

Е.Д. Першина¹, К.А. Каздобин²

О ТРАНСФОРМАЦИИ ТРИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

¹Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского,
г. Симферополь, Украина;

²Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, г. Киев
kazdobin@ionc.kiev.ua

Исследовано влияние химического состава воды на скорость улетучивания и деградации трихлоруксусной кислоты. На основании измерений поверхностного натяжения, распределения данной кислоты в растворе, анализа кинетических параметров ее улетучивания и окисления обсуждены схемы возможного вторичного загрязнения территорий, прилегающих к загрязненным водным объектам.

Ключевые слова: вторичное загрязнение, кинетика окисления, поверхностное натяжение, природная вода, распределение в растворе, трихлоруксусная кислота, улетучивание.

Введение. В настоящее время химические средства защиты растений (ХСЗР, пестициды) занимают ведущее место в интегрированной системе борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками. В связи с их миграцией с воздушными массами и в воде, а также повышенной устойчивостью к химической деградации появилась реальная угроза глобального отравления планеты ядохимикатами [1]. К наиболее ощутимым последствиям для экологического равновесия в природе относится загрязнение водоемов. Помимо отрицательного влияния на органолептические качества воды, многие из ядохимикатов обладают токсическими свойствами. Устойчивость и токсичность пестицидов находятся в прямой зависимости от их химического строения. Хорошо растворимые в водной среде пестициды мигрируют преимущественно с водной фазой и обладают склонностью к аккумуляции. На кумулятивную активность пестицидов оказывает влияние не только адсорб-

© Е.Д. Першина, К.А. Каздобин, 2014

ционная емкость грунтов и донных отложений, но и фугитивность самих пестицидов, а также их способность к деградации в присутствии активных форм кислорода.

В современной окружающей среде многие летучие и растворимые токсиканты, в том числе и трихлоруксусная кислота (ТХК), применяемая в качестве гербицида избирательного действия, образуются в атмосфере в результате реакций с участием некоторых хлорорганических соединений, растворителей, которые используются в промышленности для очистки и обезжиривания материалов. Повышенная концентрация ТХК в воздухе опасна как для растений, так и животных. Это особенно заметно в регионах с неблагоприятными климатическими условиями: в степях, полупустынях, северных и высокогорных территориях [1].

Цель данной работы – определение скорости улетучивания и химической деградации трихлоруксусной кислоты в дистиллированной и слабоминерализованной водах.

Методика эксперимента. Исследовали кинетику распределения и окисления ТХК на основе дистиллированной воды и природной воды Симферопольского водохранилища.

На первом этапе определены физико-химические параметры, характеризующие возможность межфазного переноса ТХК на границе воздух/вода. Эксперимент проводили в двух направлениях:

– контроль распределения ТХК в объеме и на поверхности чистой воды, что обусловлено наличием температурной стратификации в любом водоеме и различием строения и состава воды в объеме и на поверхности раздела фаз жидкость – газ. При проведении опыта в сосуд, содержащий 2,5 дм³ дистиллированной воды, добавляли раствор ТХК для достижения концентрации 0,01 М. Через трое суток отбирали пробы из различных слоев воды. Аналогичный опыт проводили с природной водой;

– учет температурной стратификации, влияющей на скорость улетучивания ТХК с поверхности водоема. Скорость улетучивания ТХК определяли при 15 и 25 °С с исходной концентрацией ТХК 10⁻² М. Высота столба воды составляла 50 см. Отбор проб осуществляли ежедневно в течение 36 сут на расстоянии 0,1; 5; 25; 40 и 50 см от поверхности.

На втором этапе оценивали скорость деградации ТХК в присутствии активных форм кислорода. Для исключения влияния улетучи-

вания опыт проводили в плотно закрытых стеклянных емкостях объемом 10 дм³, в которые вносили по 0,3 см³ 1 М водного раствора ТХК (концентрация ТХК – 0,03 М). После добавления ТХК в воду добавляли по 4,0 см³ 0,05 М (10⁻⁵ М) водного раствора КМпО₄. Результаты эксперимента сравнивали с образцом, содержащим вместо природной дистиллированную воду с добавкой пероксида водорода (концентрация Н₂О₂ – 10⁻⁵ М). Пробы отбирали каждые четверо суток. В контрольные образцы с дистиллированной и природной водами не добавляли никаких реагентов, кроме ТХК; они хранились в плотно закрытых сосудах из темного стекла.

