

УДК 66.094.3.097; 628.168.4  
<https://doi.org/10.51523/2708-6011.2021-18-4-19>



## Обоснование применения фотокатализа для очистки природной и питьевой воды от поллютантов биологического происхождения

© Д. О. Цымбал, М. Е. Мазаник

*Гомельский государственный медицинский университет, г. Гомель, Беларусь*

### РЕЗЮМЕ

**Цель исследования.** Оценить эффективность фотокаталитических методов окисления органических веществ в рамках подготовки питьевой воды. Показать целесообразность применения описанного метода для проектирования очистных сооружений.

**Материалы и методы.** Изучена степень окисляемости 58 органических веществ различного класса опасности. В основе выборки лежали два признака: происхождение (биологическое и искусственное) и заявленная в разных источниках степень окисляемости.

**Результаты.** Продемонстрирована высокая эффективность фотокатализа для деструкции органических веществ сточных вод различных производств: значения окисляемости находятся в диапазоне от 70 до 100 %.

**Заключение.** Применение фотокатализа может быть использовано для проектирования очистных сооружений сточных вод с целью снижения вероятности биологического загрязнения природных вод, предназначенных для производства питьевой воды.

**Ключевые слова:** фотокатализ, минерализация, окисление,  $TiO_2$ , биологический поллютант, питьевая вода.

**Вклад авторов.** Экспериментальная часть работы выполнена Д. О. Цымбалом на кафедре экологической химии факультета экологической и техногенной безопасности Национального университета кораблестроения имени адмирала Макарова (Украина, г. Николаев). Концепция фотореактора для фотокаталитической очистки сточных вод от биологических поллютантов разработана на кафедре биологической химии Гомельского государственного медицинского университета совместно с М. Е. Мазаник.

**Конфликт интересов.** Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Источники финансирования.** Исследование проведено без спонсорской поддержки.

**Для цитирования:** Цымбал ДО, Мазаник МЕ. Обоснование применения фотокатализа для очистки природной и питьевой воды от поллютантов биологического происхождения. *Проблемы здоровья и экологии*. 2021;18(3):143–152. DOI: <https://doi.org/10.51523/2708-6011.2021-18-4-19>

## Rationale for the use of photocatalysis for natural and drinking water purification from pollutants of biological origin

© Denis O. Tsybmal, Maria E. Mazanik

*Gomel State Medical University, Gomel, Belarus*

### ABSTRACT

**Objective.** To evaluate the effectiveness of photocatalytic methods of oxidation of organic substances for the preparation of drinking water. To show the expediency of the use of the described method for the design of wastewater treatment facilities.

**Materials and methods.** The oxidation degrees of 58 organic substances of various hazard classes were studied. The sampling frame was based on two characteristics: origin (biological and artificial) and the oxidation state stated in different sources.

**Results.** A high efficiency of photocatalysis for the destruction of organic substances in wastewater from various industries has been shown: the degrees of oxidation range from 70 to 100 %.

**Conclusion.** Photocatalysis can be used to design wastewater treatment facilities with a view to reducing the probability of biological pollution of natural waters intended for drinking water production.

**Keywords:** photocatalysis, mineralisation, oxidation,  $TiO_2$ , biological pollutant, drinking water.

**Author contributions.** The experimental part of the work was carried out by D.O. Tsymbal at the Department of Environmental Chemistry of the Faculty of Environmental and Technogenic Safety, National University of Shipbuilding named after Admiral Makarov (Ukraine, city of Nikolaev). The concept of a photoreactor for photocatalytic wastewater treatment from biological pollutants was developed at the Department of Biological Chemistry, Gomel State Medical University, together with M.E. Mazanik.

**Conflict of interests.** The authors declare no conflict of interests.

**Funding.** The study was conducted without sponsorship.

**For citation:** Tsymbal DO, Mazanik ME. Rationale for the use of photocatalysis for natural and drinking water purification from pollutants of biological origin. *Health and Ecology Issues*. 2021;18(3):143–152. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51523/2708-6011.2021-18-4-19>

## Введение

Вода — важнейшее вещество и среда для биохимических реакций организма. Качество питьевой воды напрямую определяет степень заболеваемости той или иной группы людей многими эндемичными или глобально распространенными заболеваниями и диктует современной медицине важное направление для проведения мер профилактики.

Согласно ВОЗ [1], всего 71 % людей использует безопасную для здоровья воду и более 2 млрд человек на планете используют воду, загрязненную фекалиями и другими поллютантами. Это, в свою очередь, может привести к таким заболеваниям, как холера, дизентерия, тиф, полиомиелит, гастроэнтерит и др. [2, 3]. Несмотря на то, что в Республике Беларусь достаточно хорошо налажена система подачи питьевой воды, все же среди стран Европы и Северной Америки она остается на 35 месте из 48, представленных в рейтинге [4]. Для повышения качества воды и снижения заболеваемости населения Беларуси необходимо придерживаться основного направления развития методов очистки [5]. Предложенная статья является результатом поиска новых высокоэффективных методов.

Среди множества показателей качества воды одним из наиболее важных является химическое потребление кислорода (ХПК), которое обобщенно указывает на наличие органических поллютантов. К таковым могут относиться как низкомолекулярные (ацетон, этиленгликоль, фенол, бензол и др.), так и высокомолекулярные соединения (флокулянты, некоторые пестициды, ферменты и другие БАВ) [5–7].

В Республике Беларусь среди всех стран СНГ наибольшая плотность сельскохозяйственных предприятий и, соответственно, здесь отмечается наибольшее количество сточных вод с органическими веществами биологического происхождения на единицу

площади. К подобным соединениям кроме ферментов, углеводов, ДНК и РНК относятся и различные белки, включая прионные. Многие из этих веществ могут быть патогенными, а механизмы их воздействия на организм полностью не изучены [2, 6]. С учетом высокого залегания подземных вод на всей территории Республики Беларусь риск загрязнения питьевой воды очень высок [8].

