

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ
НА ГИДРОЛИЗ АТРАЗИНА**

Ли Сергей Павлович

канд. хим. наук, доцент,

*Кыргызский национальный университет имени Ж. Баласагына,
720033, Кыргызстан, г. Бишкек, ул. Фрунзе 547*

E-mail: lisergey@mail.ru

Серикова Людмила Васильевна

канд. хим. наук, ст. науч. сотр.,

*Институт химии и химической технологии, Национальная академия наук,
720071, Кыргызстан, г. Бишкек, Чуйский пр. 267*

E-mail: phytozem@mail.ru

Худайбергенова Эльнура Мерлисовна

канд. хим. наук, ст. науч. сотр.,

*Институт химии и химической технологии, Национальная академия наук,
720071, Кыргызстан, г. Бишкек, Чуйский пр. 267*

E-mail h_elnura@mail.ru

Прохоренко Виктор Александрович

канд. хим. наук, ст. науч. сотр.,

*Институт химии и химической технологии, Национальная академия наук,
720071, Кыргызстан, Бишкек, Чуйский пр. 267*

E-mail: ilimcompany@mail.ru

CATALYTIC EFFECT OF HUMIC ACIDS ON HYDROLYSIS OF ATRAZINE

Sergey Li

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Balasagyn Kyrgyz National University, 720033, Kyrgyzstan Bishkek, Frunze street, 547

Lyudmila Serikova

Candidate of Chemical Sciences, Senior Research Scientist, Institute of Chemistry and Chemical Technology, National Academy of Sciences, 720071, Kyrgyzstan, Bishkek, Chui avenue 267

Elnura Khudaibergenova

Candidate of Chemical Sciences, Senior Research Scientist, Institute of Chemistry and Chemical Technology, National Academy of Sciences, 720071, Kyrgyzstan, Bishkek, Chui avenue 267

Victor Prokhorenko

Candidate of Chemical Sciences, Senior Research Scientist, Institute of Chemistry and Chemical Technology, National Academy of Sciences, 720071, Kyrgyzstan, Bishkek, Chui avenue 267

АННОТАЦИЯ

В настоящей работе приводятся данные по воздействию гуминовых кислот на гидролиз атразина в водной среде. Гидролиз атразина в концентрации 40 мг/л проводили при 15, 25 и 35°C в присутствии суспензии гуминовых кислот (0,5; 1,0; 2,0; 3,0 и 4,0 г/л). Изменение концентрации атразина в водном растворе анализировалось ВЭЖХ. Установлено, что атразин при смешивании с гуминовыми кислотами разлагается гораздо быстрее, чем в кислом растворе без гуминовых кислот. Зависимость скорости гидролиза и периода полураспада ($\tau_{1/2}$) атразина от концентрации гуминовых кислот показывает, что степень гидролиза этого токсиканта возрастает с увеличением содержания гуминовых кислот в реакционной системе. Наблюдается нелинейная зависимость скорости гидролиза от содержания гуминовых кислот. При увеличении температуры реакции гидролиза атразина в присутствии гуминовых кислот период его полураспада снижается. Так, увеличение температуры на 10 °C увеличивает почти в два раза период полураспада токсиканта. Рассчитанные значения

энергии активации для реакции гидролиза атразина с использованием общеизвестного уравнения Аррениуса указывают на то, что гуминовые кислоты снижают энергетический барьер гидролиза атразина.

ABSTRACT

In this article we present data on the effects of humic acids on atrazine hydrolysis in aquatic medium. Hydrolysis of atrazine at the 40 mg/L concentrations was carried out at 15, 25 and 35 °C in the presence of HA suspension (0.5; 1.0; 2.0; 4.0 and 30 g/L). Concentration changes of atrazine in aqueous solution was analyzed by HPLC. It is found that more pronounced hydrolysis effect for atrazine was in the presence of humic acids in reaction system. The rate of hydrolysis and decay period of atrazine depended on humic acid concentration. The degree of atrazine hydrolysis increases with increasing of content of humic acids in the reaction system. There is a nonlinear dependence of the rate of hydrolysis on the content of humic acids. By increasing the temperature of the hydrolysis reaction in the presence of humic acids decreases half-life of atrazine. Thus, temperature increase on 10 °C led to increasing almost twice the half-life of toxicant. The calculated values of the activation energy for the atrazine hydrolysis reaction using the well-known Arrhenius equation indicates that humic acids reduce the energy barrier for atrazine hydrolysis.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, атразин, катализ, константы скорости реакции, энергия активации.