Концентрацию ТХК определяли на фотоколориметре КФК-4 с использованием синего светофильтра. Метод основан на реакции разложения ТХК щелочью при нагревании:



Далее хлороформ экстрагировали пиридином с образованием окрашенного комплекса. Интенсивность окраски комплекса количественно зависела от концентрации ТХК. Калибровочный график строили в диапазоне концентраций ТХК в воде 5÷0,05 мг/дм³. В качестве раствора сравнения использовали водно-пиридиновую смесь в соотношении 1 : 3. Концентрацию рассчитывали с учетом результатов холостого опыта (вода, не содержащая ТХК) [2].

Поверхностное натяжение измеряли методом счета капель с использованием сталагмометра Траубе, калиброванного с точностью до 0,05 капли. Метод основан на законе Тата [2], который состоит в том, что капля, образующаяся на горизонтальной круговой поверхности, отрывается, когда ее масса становится равной произведению поверхностного натяжения на основание капли. При применении одной и той же площади отрыва масса капли пропорциональна поверхностному натяжению. Следовательно, при снижении поверхностного натяжения жидкости количество капель, вытекающих из определенного объема трубки, увеличивается, и наоборот. В качестве эталонного раствора использовали дистиллированную воду. Поверхностное натяжение раствора ТХК ($S_{\text{ТХК}}$) рассчитывали по формуле [3]

$$S_{\text{ТХК раствор}} = S_{\text{H}_2\text{O}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} / n_{\text{ТХК}}, \quad (2)$$

где $S_{\text{H}_2\text{O}}$ – поверхностное натяжение дистиллированной воды; $n_{\text{ТХК}}$ – число капель раствора ТХК; $n_{\text{H}_2\text{O}}$ – число капель воды. Поверхностное натяжение природной воды рассчитывали следующим образом:

$$S_{\text{H}_2\text{O} \text{ природ}} = S_{\text{H}_2\text{O}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} / n_{\text{H}_2\text{O} \text{ природ}}; \quad (3)$$

$$S_{\text{ТХК} \text{ раствор}} = S_{\text{H}_2\text{O} \text{ природ}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} / n_{\text{ТХК} \text{ природ}}. \quad (4)$$

Концентрацию солей определяли на рефрактометре ИРФ-454 по калибровочному графику. Для приготовления стандартных растворов использовали морскую садочную соль (ТУ У 14.4-2492620078-003:2008) и дистиллированную воду (ДСТУ ISO 3696:2003). Концентрацию соли изменяли от 0,001 до 10 г/дм³ [4]. ХПК измеряли в соответствии с ГОСТом 52708-2007.

Результаты и их обсуждение. При сравнении распределения ТХК в зависимости от места отбора пробы были обнаружены отличия в содержании ТХК не только при удалении от поверхности, но и в дистиллированной и слабоминерализованной водах (таблица, рис. 1). Это обусловлено различием физико-химических и электрохимических свойств объема и поверхности раствора [5 – 10], непосредственно связанных со структурными особенностями воды как растворителя [11, 12].

Поверхностные структуры вода – кислород (как функции сил поверхностного натяжения) в отсутствие внешних воздействий не способны генерировать электроны. В этом случае двойной электрический слой на границе вода/воздух формируется за счет строгой ориентации полярных молекул воды на границе раздела фаз. Молекулы воды ориентированы атомами кислорода в газовую фазу, а атомами водорода – в жидкость. При такой ориентации для большинства водных систем межфазный электрический потенциал имеет отрицательное значение. Наличие в воде лабильных структур [11, 12] позволяет демпфировать электронную плотность именно в область пограничного слоя. Экспериментальное подтверждение такого расположения молекул воды получено измерением межфазного электрического потенциала [13, 14]. Наблюдаемое увеличение межфазного потенциала связано с повышением структурированности объемного раствора за счет образования смешанных водородных связей между молекулами воды и кислоты, а также с симбатным изменением объ-

емной и поверхностной энтропии, которое приводит к возрастанию числа ориентированных диполей воды в поверхностном слое.