В настоящей статье предлагается способ очистки различных типов вод от органических веществ фотокаталитическим методом.

Для апробации метода было проведено исследование степени окисляемости веществ путем разработки специального реактора и сравнения результатов с арбитражным методом определения ХПК. Подобный подход позволяет не только оценить эффективность метода, но и определить его преимущества по сравнению с арбитражем.

Несмотря на арбитражный статус, недостатки у ведущей методики есть: высокие температуры проведения окисления (минерализации), низкая воспроизводимость результатов измерений, применение токсичных веществ (таких как  $\text{HgSO}_4$ ) и дорогих (например,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) реагентов, большие затраты времени и искажение показателей измерения при наличии некоторых ионов [6].

Уже на протяжении двух десятков лет в мире активно изучается фотокаталитическая минерализация органических веществ в водной среде [8–13]. Среди всех чистых, допированных и комбинированных катализаторов наибольшую популярность приобрел  $\text{TiO}_2$ . Его используют для очистки воздуха и воды от различных поллютантов. Применение обусловлено рядом существенных преимуществ:  $\text{TiO}_2$  является экологически безопасным, дешевым, химически инертным, имеет высокую стабильность состава и строения при обычных условиях [8–14].

Первой попыткой применения  $\text{TiO}_2$  для аналитических целей было создание мето-

дики определения общего потребления кислорода (ОПК) [15]. Впоследствии появились работы, описывающие попытки модификации классических методов определения ХПК с фотокаталитической инициацией окисления. В данных работах в качестве снейвинджеров (поглотителей) электронов выступали типичные окислители — калий дихромат и калий перманганат [16–20]. Для обоснования эффективности метода было исследовано фотокаталитическое окисление глюкозы и калий дифталата (стандартные восстановители, применяемые в арбитражной методике определения ХПК) и представлены методы определения ХПК для некоторых типов вод. Результаты были подтверждены сравнениями с результатами, полученными исследователями разных стран [8–20].

В данной работе был использован катализатор нано-TiO<sub>2</sub> марки P25 производства фирмы Degussa — непористый порошок сме-

си анатаза и рутила в соотношении 70:30, с площадью поверхности  $55 \pm 15 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  и размерами кристаллитов до 30 нм в частицах диаметром 0,1 мкм [21]. По данным исследований, при действии УФ-света С-диапазона в оксиде электроны валентной зоны ( $e^-$ ) переходят в зону проводимости, оставляя там позитивно заряженные вакансии — дырки ( $h^+$ ), которые являются сильными окислителями (потенциал  $\phi$  достигает +3,5 В) [20, 22, 23]. Высокий потенциал достигается также путем образования различных О-содержащих радикалов (например, OH $\cdot$ ), которые образуются на освещенной ультрафиолетом поверхности TiO<sub>2</sub>.

Исходя из проведенных исследований и анализа литературных данных, авторы предлагают схему гетерогенного фотокаталитического окисления органических восстановителей (рисунок 1) [24–33].

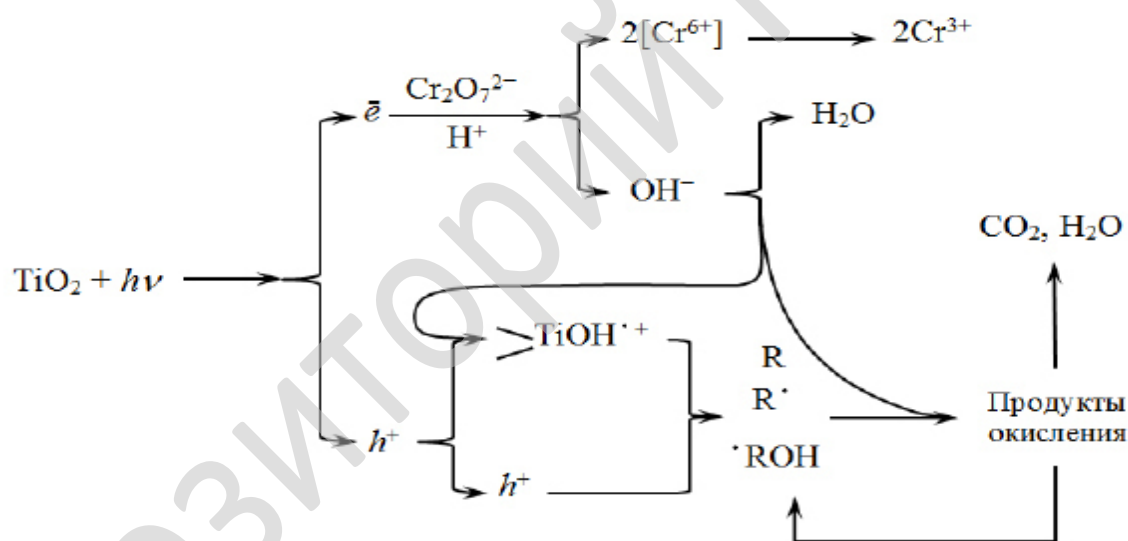


Рисунок 1. Схема фотокаталитической минерализации органических веществ с использованием дихромата калия в качестве поглотителя электронов

Figure 1. Scheme of photocatalytic mineralization of organic substances using potassium dichromate as an electron absorber

При действии UV-излучения на катализаторе генерируются свободные электроны и дырки. Электроны, благодаря высокому окислительному потенциалу дихромата калия, поглощаются атомами хрома, инициируя разрыв связей с кислородом. Последний, отрываясь от дихромата с парой лишних электронов, протонируется с образованием гидроксид-радикала. Он, в свою очередь, может вступать в прямые реакции с орга-

ническим веществом (реализуя не прямое окисление в процессе фотокатализа) или сорбироваться на дырках фотокатализатора, образуя активные центры окисления органических веществ. Часть образующихся радикалов протонируется с образованием воды.