Keywords: humic acids, atrazine, catalysis, reaction rate constants, activation energy.

Атразин является представителем сим-триазиновых гербицидов, ингибирует фотосинтез и обладает высокой устойчивостью в окружающей среде. В частности, срок последствия сим-триазина, имеющего в положении 2 атом хлора ($R_1=Cl$; $R_2=NH(C_2H_5)$; $R_3=NH(\text{изо-}C_3H_7)$) в зависимости от дозы и условий применения может колебаться от 8–10 недель до 4 лет (Майер-Боде,

1972). В кислой среде атразин может подвергаться гидролизу, трансформируясь до гидроксиатразина. Имеются разные взгляды на природу трансформации атразина. Согласно взглядам Гэмбла [2], этот процесс представляет собой химическую деградацию. Напротив, автор работы [3] утверждает, что в почве и воде значительное место занимает бактериальная трансформация атразина до гидроксиатразина. Лэрч [4] считает, что гидроксилированный атразин в окружающей среде образуется в результате не только химического и бактериального, но и фотохимического гидролиза атразина или деалкилированных метаболитов атразина в результате замещения хлора гидроксигруппой в позиции 2 атразинового кольца.

Отмечается [5], что гидролиз хлор-S- триазинов протекает быстрее в почвах с высоким содержанием органических веществ. При этом установлено, что среди почвенных и водных компонентов в катализе гидролиза атразина доминируют гуминовые вещества. В настоящей работе проведено исследование воздействия гуминовых кислот на гидролиз атразина в водной среде.

Объекты и методы исследования

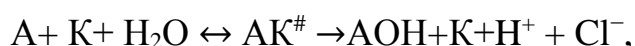
В работе использован атразин квалификации «осч» (99,97 %, Ehrens Dorf ZTD, США), гуминовые кислоты (ГК) выделены из бурого окисленного угля месторождения Кызыл-Кия Кыргызской республики. Элементный состав, масс. %: С–63,93; Н–4,07; N–1,17; S–0,33; O–30,50, содержание протоногенных функциональных групп, моль/г: COOH – $5,34 \cdot 10^{-3}$; Ar-OH – $2,40 \cdot 10^{-3}$.

Гидролиз атразина проводили при 15, 25 и 35 °С. Для проведения реакции в реакционный сосуд (колба 150 мл) вносили 2 мл раствора атразина концентрации 2 мг/мл и 80 мл H₂O. При этом концентрация атразина составляла 40 мг/л ($1,85 \cdot 10^{-4}$ моль/л). В раствор атразина вносили заданные объемы предварительно заготовленной водной суспензии ГК (1,25; 2,5; 5,0; 7,5; 10 мл), сохраняя общий объем реакционной системы, равной 100 мл. В таких объемах водной суспензии содержалось соответственно 50, 100, 200, 300 и 400 мг ГК, что соответствовало концентрациям ГК в реакционной системе

0,5; 1,0; 2,0; 3,0 и 4,0 г/л. рН в реакционной системе доводили до определенной величины. Колбы с реакционными системами закрывали пробкой и помещали в термостат. Через определенный интервал времени из каждой колбы отбирали 5 мл пробы и анализировали на содержание атразина. Концентрация атразина в водном растворе анализировалась ВЭЖХ с использованием Zorbox-C колонки (0,25×4,6 мм) с UV детекцией при 254 нм. В качестве мобильной фазы был использован метанол в воде (425:75, v/v) со скоростью течения 0,9 мл/мин. Образец вносили объемом 5 мл.

Результаты исследования

Гидролиз атразина можно представить следующим уравнением:



где А: – атразин, К – катализатор, АК[#] – активированный комплекс, АОН – гидроатразин.

Согласно закону действия масс, скорость реакции зависит от концентрации всех участников реакции:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A \cdot C_{H_2O} \cdot C_K, \quad (1)$$

где: k – константа скорости реакции, C_A – остаточная концентрация атразина в момент времени t, C_{H₂O} – концентрация воды, C_K – концентрация катализатора.

С учетом того, что скорость (v) и константа скорости (k) каталитической реакции могут быть приведены в расчете на единицу массы катализатора [1] и концентрация воды из-за ее избытка в реакционной системе принята за const, уравнение (1) запишем в следующем виде:

$$-\frac{dC_A}{dt} \cdot \frac{1}{C_K} = v = k_{набл} \cdot C_A, \quad (2)$$

где: k_{набл} – наблюдаемая константа скорости и k_{набл} = k · [H₂O].