Таким образом, наличие электролитов стабилизирует структуру поверхности раздела фаз, а избыточная концентрация протонов на границе раздела вода/воздух осложняет диффузию ТХК к поверхности и изменяет степень ее диссоциации. При этом ионная сила поверхностного слоя больше, чем в нейтральной среде, что приводит к повышению степени диссоциации ТХК и ее химической активности (см. таблицу). Возрастание минерализации увеличивает ионную силу воды, что снижает эффект избирательного распределения и выравнивает значения степени диссоциации, а также приводит к снижению степени диссоциации ТХК поверхностного слоя относительно объема (см. таблицу). Это является основной причиной неодинакового распределения ТХК в природной и дистиллированной водах (см. рис. 1).

*Распределение трихлоруксусной кислоты в исследуемых системах
(усредненные значения)*

Область отбора пробы, см	$C_{\text{ТХК}}$ в дистиллированной воде, моль/дм ³	$C_{\text{солей}}$, г/дм ³	Степень диссоциации, %	$C_{\text{ТХК}}$ в природной воде, М	$C_{\text{солей}}$, г/дм ³	Степень диссоциации, %
На поверхности – 0,1 – 0,2	$10,5 \cdot 10^{-3} \pm 2,7 \cdot 10^{-5}$	0,01	97	$18,8 \cdot 10^{-3} \pm 6,3 \cdot 10^{-5}$	2,54	90,5
В объеме – 5 – 25	$26,5 \cdot 10^{-3} \pm 5,4 \cdot 10^{-4}$	0,01	87	$16,2 \cdot 10^{-3} \pm 2,4 \cdot 10^{-5}$	2,54	94
Придонная часть – 40 – 50	$25,00 \cdot 10^{-3} \pm 1,8 \cdot 10^{-5}$	0,01	88	$15,94 \cdot 10^{-3} \pm 3,2 \cdot 10^{-5}$	2,54	94

Наличие в природной воде ПАВ и нефтепродуктов в концентрациях до 0,0035 г/дм³ [15] изменяет структуру межфазной границы вода/воздух, что отражается на экспериментальных значениях поверхностного натяжения (рис. 2). Установлено, что ТХК в дистиллированной воде не проявляет поверхностной активности. Однако ее присутствие в природной воде уменьшает поверхностную активность нефтепродуктов и ПАВ. При этом происходит симбатное снижение степени диссоциации самой ТХК (см. таблицу), т.е. наблюдаются взаимные эффекты нивелирования

активности. С другой стороны, проявление поверхностной активности ТХК в природной воде может быть усилено ее минерализацией.

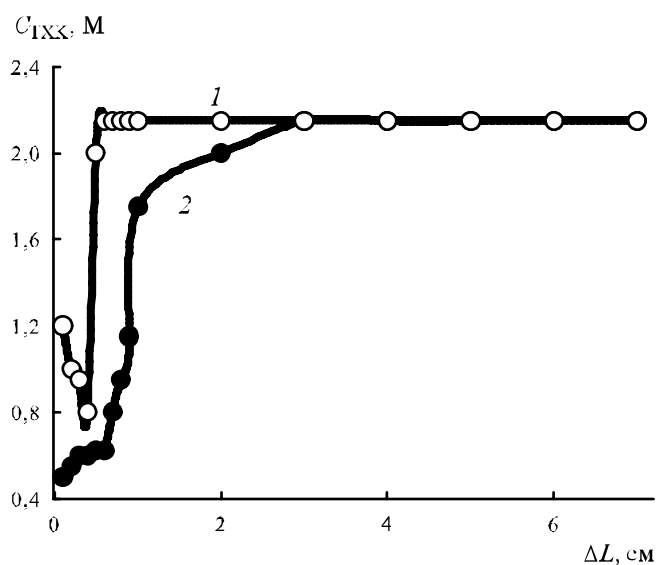


Рис. 1. Распределение трихлоруксусной кислоты в объеме и на поверхности воды: 1 – природная, 2 – дистиллированная. ΔL – расстояние от поверхности воды.