Параллельно ионы хрома, принимая легкодоступные электроны, восстанавливаются до Cr<sup>3+</sup>. Дальнейшего восстановления не про-

исходит, так как промежуточный ион  $\text{Cr}^{2+}$  в водных растворах неустойчив, сохраняется только в атмосфере инертного газа и является сильным восстановителем. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$  равен  $-0,41$  В, и это, скорее всего, является лимитирующим фактором полного восстановления дихромата калия до металлического хрома.

На дырках окисление органических восстановителей проходит двумя термодинамически возможными путями: по механизму Лэнгмюра — Гиншельвуда (прямое окисление дырками) и по механизму Илей — Райдила (окисление на активных центрах). Последний является доминирующим в системах с поглотителями электронов, так как восстановление дихромат-иона с образованием гидроксид-радикалов проходит на границе фаз, что в разы увеличивает концентрацию  $\text{OH}^-$  на поверхности катализатора по сравнению с таковой в толще раствора.

Процесс генерирования пары «электрон-дырка» является обратимым, и рекомбинация электронов существенно снижает потенциал окисления. Для предотвращения рекомбинации добавляются химические окислители — скейвинджеры электронов [34–37]. В наших исследованиях в качестве скейвинджера мы использовали  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $\varphi^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = +1,36$  В).

## Цель исследования

Изучить факторы, влияющие на степень окисляемости органических поллютантов с дальнейшей оптимизацией условий, и определить возможность применения метода для проектирования очистных сооружений.

## Материалы и методы

### Реагенты и растворы

Изначально для выбора условий проведения минерализации было принято решение ориентироваться на данные, полученные в других исследованиях [8–20, 38–41]. Однако почти везде в качестве стандартного вещества для окисления (восстановителя) предлагалась глюкоза. Так как глюкоза является легкоокисляемым веществом, а поллютанты биологического происхождения — трудноокисляемые вещества, было принято решение об уточнении оптимальных свойств проведения окисления. Процесс оптимизации и подробная методика проведения фотокатализа будет описана в отдельной работе. Здесь предлагаются сокращенная

методика и уже обновленные оптимальные условия окисления:

- для легкоокисляемых поллютантов — концентрация скейвинджера  $\text{C}_0$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) =  $0,005$  моль $\times$ дм $^{-3}$ , масса фотокатализатора  $m$  ( $\text{TiO}_2$ ) =  $4$  г $\times$ дм $^{-3}$ , время облучения  $\tau$  =  $20$  мин, температура  $t$  =  $85$  °С, объем  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (разбавленной 1:10)  $V$  =  $2,4$  см $^3$ . Окисляются на 100 % такие вещества, как глюкоза, сахароза, глицерин, маннит;

- для трудноокисляемых поллютантов — концентрация скейвинджера  $\text{C}_0$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) =  $0,0025$  моль $\times$ дм $^{-3}$ , масса фотокатализатора  $m$  ( $\text{TiO}_2$ ) =  $4$  г $\times$ дм $^{-3}$ , время облучения  $\tau$  =  $60$  мин, температура  $t$  =  $85$  °С, объем  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (разбавленной 1:10)  $V$  =  $5,00$  см $^3$ . Окисляются практически на 100 % такие вещества, как уксусная кислота, бензол, толуол, этанол, фенол.

Условия эксперимента создавались с применением следующих растворов: раствор калий дихромата,  $1,0$  н., приготовленный из фиксаля; раствор восстановителя, ХПК =  $1000$  мгО $\times$ дм $^{-3}$ ; кислота серная концентрированная, х.ч.; фотокатализатор нано- $\text{TiO}_2$ ; раствор соли Мора, х.ч.,  $0,25$  н.; раствор ферроина ( $1,485$  г  $1,10$ -фенантролина и  $0,695$  г  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  в  $100$  см $^3$  раствора);  $\text{H}_2\text{O}$  дистиллированная.

### Методика эксперимента

В мерную колбу на  $50$  см $^3$  поэтапно вводили растворы: дихромата калия  $1,5$  см $^3$ , серной кислоты  $5$  см $^3$ , органического вещества  $5$  см $^3$  и дистиллированную воду до метки. Готовый раствор количественно переносился в фотореактор (рисунок 2).

Далее добавлялся фотокатализатор, мешалка и в центр вставлялась кварцевая колба с УФ-лампой мощностью  $9$  Вт (OSRAM, HNS S 9W G23,  $\lambda$   $254$  нм). Мощность лампы рекомендована в [8]. Суспензия поддерживалась постоянным перемешиванием на магнитной мешалке  $\sim 800$  об. мин $^{-1}$ . Температура суспензии поддерживалась на должном уровне водяной баней.

## Результаты и обсуждение

Результаты фотокаталитической минерализации органических веществ представлены в таблице 1. Для сравнения представлены литературные данные [6] и некоторые авторские [7], полученные в условиях арбитражной и ускоренной методик.