При обработке экспериментальных данных с использованием уравнения (2) получен линейный график, соответствующий реакции 1-го порядка (рис. 1):

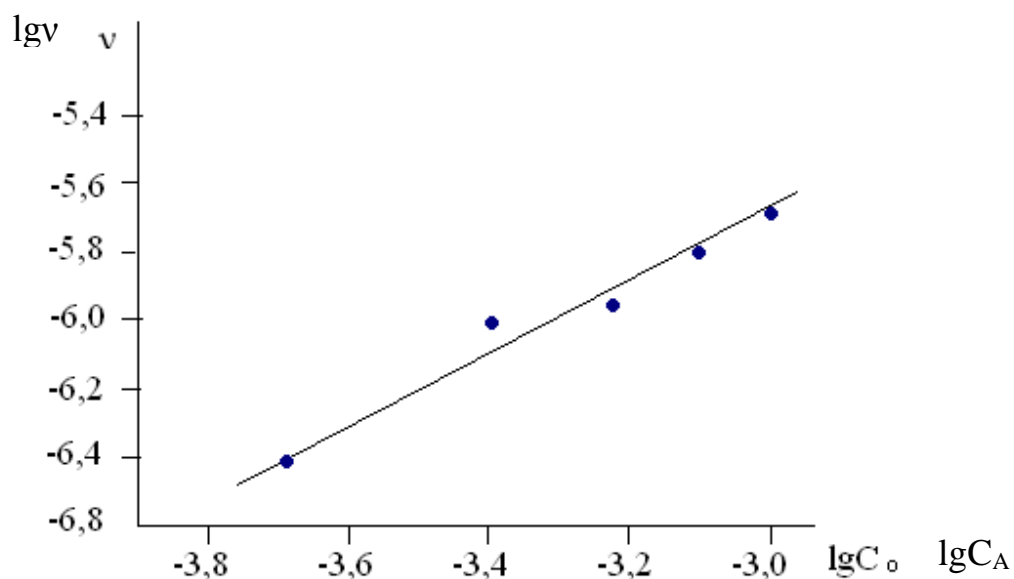


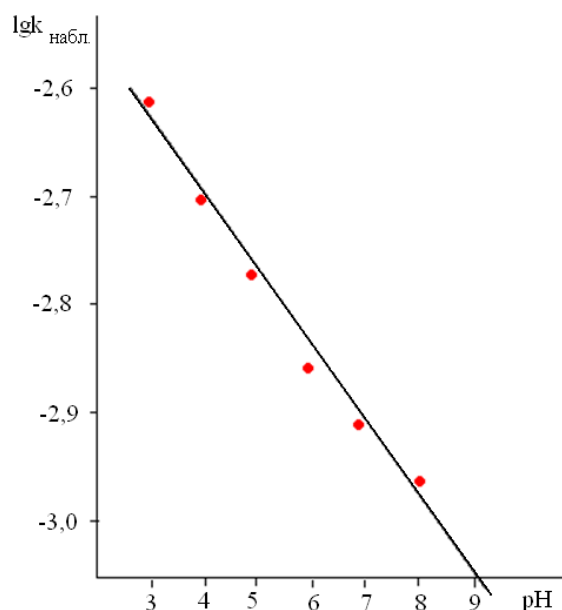
Рисунок 1. Зависимость скорости гидролиза атразина от его концентрации (рН 4; T= 25 °С)

Как следует из экспериментальных данных, в интервале рН 3–8 скорость гидролиза атразина возрастает с повышением кислотности среды, что является основанием для отнесения этого процесса к кислотному катализу (табл. 1, рис. 2).

Таблица 1.

Константы скорости ($k_{\text{набл}}$) и период полураспада ($\tau_{1/2}$) гидролиза атразина при различных рН (T= 25 °С; C_{атр}=1,85·10⁻⁴ моль/л)

Параметр	рН					
	3	4	5	6	7	8
$k_{\text{набл}} \cdot 10^3, \text{ день}^{-1}$	2,41	1,9	1,6	1,32	1,17	1,05
$\tau_{1/2}, \text{ день}$	287	364	430	525	592	660



**Рисунок 2. Зависимость скорости гидролиза от pH среды
($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C_{атр} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л)**

Рассчитанные величины константы скорости 1-го порядка ($k_{набл}$) и периода полураспада ($\tau_{1/2}$) для реакции гидролиза атразина в присутствии гуминовых кислот в различных концентрациях и при разных температурах представлены в таблице 2.

