-1831.
10. ISO 6439-2. Water quality. Determination of phenol index. 4-Aminoantipyrine spectrometric methods after distillation.
11. Методика выполнения измерений массовой концентрации фенолов общих и летучих в пробах природной, питьевой и сточной воды на анализаторе жидкости «ФЛЮОПАТ 02» (М 01-07-93) МВБ 104-12-98.
12. Struyk Z., Sposito G. Redox properties of standard humic acids. *Geoderma.* 2001, 102, 329.
13. Österberg R., Shirshova L. Oscillating, nonequilibrium redox properties of humic acids. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1997, 61, 4599-4608.
14. Matthiessen A. Reduction of divalent mercury by humic substances – kinetic and quantitative aspects. *Sci. Total Env.* 1998, 213, 177-182.