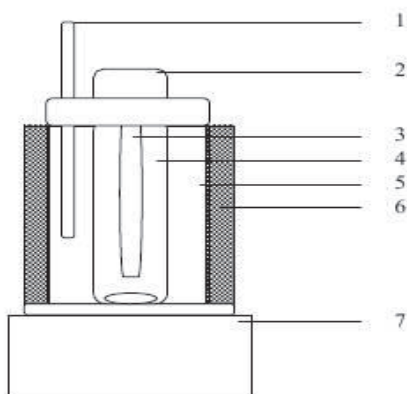


Рисунок 2. Фотореактор: 1 — термометр;  
2 — цоколь УФ-лампы; 3 — УФ-лампа; 4 — реакционная колба; 5 — водяная баня; 6 — термоизоляция бани;  
7 — магнитная мешалка  
Figure 2. Photoreactor: 1 — thermometer; 2 — base of the UV lamp; 3 — UV lamp; 4 — reaction flask; 5 — water bath;  
6 — thermal insulation of the bath; 7 — magnetic stirrer

Таблица 1. Сравнение окисляемости (%) органических поллютантов: алканов, спиртов, фенолов, кетонов, кислот, сложных эфиров, углеводов, аминов, аминокислот, амидов, аренов, поверхностно-активных веществ, галогенсодержащих веществ

Table 1. Comparison of the degrees of oxidation (%) of organic pollutants: alkanes, alcohols, phenols, ketones, acids, esters, amines, amino acids, amides, arenes, surfactants, halogenating substances

№ п/п	Название	Окисляемость <sup>1</sup> , %	Окисляемость <sup>2</sup> , %	Окисляемость <sup>3</sup> , %
Алканы				
1	Гексан	—	—	89
2	Гептан	—	—	91
3	Октан	—	—	83
4	Изооктан	—	—	85
5	Нонан	—	—	63
6	Декан	—	—	33
Спирты				
7	Метанол	—	—	96
8	Этанол	37	94	99
9	Пропанол	—	—	94
10	Изопропанол	58	96	98
11	Бутанол -2	—	—	95
12	Этиленгликоль	100	—	100
13	Глицерин	100	—	99
14	Маннит	98	—	100
15	Бензиловый спирт	—	—	100
Фенолы				
16	Фенол	96	99	98
17	Резорцин	97	—	97
Кетоны				
18	Ацетон	53	93	79
19	Ацетилацетон	—	—	90
20	Метилэтилкетон	33	—	87
Кислоты				
21	Щавелевая	100	—	99
22	Винная	100	100	100
23	Молочная	37	81*	95

Окончание таблицы 1

№ п/п	Название	Окисляемость <sup>1</sup> , %	Окисляемость <sup>2</sup> , %	Окисляемость <sup>3</sup> , %
24	Уксусная	7	95	91
25	Гидрофталат калия	99	101	100
Этеры и Эстеры				
26	Диоксан	100	—	97
27	Амилацетат	59	95	98
28	Этилацетат	24	61*	93
Углеводы				
29	Глюкоза	97	—	98
30	Лактоза	—	—	100
31	Сахароза	100	—	99
Амины				
32	Анилин	100	113	107
33	Нитроанилин	—	—	100
34	Этаноламин	—	—	98
Аминокислоты				
35	Глицин	100	100	92
36	Аланин	—	—	97
37	Валин	67	94	96
38	Лейцин	—	—	98
39	Фенилаланин	—	—	100
40	Пролин	—	—	89
41	Серин	—	—	98
42	Аспарагин	—	—	100
43	Глутамин	—	—	—
44	Гистидин	67	—	96
45	Аргинин	—	—	97
Амиды				
46	Ацетамид	7,5	36*	91
47	Мочевина	0	3*	84
48	Тиомочевина	—	—	100
49	Диметилформамид	43	60	96
Арены				
50	Бензол	19	19	97
51	Нитробензол	20	99	98
52	Толуол	19	56*	93
53	Этилбензол	—	—	95
54	Изопропилбензол (Кумол)	—	—	96
ПАВы				
55	Лаурилсульфат натрия	21	72	94
56	Цетилапиридиний бромид	22*	56*	88
Галогенорганика				
57	Хлороформ	—	—	70
Азосоединение				
58	Бензотриазол	—	—	100

Примечание: 1 — окисляемость в условиях арбитражной методики без катализатора (Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), %; 2 — окисляемость в условиях арбитражной методики, %; 3 — окисляемость в условиях фотокаталитической минерализации, %; \* — авторские результаты, полученные арбитражным методом

Из данных таблицы 1 видно, что при оптимизированных условиях окисления трудноокисляемых веществ система UV-на- $\text{TiO}_2$ - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  дает хороший химический выход практически по всем классам органических соединений.

## Заключение

Ввиду высокого риска биогенного заражения питьевых вод Республики Беларусь предложенный метод объективно может считаться достаточно прогрессивным для анализа воды на станциях водоподготовки и в модифицированном виде может являться одним из способов очистки воды от органических молекул биологического происхожде-

ния и микроорганизмов еще на стадии водоподготовки.

Для проектирования высокоэффективных очистительных сооружений для сточных и природных вод предлагается в дальнейшем изучать процессы окисления разных органических соединений в различных модификациях фотокаталитической системы.

Также авторы считают целесообразной возможность разработки новой, более эффективной методики определения ХПК, которая будет экспрессной, воспроизводимой и точной, позволит проводить окисление веществ в сравнительно мягких условиях, что позволит более точно оценивать качество питьевой воды.