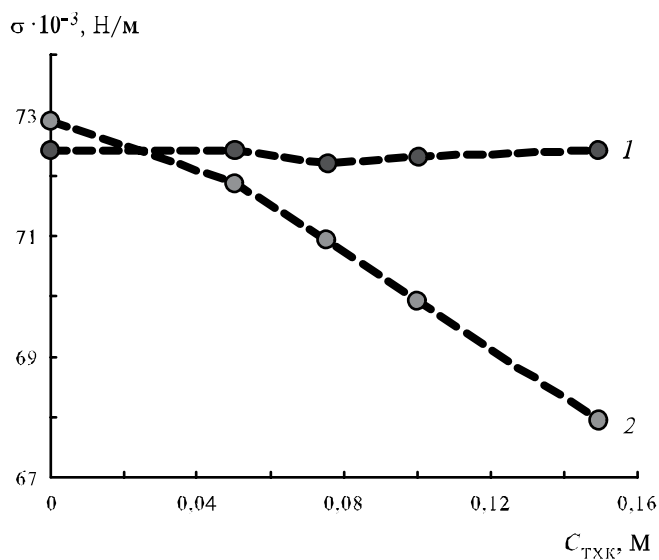


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения растворов трихлоруксусной кислоты от ее концентрации: 1 – дистиллированная, 2 – природная воды.

Образующиеся при этом подвижные трихлорацетат-анионы с невысокой степенью гидратации могут участвовать в формировании двойного электрического слоя на границе раздела жидкость/газ. Концентрирование данных анионов на поверхности ведет к снижению поверхностного натяжения раствора за счет электролитного насыщения поверхностного микрослоя природной воды и появлению избытка заряженных ионов, которые электрическим полем выталкиваются на поверхность. В результате отрицательные ионы в жидкости слоя вода/воздух "сбрасывают" часть избыточного заряда, превращаясь в предельном случае в нейтральные частицы. Электронная плотность в указанном слое уменьшается и распределяется между ионами (преимущественно анионами), а ее величина приобретает дробное значение. Такое распределение заряда характерно для неустойчивых молекулярных комплексов [16], что подтверждают кинетические расчеты улетучивания ТХК из дистиллированной и природной вод (рис. 3, 4).

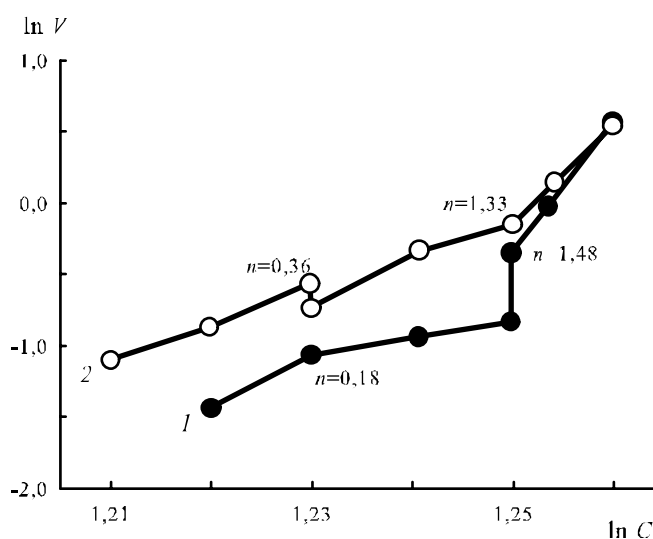


Рис. 3. Кинетические кривые и порядки реакций улетучивания трихлоруксусной кислоты с поверхности дистиллированной воды при 15 (1), 25 °C (2) .

На начальном этапе порядок реакции при двух температурах больше единицы, что указывает на наличие мономолекулярного распада (диссоциация ТХК) и возможность частичного бимолекулярного взаимодействия (в данном случае наиболее вероятное – гидролитическое). Резкое снижение порядка реакции до значений ниже единицы

подтверждает образование молекулярного комплекса [17]. Таким образом, улетучивание ТХК имеет химическую природу и сильно зависит от химического состава воды и температурного режима, т.е. от факторов, формирующих силовые характеристики поверхности.

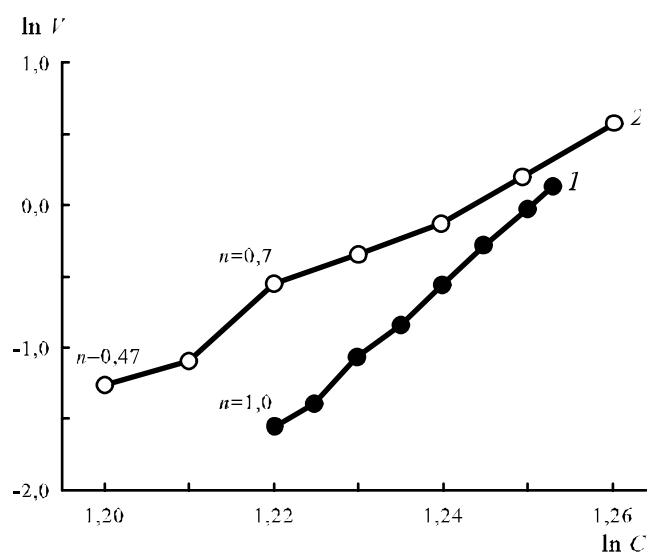


Рис. 4. Кинетические кривые и порядки реакций улетучивания трихлоруксусной кислоты с поверхности природной воды при 15 (1), 25 °C (2).