Таблица 2.

**Кинетические параметры реакции гидролиза атразина
($C_{атр} = 1,85 \cdot 10^{-4}$ моль/л; pH 4)**

СГК, г/л	35 °С		25 °С		15 °С	
	lgk _{набл}	$\tau_{1/2}$, день ⁻¹	lgk _{набл}	$\tau_{1/2}$, день ⁻¹	lgk _{набл}	$\tau_{1/2}$, день ⁻¹
0,5	-2,29	134	-2,48	208	-2,73	370
1,0	-2,24	107	-2,44	188	-2,70	343
2,0	-2,16	99	-2,38	154	-2,67	291
3,0	-2,13	92	-2,31	140	-2,60	275
4,0	-2,12	90	-2,30	138	-2,59	266

Установлено, что атразин в присутствии ГК разлагается гораздо быстрее, чем в кислом растворе без ГК. Зависимость скорости гидролиза и периода полураспада ($\tau_{1/2}$) атразина от концентрации ГК показывает, что степень гидролиза этого токсиканта возрастает с увеличением содержания ГК в реакционной системе. При этом наблюдается нелинейная зависимость скорости гидролиза от содержания ГК (рис. 3). Это может быть обусловлено

особенностями строения и свойств ГК, а также механизма гидролитического процесса.

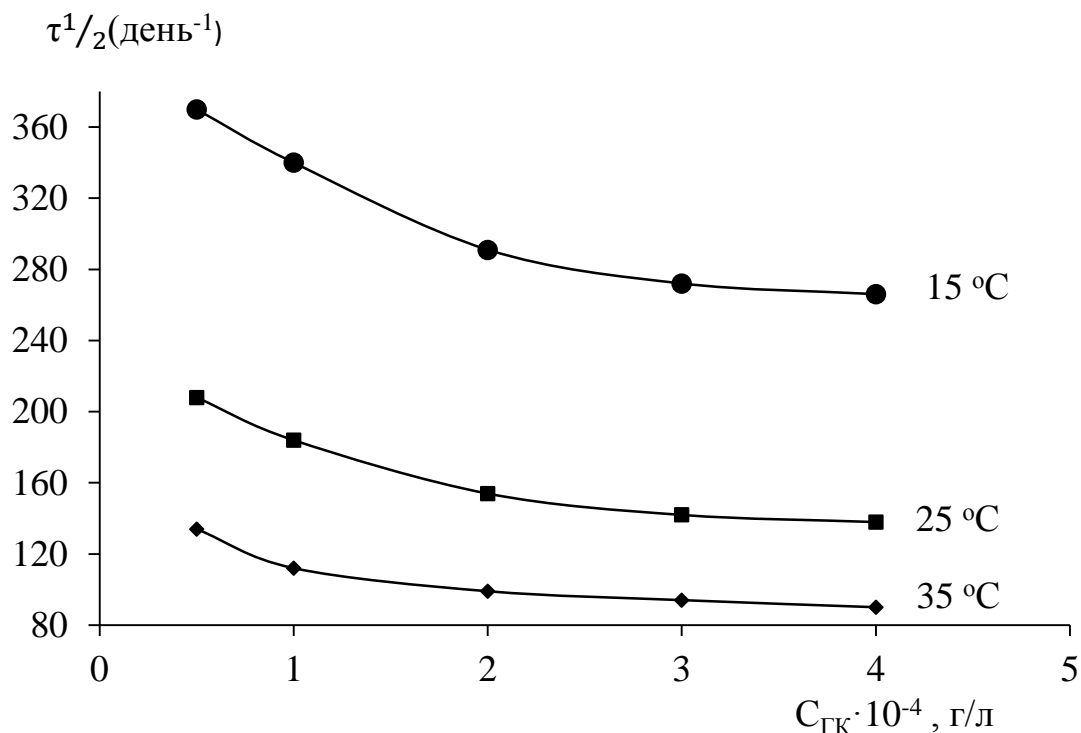


Рисунок 3. Зависимость периода полураспада $\tau_{1/2}$ атразина от концентрации

Энергия активации для реакции гидролиза атразина рассчитана с использованием общеизвестного уравнения Аррениуса:

$$\lg k_{\text{набл}} = \lg A_0 - \frac{E_{\text{акт}}}{2,303 \cdot R \cdot T} \quad (3)$$

где: A_0 – частотный фактор, $E_{\text{акт}}$ – наблюдаемая энергия активации, R – газовая постоянная, T – температура, К.