## Список литературы

1. The measurement and monitoring of water supply, sanitation and hygiene (WASH) affordability: a missing element of monitoring of Sustainable Development Goal (SDG) Targets 6.1 and 6.2. New York: United Nations Children's Fund (UNICEF) and the World Health Organization, 2021. [date of access 2021 April 15]. Available from: Available from: <https://washdata.org/sites/default/files/2021-05/unicef-who-2021-affordability-of-wash-services-full.pdf>
2. World Health Organization (WHO). Animal Waste, Water Quality and Human Health. Edited by Al Dufour, Jamie Bartram, Robert Bos and Victor Gannon. [date of access 2021 April 15]. Available from: Available from: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/75700>
3. WHO OECD ILSI/HESI *International workshop on risk assessment of combined exposures to multiple chemicals. Series on testing and assessment*. 2017;40. [date of access 2021 April 15]. Available from: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/255543/9789241512374-eng.pdf>
4. Progress on household drinking water, sanitation and hygiene 2000-2020: Five years into the SDGs. Geneva: World Health Organization (WHO) and the United Nations Children's Fund (UNICEF), 2021. [date of access 2021 April 15]. Available from: <https://washdata.org/sites/default/files/2021-06/jmp-2021-wash-households-LAUNCH-VERSION.pdf>
5. WHO (2006). Guidelines for Drinking-water Quality, 1st Addendum to the 3rd ed., Volume 1: Recommendations, World Health Organization, Geneva. [date of access 2021 April 15]. Available from: [https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/43285/9789241546768\\_eng.pdf](https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/43285/9789241546768_eng.pdf)
6. Лурье ЮЮ. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия; 1984. с. 73-78.
7. Галковский СВ, Самосюк АС. Использование водных ресурсов в республике Беларусь. *Экономика и социум*. 2016;11(30):355-358. [дата обращения 2021 апрель 15]. Режим доступа: [https://rep.polessu.by/bitstream/123456789/21407/1/Ispol%27zovanie\\_vodnykh\\_resursov.pdf](https://rep.polessu.by/bitstream/123456789/21407/1/Ispol%27zovanie_vodnykh_resursov.pdf)
8. Freudenhammer H, Bahnemann D, Bousselmi L, Geissen S-U, Ghrabi A, Saleh F, Siemon U, Vogelwohl A. Detoxification and recycling of wastewater by solar-catalytic treatment. *Water Sci Technol*. 1997;35(4):149-156. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00020-6](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00020-6)
9. Валеева АА, Козлова ЕА, Дорошева ИБ. Синтез и аттестация фотокатализаторов на основе нанотрубок диоксида титана для очистки воды и воздуха от вредных органических примесей. В: *Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований «Техноген-2019»*. 2019;196-198. [дата обращения 2021 апрель 15]. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=38545017>
10. Константинова ЕА, Кыгин ВГ, Марикуца АВ, Трусов ГВ. Фотокатализаторы на основе  $\text{TiO}_2$ , функционирующие при освещении в видимом диапазоне света. В: *Сборник научных трудов VI съезда биофизиков России*. 2019;109. [дата обращения 2021 апрель 15]. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=41173550>
11. Агеева ВА, Голубенко ЕВ, Ромащенко ИА, Шубина ЕН. Эффективные каталитические системы для превращения спиртов в альдегиды. В: *Химия: достижения и перспективы: Сборник научных статей по материалам V Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых*. 2020;91-94. [дата обращения 2021 апрель 15]. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=42904182>
12. Соболева НМ, Носонович АА, Гончарук ВВ. Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды. *Химия и технология воды*. 2007;29 (2):125-159. [дата обращения 2021 апрель 15]. Режим доступа: <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/5503>
13. Ilisz I, Foglein KJ, Dombi A. The photochemical behavior of hydrogen peroxide in near UV-irradiated aqueous  $\text{TiO}_2$  suspensions. *Mol Catal A Chem*. 1998;135:55-61. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(97\)00296-3](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(97)00296-3)
14. Abdel-Magd A, Abdel-Wahab, Abd El-Aal M Gaber.  $\text{TiO}_2$ -photocatalytic oxidation of selected heterocyclic sulfur compounds. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 1998;114(3):213-218. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(98\)00204-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(98)00204-4)
15. Matthews RW, Abdullah M, Low GK-C. Photocatalytic oxidation for total organic carbon analysis. *Anal Chim Acta*. 1990;233:171-179. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)83476-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)83476-5)
16. Ai SY, Li JQ, Yang Y, Gao MN, Pan ZS. Study on photocatalytic oxidation for determination of chemical oxygen demand using a nano- $\text{TiO}_2$ - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  system. *Anal Chim Acta*. 2004;509:237-241. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.09.056>
17. Ku Y, Jung I-L. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Res*. 2001;35(1):135-142. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00098-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00098-1)