С уменьшением поверхностного натяжения скорость улетучивания будет возрастать [16]. В природных условиях это может повышать риск вторичного загрязнения прилегающих к водоему территорий продуктами взаимодействия ТХК с органическими соединениями [17]. Риск вторичного загрязнения повышается при ≥ 25 °C, так как при этой температуре кинетические зависимости улетучивания имеют более сложный характер, отличающийся образованием промежуточного комплекса с порядками реакций близких к 0,5 (см. рис. 4). При 15 °C скорость улетучивания стремится к нулю и на кинетической кривой снижение порядка реакции во времени не зафиксировано. Он стабильно соответствует единице, что в отсутствие химических превращений характеризует диссоциацию кислоты.

При сравнительном анализе кинетических параметров окисления ТХК (рис. 5) в присутствии активных окислителей (KMnO_4 и H_2O_2) в дистиллированной и природной водах обнаружены отличия в реализации окислительных реакций ТХК. В природной воде наблюдается

значительный индукционный период (более 10 сут) в реакции окисления, в дистиллированной воде такой период фактически отсутствует (реакция окисления начинает протекать с первых суток добавления реагентов) (см. рис. 5). Наличие такой существенной задержки может быть обусловлено присутствием в природной воде органических соединений (в частности, ПАВ и нефтепродукты), способных реализовывать конкурентные реакции окисления.

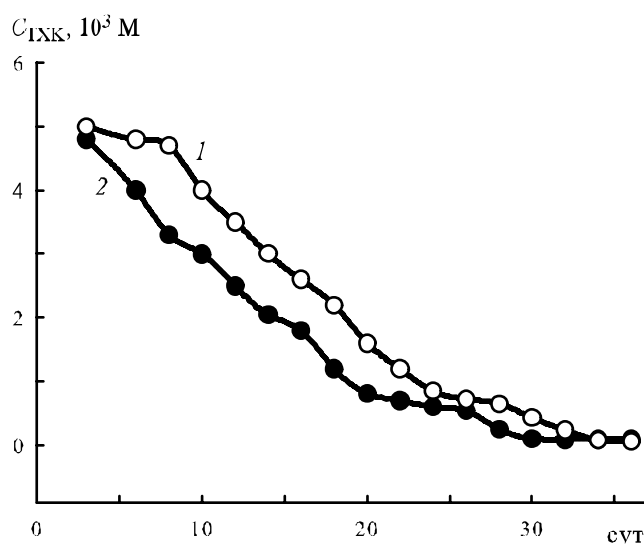


Рис. 5. Кинетика окисления трихлоруксусной кислоты: 1 — природная, 2 — дистиллированная воды.

В природной воде на начальном этапе порядок реакции приближается к трем, что указывает на протекание нескольких параллельных реакций. Для проверки данного положения проведены измерения кинетики убыли ХПК в модельной системе и природной воде. Полученные кинетические зависимости убыли ХПК практически аналогичны и отличаются только абсолютными значениями. Это явилось доказательством, что значительный индукционный период окисления ТХК в природной воде связан с присутствием в ней более легкоокисляемых органических компонентов, на которые расходуется активный кислород. Однако после 10 сут кинетика окисления ТХК в природной воде начинает совпадать с модельной системой, что указывает на достаточное количество активных форм кислорода, способных участвовать в реакциях. Более того, логарифмические зависимости изменения ско-

рости реакции от концентрации ТХК и порядка реакций подобны, близки по значениям и имеют участок (порядок меньше единицы), отвечающий за образование молекулярного комплекса.