Значения $E_{\text{акт}}$, определенные таким образом, показывают, что гуминовые кислоты снижают энергетический барьер гидролиза атразина (табл. 3).

Таблица 3.

Значения энергии активации и частотного фактора для реакции гидролиза атразина (рН 4; $C_{\text{атр}} = 1,85 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $T = 25$ °C)

Параметр	Содержание ГК в реакционной системе, г/л					
	0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
$E_{\text{акт}}$, ккал/моль	15,75	7,19	7,13	7,02	7,00	6,97
A_0 , день ⁻¹	$1,02 \cdot 10^4$	$2,45 \cdot 10^3$	$5,48 \cdot 10^3$	$3,02 \cdot 10^4$	$1,78 \cdot 10^3$	$1,82 \cdot 10^3$

Реакция гидролиза атразина в присутствии ГК характеризуется более низким частотным фактором (A_0), что может быть обусловлено статистическим фактором, связанным с молекулярной структурой ГК. Данное предположение согласуется с высказанными другими исследователями предположениями о ведущей роли высокомолекулярных фракций ГВ в связывании атразина [6]. Изменение концентрации ГК в указанном интервале не оказывает значительного влияния на величину энергии активации.

Предполагается, что кислотный гидролиз атразина происходит в результате протонирования атома азота в кольце или цепи при разложении связи C–Cl водой. Гидролиз, связанный с атомом азота в кольце, вызывает последующее оттягивание электрона от электрон-дефицитного C-атома атразиновой молекулы и дает возможность слабой нуклеофильной воде заместить хлор.

Список литературы:

1. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. – М.: Химия, 1974. – 590 с.
2. Gamble D.S., Khan S.U. Atrazine hydrolysis in aqueous suspensions of humic acid at 25^o C // Can. J. Chem. – 1988. – Vol. 66. – P. 2605–2616.
3. Mandelbaum R.T., Wacrett Z.P., Alian D.L. Rapid hydrolysis of atrazine to hydroxyatrazine by soil bacteria // Environ. Sci. Technol. – 1993. – Vol. 27 (9). – P. 1943–1946.
4. Lerch R.N., Blanchard P.E., Thurman E.M. Contribution of hydroxylated atrazine degradation products to the total atrazine load in midwestern streams // Environ. Sci. Technol. – 1993. – Vol. 32. – P. 42–48.
5. Nearpass D.C. Hydrolysis of propazine by the surface acidity of organic matter. // Soil. Sci. Am. Proc. – 1972. – Vol. 36. – P. 696–702.
6. Wang Z.-D., Gamble D.S., Langford C.H. Relationships between structure and binding affinity of humic substances for polycyclic aromatic hydrocarbons: relevance of molecular descriptors // Anal. Chim. Acta. – 1990. – Vol. 232. – P. 181–188.

References:

1. Panchenkov G.M., Lebedev V.P. Chemical kinetics and catalysis. Moscow, Khimiia Publ., 1974, 590 p. (In Russian)
2. Gamble D.S., Khan S.U. Atrazine hydrolysis in aqueous suspensions of humic acid at 25⁰ C. Can. J. Chem., 1988, vol. 66, pp. 2605–2616.
3. Mandelbaum R.T., Wacrett Z.P., Alian D.L. Rapid hydrolysis of atrazine to hydroxyatrazine by soil bacteria. Environ. Sci. Technol., 1993, vol. 27, ed. 9, pp. 1943–1946.
4. Lerch R.N., Blanchard P.E., Thurman E.M. Contribution of hydroxylated atrazine degradation products to the total atrazine load in midwestern streams. Environ. Sci. Technol., 1993, vol. 32, pp. 42–48.
5. Nearpass D.C. Hydrolysis of propazine by the surface acidity of organic matter. Soil. Sci. Am. Proc., 1972, vol. 36, pp. 696–702.
6. Wang Z.-D., Gamble D.S., Langford C.H. Relationships between structure and binding affinity of humic substances for polycyclic aromatic hydrocarbons: relevance of molecular descriptors. Anal. Chim. Acta, 1990, vol. 232, pp. 181–188.