18. Balconi ML, Borgarello M, Ferraroli R. Chemical oxygen demand determination in well and river waters by flow-injection analysis using a microwave oven during the oxidation step. *Anal Chim Acta*. 1992;261:295-299. DOI: <http://dxspace.nbu.gov.ua/handle/123456789/5503>
19. Kim YC, Sasaki S, Yano K, Ikebukuro K, Hashimoto K, Karube I. Photocatalytic sensor for the determination of chemical oxygen demand using flow injection analysis. *Anal Chim Acta*. 2001;432:59-66. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)01145-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)01145-4)
20. Кельїна СЮ, Дедков ЮМ. Возможности использования системы УФ-нано-TiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> для определения ХПК. *Журнал аналитической химии*. 2016;71(12):1270-1278. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0044450216120069>
21. Degussa Technical Bulletin Pigments, Highly Dispersed Metallic Oxides Produced by the AEROSIL® Process. 1990;56:11.
22. Hoffmann MR, Martin ST, W Choi, Bahnemann DW. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem Rev*. 1995;95(1):69-96. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>
23. Капинос ЕИ, Викторова ТИ, Халявка ТА. Механизм и кинетика фотокаталитической деструкции ДДТ на оксидных титансодержащих катализаторах. *Український хімічний журнал*. 2009;75(12):102-105. [дата обращения 2021 апрель 15]. Режим доступа: <http://dxspace.nbu.gov.ua/handle/123456789/82717>
24. Song Y, Wang C, Li J. Modification of porphyrin/dipyridine metal complexes on the surface of TiO<sub>2</sub> nanotubes with enhanced photocatalytic activity for photoreduction of CO<sub>2</sub> into methanol. *Journal of Materials Research*. 2018;33(17):2612-2620. DOI: <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.294>
25. Beinik I, Bruix A, Adamsen KC. Water Dissociation and Hydroxyl Ordering on Anatase TiO<sub>2</sub> (001)-(1×4). *Physical Review Letters*. 2018;121(20):206003. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.206003>
26. Mengjie W, Kun L. Application of and research on TiO<sub>2</sub> photocatalysis technology. *E3S Web of Conferences*: 2, Changchun. 2020;165:05001. DOI: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202016505001>
27. Mahmood A, Militky J, Pechociakova M, Wiener J. TiO<sub>2</sub> based photo-catalysis for virus disinfection. *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics*. 2020;14(1):53-66. DOI: <https://doi.org/10.3993/JFBIM00364>
28. Gopinath KP, Madhav NV, Krishnan A, et al. Present applications of titanium dioxide for the photocatalytic removal of pollutants from water: A review. *Journal of Environmental Management*. 2020;270:110906. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110906>
29. Li J, Li L, Zheng L, Xian Y, Jin L. Determination of chemical oxygen demand values by a photocatalytic oxidation method using nano-TiO<sub>2</sub> film on quartz. *Talanta*. 2006;68(3):765-770. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.06.012>
30. Zhu L, Chen Y, Wu Y, Li X, Tang H. A surface-fluorinated-TiO<sub>2</sub>-KMnO<sub>4</sub> photocatalytic system for determination of chemical oxygen demand. *Anal Chim Acta*. 2006;571:242-247. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.04.073>
31. Park H, Choi W. Photocatalysis using ZnO thin films and nanoneedles grown by metal-organic chemical vapor deposition. *Phys Chem B* 2004;108(13):4086-4093. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200306673>
32. Mrowetz M, Selli E. Photocatalytic degradation of formic and benzoic acids and hydrogen peroxide evolution in TiO<sub>2</sub> and ZnO water suspensions. *Phys Chem Chem Phys*. 2005;7(6):1100-1102. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpphotochem.2005.09.009>
33. Yu JC, Yu J, Ho W, Jiang ZT, Zhang LZ. Effects of F Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Powders. *Chem Mater*. 2002;14(9):3808-3816. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm020027c>
34. Fu HX, Lu GX, Li SB. Adsorption and photo-induced reduction of Cr(VI) ion in Cr(VI)-4CP (4-chlorophenol) aqueous system in the presence of TiO<sub>2</sub> as photocatalyst. *J Photochem Photobiol A Chem*. 1998;114:81-88. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(98\)00205-6](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(98)00205-6)
35. Malato S, Blanco J, Richter C, Braun B, Maldonado M.I. Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species. *Appl Catal B Environ*. 1998;17(4):347-356. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(98\)00019-8](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(98)00019-8)
36. Colon G, Hidalgo MC, Navio JA. Photocatalytic deactivation of commercial TiO<sub>2</sub> samples during simultaneous photoreduction of Cr(VI) and photooxidation of salicylic acid. *J Photochem Photobiol A Chem*. 2001;138(1):79-85. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(00\)00372-5](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(00)00372-5)
37. Schrank SG, Jose HJ, Moreira RFP. Simultaneous photocatalytic Cr(VI) reduction and dye oxidation in a TiO<sub>2</sub> slurry reactor. *J Photochem Photobiol A Chem*. 2002;147(1):71-76. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(01\)00626-8](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(01)00626-8)
38. Kelina SY, Tsybmal DO, Dedkov YM. New methods for the determination of chemical oxygen demand. *Methods and Objects of Chemical Analysis*. 2017;12(1):17-23. DOI: <https://doi.org/10.17721/moca.2017.17-23>
39. Кельїна СЮ, Цымбал ДО, Дедков ЮМ. Новые возможности катализа процесса окисления при определении химического потребления кислорода (обзор). *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2012;78(9):8-12. [дата обращения 2021 апрель 15]. Available from: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17957962>
40. Кельїна СЮ, Цымбал ДО, Трохименко ГГ, Сухарева АС. Моніторинг поверхневих вод Миколаївської області за показниками хімічного споживання кисню в умовах гетерогенного фотокаталізу. *Наук. вісн. НАТУ України*. 2015;25(6):147-153. [дата обращения 2021 апрель 15]. Режим доступа: <http://eir.nuos.edu.ua/xmlui/handle/123456789/2943>
41. Hamidi H, Niazmand MA, Asrar K, Okolnikova GE. Purification of water contaminated with petroleum hydrocarbons by using the solar Photocatalytic method. *International Research Journal*. 2021;6-1(108):172-177. DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2021.108.6.027>

## References

- The measurement and monitoring of water supply, sanitation and hygiene (WASH) affordability: a missing element of monitoring of Sustainable Development Goal (SDG) Targets 6.1 and 6.2. New York: United Nations Children's Fund (UNICEF) and the World Health Organization, 2021. [date of access 2021 April 15]. Available from: Available from: <https://washdata.org/sites/default/files/2021-05/unicef-who-2021-affordability-of-wash-services-full.pdf>
- World Health Organization (WHO). Animal Waste, Water Quality and Human Health. Edited by Al Dufour, Jamie Bartram, Robert Bos and Victor Gannon. [date of access 2021 April 15]. Available from: from: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/75700>
- WHO OECD ILSI/HESI *International workshop on risk assessment of combined exposures to multiple chemicals. Series on testing and assessment*. 2017;40. [date of access 2021 April 15]. Available from: <https://apps.who>



[int/iris/bitstream/handle/10665/255543/9789241512374-eng.pdf](https://iris/bitstream/handle/10665/255543/9789241512374-eng.pdf)