Наличие такого комплекса может быть связано с реализацией гомогенно-каталитической реакции образования активных окислителей с участием ионов марганца, позволяющей поддерживать высокую окислительную активность воды. В отсутствие ионов марганца ни в модельной системе, ни в природной воде изменений концентрации ТХК не наблюдалось. Это явилось подтверждением низкой окислительной активности данного соединения в воде. Сопоставление полученных сведений позволило предположить активное участие органических загрязняющих веществ (нефтепродуктов и ПАВ) в реакциях деградации ТХК, что могло приводить к появлению других токсических веществ, устойчивых к действию активного кислорода. Через 35 сут в обеих системах устанавливался стационарный режим скорости окисления ТХК (см. рис. 5), что фиксировалось изменением ХПК. Такое поведение исследуемых систем указывало на высокую устойчивость к окислению ТХК в водных средах.

Выводы. Экспериментально установлено, что улетучивание ТХК имеет химическую природу, зависит от химического состава воды, температурного режима и факторов, формирующих силовые характеристики поверхности раздела фаз вода – воздух. В природных условиях это может повышать риск вторичного загрязнения прилегающих к водоему территорий продуктами взаимодействия ТХК с органическими соединениями, находящимися в воде. Наличие активных окислителей в воде, содержащей ТХК и другие органические загрязняющие вещества (нефтепродукты и ПАВ), повышает вероятность образования новых органических веществ – производных трихлоруксусной кислоты.

Резюме. Досліджено вплив хімічного складу води на швидкість звітрювання і деградації трихлороцтової кислоти. На підставі вимірів поверхневого натягнення, розподілу цієї кислоти в розчині, аналізу кінетичних параметрів звітрювання і окислення обговорені схеми можливого вторинного забруднення територій, прилеглих до забруднених водних об'єктів.

ON THE TRANSFORMATION OF TRICHLOROACETIC ACID IN WATER MEDIA

Summary

Influence of water chemical composition on the rate of volatilization and degradation of trichloroacetic acid (TCA) studied. On the basis of surface tension, measuring the distribution of TCA in solution, analysis of kinetic parameters of volatilization and oxidization the charts of possible secondary contamination of territories adherent to the muddy water objects discussed.

Список использованной литературы

- [1] *Trichloroacetic acid in the environment //EURO – CHLOR Representing the Chlor – Alkali Industry. Science dossier /Compiled by A. McCulloch. – Marbury: Technical Consulting, 2002. – 44 p.*
- [2] *Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н. Методы определения вредных веществ в воде. – М.: Химия, 1981. – 245 с.*
- [3] *Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 512 с.*
- [4] *Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. – Л.: Химия, 1974. – 400 с.*
- [5] *Дерягин Б.В., Духин С.С. Электрофорез. – М.: Наука, 1976. – 327 с.*
- [6] *Адамсон А. Физическая химия поверхностей. – М.: Мир, 1976. – 567 с.*
- [7] *Джейнкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. – М.: Мир, 1984. – 269 с.*
- [8] *Юхновский И.Р., Корыляк И.И. Электролиты. – К.: Наук. думка, 1988. – 168 с.*
- [9] *Хан В.А., Власов В.А., Мышкин В.Ф. и др.[Электронный ресурс] // Науч. журн. КубГАУ.– 2012. – №81. – Режим доступа к журн.: <http://ej.kubagro.ru/2012/07/pdf/50.pdf>*
- [10] *Парфенюк В.И. // Коллоид журн. – 2002. – 64, №5. – С. 651 – 659.*
- [11] *Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. – 184 с.*
- [12] *Шадрин Г.Н., Таримов О.Е., Хентов В.Я., Грошенко Н.А., Першина Е.Д., Крымова В.В. // Укр. хим. журн. – 1996. – 62, № 10. – С. 85 – 87.*

- [13] *Шадрин Г.Н., Грошенко Н.А., Першина Е.Д., Хентов В.Я.* // Там же. – 1996. – 62, № 5. – С. 42 – 44.
- [14] *Алексашкин И.В., Дьяченко Е.А., Филимонова Е.Ю.* // Пробл. материал. культуры, Сер. Географ. науки. – 2004. – С. 1 – 14.
- [15] *Хентов В.Я.* Физико-химия капельного уноса. – Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1979. – 126 с.
- [16] *Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. – М.: Высш. шк., 1984. – 463 с.
- [17] *Розенцвейт В.А., Козлов В.Г., Зиганшина Э.Ф., Борейко Н.П.* // Высокомолекул. соед., Сер. А. – 2008. – 50, № 10. – С. 1770 – 1776.

Поступила в редакцию 12.10.2012 г.