4. Progress on household drinking water, sanitation and hygiene 2000-2020: Five years into the SDGs. Geneva: World Health Organization (WHO) and the United Nations Children's Fund (UNICEF), 2021. [date of access 2021 April 15]. Available from: <https://washdata.org/sites/default/files/2021-06/jmp-2021-wash-households-LAUNCH-VERSION.pdf>

5. WHO (2006). Guidelines for Drinking-water Quality, 1st Addendum to the 3rd ed., Volume 1: Recommendations, World Health Organization, Geneva. [date of access 2021 April 15]. Available from: [https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/43285/9789241546768\\_eng.pdf](https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/43285/9789241546768_eng.pdf)

6. Lur'e JuJu. Analytical chemistry of industrial wastewater. M.: Chemistry; 1984. P. 73-78.

7. Galkovsky SV, Samosyuk AS. Use of water resources in the Republic of Belarus. *Economy and society*. 2016;11(30):355-358. [date of access 2021 April 15]. Available from: [https://rep.polessu.by/bitstream/123456789/21407/1/Ispol%27zovanie\\_vodnykh\\_resursov.pdf](https://rep.polessu.by/bitstream/123456789/21407/1/Ispol%27zovanie_vodnykh_resursov.pdf)

8. Freudenhammer H, Bahnemenn D, Bousselmi L, Geissen S-U, Ghrabi A, Saleh F, Siemon U, Vogelpohl A. Detoxification and recycling of wastewater by solar-catalytic treatment. *Water Sci Technol*. 1997;35(4):149-156. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00020-6](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00020-6)

9. Valeeva AA, Kozlova EA, Dorosheva IB. Synthesis and certification of photocatalysts based on titanium dioxide nanotubes for purifying water and air from harmful organic impurities. *Fundamental research and applied development of the processes of processing and disposal of technogenic formations "Technogen-2019"*. 2019;196-198. [date of access 2021 April 15]. Available from: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=38545017>

10. Konstantinova EA, Kytin VG, Marikuca AV, Trusov GV. TiO<sub>2</sub> based photocatalysts operating under visible light illumination. *Collection of scientific papers of the VI Congress of Biophysicists of Russia*. 2019;109. [date of access 2021 April 15]. Available from: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=41173550>

11. Ageeva VA, Golubenko EV, Romashhenko IA, Shubina EN. Efficient catalytic systems for converting alcohols to aldehydes. *Chemistry: achievements and prospects: Collection of scientific articles based on the materials of the V All-Russian scientific-practical conference of students and young scientists*. 2020;91-94. [date of access 2021 April 15]. Available from: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=42904182>

12. Soboleva NM, Nosonovich AA, Goncharuk VV. Heterogeneous photocatalysis in water treatment processes. *Chemistry and technology of water*. 2007;29(2):125-159. [date of access 2021 April 15]. Available from: <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/5503>

13. Ilisz I, Foglein KJ, Dombi A. The photochemical behavior of hydrogen peroxide in near UV-irradiated aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *Mol Catal A Chem*. 1998;135:55-61. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(97\)00296-3](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(97)00296-3)

14. Abdel-Magd A, Abdel-Wahab, Abd El-Aal M Gaber. TiO<sub>2</sub>-photocatalytic oxidation of selected heterocyclic sulfur compounds. *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*. 1998;114(3):213-218. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(98\)00204-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(98)00204-4)

15. Matthews RW, Abdullah M, Low GK-C. Photocatalytic oxidation for total organic carbon analysis. *Anal Chim Acta*. 1990;233:171-179. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)83476-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)83476-5)

16. Ai SY, Li JQ, Yang Y, Gao MN, Pan ZS. Study on photocatalytic oxidation for determination of chemical oxygen demand using a nano-TiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> system. *Anal Chim Acta*. 2004;509:237-241. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.09.056>

17. Ku Y, Jung I-L. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Res*. 2001;35(1):135-142. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00098-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00098-1)

18. Balconi ML, Borgarello M, Ferraroli R. Chemical oxygen demand determination in well and river waters by flow-injection analysis using a microwave oven during the oxidation step. *Anal Chim Acta*. 1992;261:295-299. DOI: <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/5503>

19. Kim YC, Sasaki S, Yano K, Ikebukuro K, Hashimoto K, Karube I. Photocatalytic sensor for the determination of chemical oxygen demand using flow injection analysis. *Anal Chim Acta*. 2001;432:59-66. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)01145-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)01145-4)

20. Kelina SJU, Dedkov JuM. Possibilities of using the UV – nano-TiO<sub>2</sub> – K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> system for COD determination. *Journal of Analytical Chemistry*. 2016;71(12):1270-1278. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0044450216120069>

21. Degussa Technical Bulletin Pigments, Highly Dispersed Metallic Oxides Produced by the AEROSIL® Process.1990;56:11.

22. Hoffmann MR, Martin ST, W Choi, Bahnemann DW. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem Rev*. 1995;95(1):69-96. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>

23. Kapinus EI, Viktorova TI, Haljavka TA. Mechanism and kinetics of photocatalytic degradation of DDT on titanium oxide catalysts. *Ukrainian chemical journal*. 2009;75(12):102-105. [date of access 2021 April 15]. Available from: <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/82717>

24. Song Y, Wang C, Li J. Modification of porphyrin/dipyridine metal complexes on the surface of TiO<sub>2</sub> nanotubes with enhanced photocatalytic activity for photoreduction of CO<sub>2</sub> into methanol. *Journal of Materials Research*. 2018;33(17):2612-2620. DOI: <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.294>

25. Beinik I, Bruix A, Adamsen KC. Water Dissociation and Hydroxyl Ordering on Anatase TiO<sub>2</sub> (001)-(1×4). *Physical Review Letters*. 2018;121(20):206003. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.206003>

26. Mengjie W, Kun L. Application of and research on TiO<sub>2</sub> photocatalysis technology. *E3S Web of Conferences*: 2, Changchun. 2020;165:05001. DOI: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202016505001>

27. Mahmood A, Militky J, Pechociakova M, Wiener J. TiO<sub>2</sub> based photo-catalysis for virus disinfection. *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics*. 2020;14(1):53-66. DOI: <https://doi.org/10.3993/JFBIM00364>

28. Gopinath KP, Madhav NV, Krishnan A, et al. Present applications of titanium dioxide for the photocatalytic removal of pollutants from water: A review. *Journal of Environmental Management*. 2020;270:110906. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110906>

29. Li J, Li L, Zheng L, Xian Y, Jin L. Determination of chemical oxygen demand values by a photocatalytic oxidation method using nano-TiO<sub>2</sub> film on quartz. *Talanta*. 2006;68(3):765-770. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.06.012>

30. Zhu L, Chen Y, Wu Y, Li X, Tang H. A surface-fluorinated-TiO<sub>2</sub>-KMnO<sub>4</sub> photocatalytic system for determination of chemical oxygen demand. *Anal Chim Acta*. 2006;571:242-247. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.04.073>

31. Park H, Choi W. Photocatalysis using ZnO thin films and nanoneedles grown by metal-organic chemical vapor deposition. *Phys Chem. B*. 2004;108(13):4086-4093. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200306673>

32. Mrowetz M, Selli E. Photocatalytic degradation of formic and benzoic acids and hydrogen peroxide evolution in TiO<sub>2</sub> and ZnO water suspensions. *Phys Chem Chem. Phys*. 2005;7(6):1100-1102. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.09.009>

33. Yu JC, Yu J, Ho W, Jiang ZT, Zhang LZ. Effects of F<sup>-</sup> Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Powders. *Chem Mater*. 2002;14(9):3808-3816.  
DOI: <https://doi.org/10.1021/cm020027c>
34. Fu HX, Lu GX, Li SB. Adsorption and photo-induced reduction of Cr(VI) ion in Cr(VI)-4CP (4-chlorophenol) aqueous system in the presence of TiO<sub>2</sub> as photocatalyst. *J Photochem Photobiol A Chem*. 1998;114:81-88.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(98\)00205-6](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(98)00205-6)
35. Malato S, Blanco J, Richter C, Braun B, Maldonado M.I. Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species. *Appl Catal B Environ*. 1998;17(4):347-356.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(98\)00019-8](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(98)00019-8)
36. Colon G, Hidalgo MC, Navio JA. Photocatalytic deactivation of commercial TiO<sub>2</sub> samples during simultaneous photoreduction of Cr(VI) and photooxidation of salicylic acid. *J Photochem Photobiol A Chem*. 2001;138(1):79-85.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(00\)00372-5](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(00)00372-5)
37. Schrank SG, Jose HJ, Moreira RFP. Simultaneous photocatalytic Cr(VI) reduction and dye oxidation in a TiO<sub>2</sub> slurry reactor. *J Photochem Photobiol A Chem*. 2002;147(1):71-76.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(01\)00626-8](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(01)00626-8)
38. Kelina SY, Tsymbal DO, Dedkov YM. New methods for the determination of chemical oxygen demand. *Methods and Objects of Chemical Analysis*. 2017;12(1):17-23.  
DOI: <https://doi.org/10.17721/moca.2017.17-23>
39. Kelina SJu, Tsymbal DO, Dedkov JuM. New possibilities of catalyzing the oxidation process in determining the chemical oxygen consumption (review). *Factory laboratory. Diagnostics of materials*. 2012;78(9):8-12. [date of access 2021 April 15]. Available from: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17957962>
40. Kelina SJu, Tsymbal DO, Trohimenko GG, Suhareva AS. Monitoring of surface waters of the Nikolaev area on indicators of chemical consumption of oxygen in the conditions of heterogeneous photocatalysis. *Scientific Bulletin of NLTU of Ukraine*. 2015;25(6):147-153. [date of access 2021 April 15]. Available from: <http://eir.nuos.edu.ua/xmlui/handle/123456789/2943>
41. Hamidi H, Niazmand MA, Asrar K, Okolnikova GE. Purification of water contaminated with petroleum hydrocarbons by using the solar Photocatalytic method. *International Research Journal*. 2021;6-1(108):172-177.  
DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2021.108.6.027>

### Информация об авторах / Information about the authors

**Цымбал Денис Олегович**, преподаватель кафедры биологической химии, УО «Гомельский государственный медицинский университет»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6420-3884>

e-mail: [Gvidyan@gmail.com](mailto:Gvidyan@gmail.com)

**Мазаник Мария Евгеньевна**, старший преподаватель кафедры биологической химии, УО «Гомельский государственный медицинский университет»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5357-4791>

e-mail: [mazanik\\_maria@mail.ru](mailto:mazanik_maria@mail.ru)

**Denis O. Tsymbal**, Lecturer at the Department of Biological Chemistry, Gomel State Medical University

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6420-3884>

e-mail: [Gvidyan@gmail.com](mailto:Gvidyan@gmail.com)

**Maria E. Mazanik**, Senior Lecturer at the Department of Biological Chemistry, Gomel State Medical University

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5357-4791>

e-mail: [mazanik\\_maria@mail.ru](mailto:mazanik_maria@mail.ru)

### Автор, ответственный за переписку / Corresponding author

**Цымбал Денис Олегович**

e-mail: [Gvidyan@gmail.com](mailto:Gvidyan@gmail.com)

**Denis O. Tsymbal**

e-mail: [Gvidyan@gmail.com](mailto:Gvidyan@gmail.com)

Received / Поступила в редакцию 12.07.2021

Revised / Поступила после рецензирования 17.07.2021

Accepted / Принята к публикации 29.12.2021