

Таблица 3. Параметры Фрейндлиха, K_f и $1/n$ коэффициента детерминации r^2 для адсорбции и десорбции гуминовых фракций.

Образец	Адсорбция			Десорбция		
	K_f (л/кг)	$1/n$	r^2	K_f (л/кг)	$1/n$	r^2
A	2,189 (0,003)	1,11 (0,06)	0,985	2,295 (0,053)	1,87 (0,25)	0,978
B	1,821 (0,157)	0,86 (0,03)	0,996	1,838 (0,044)	0,75 (0,03)	0,972
C	2,476 (0,003)	0,89 (0,01)	0,998	2,476 (0,003)	0,82 (0,14)	0,979
D	2,103 (0,007)	0,92 (0,01)	0,993	1,792 (0,040)	0,94 (0,03)	0,961

Это свидетельствует о том, что длинные алифатические цепи играют роль во взаимодействии пестицида с гумусовыми фракциями (табл.2). Если бы ионные связи были ответственны за удержание атразина при pH ($4 \pm 0,1$) порядок адсорбции должен был бы соответствовать содержанию карбоксильного углерода в гумусовых фракциях. Кислотные карбоксильные группы гумусовых материалов ответственны за образование водородных связей с атомами азота атразина и обычно считаются главными участниками адсорбции атразина на гумусовых веществах. Величина адсорбции атразина на различных гумусовых фракциях, следовала следующему ряду экстрагента: ацетон > NaOH > ДМСО > $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, (табл.3 и рис.1). Таким образом, это исключает гипотезу о том, что ионные связи между кислотными функциями гумуса и гербицидом могут быть единственными ответственными за наблюдаемое поглощение атразина этими ГВ. Определенное значение при адсорбции атразина придается и гидрофобным участкам гуминовых веществ. Существует механизм гидрофобной адсорбции атразина на гумусе, при котором конформационные равновесия ГВ нарушаются депротонированием карбоксильных групп, вследствие чего образуется большое количество гидрофобных участков на адсорбенте. Большее высвобождение атразина из фракции А и В связано с тем, что десорбирующий раствор CaCl_2 , легче проникает в менее однородную и более гидрофильную фракцию, экстрагированную NaOH, а также легче разры-

вает слабые связи, образующиеся между атразином, предположительно только на поверхности высокоароматических гуминовых агрегатов, извлеченных $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Гибкая конформационная структура ацетоновых и ДМСО-проб, обусловленная их высоким содержанием алифатических и белковых цепей, должно быть способствовала удержанию атразина во внутренних участках гуминовых агрегатов.

Закключение. Настоящее исследование показало, что различные экстрагирующие растворы, используемые для получения гуминовых материалов из почвы, способны избирательно извлекать различные гуминовые фракции с определенным химическим составом и молекулярной структурой. Эти гуминовые фракции проявляют разные адсорбционные способности по отношению к атразину. Наибольшую сорбционную активность демонстрируют материалы с высоким содержанием алифатического углерода. Взаимосвязь между величиной адсорбции атразина и гуминовыми молекулярными структурами, богатыми алифатическими группами, предполагает, что конформационное изменение гуминовых веществ может играть значительную роль в контроле за адсорбцией и десорбцией атразина в почвах. Менее гибкая конформация, придаваемая гуминовым веществам большим содержанием ароматических колец, может привести к адсорбции атразина, ограниченной только поверхностью гуминового молекулярного агрегата, тем самым усиливая способность гербицида десорбироваться в воде.

Литература:

1. Andreux, F. Humus in world soils. In A. Piccolo (ed.) Humic substances in terrestrial ecosystems. Elsevier, Amsterdam.- 1996.- P.45-100.
2. L. Martin-Neto, D.G. Traghetta, C.M.Vaz, S.Crestana, G.Sposito. On the interaction mechanisms of atrazine and hydroatrazine with humic substances// Journal of Environmental Quality.- 2001.-30(2).- P.520-525.
3. Carlo Bravo, Maria De Nobili, Alberto Gambi, Ladislau Martin-Neto, Otaciro R Nascimento, Rosanna Toniolo. Kinetics of electron transfer reactions by humic substances: Implications for their biogeochemical roles and determination of their electron donating capacity// Chemosphere. -2021.- 286 (Pt.2). 131755.
4. Carlo Bravo, Rosanna Toniolo, Elisa Pellegrini, Christian Millo, Stefano Covell, Marco Contin, Ladislau Martin-Neto, Maria de Nobili. Electron donating properties of humic acids in saltmarsh soils reflect soil geochemical characteristics // Geoderma.-2022.-Vol.419(4139).-P.115872.
5. Piccolo, A., G. Celano, and C. De Simone. Interactions of atrazine with humic substances of different origins and their hydrolysed products //Sci. Total Environ.- 1996.- Vol.117/118.-P.403-412.
6. Sposito, G., L. Martin Neto, and A Yang. . Atrazine complexation by soil humic acids// J. Environ. Qual. -1996.-T.25(6).-P.1203-1209.
7. Ш.Ж. Жоробекова, Р.П. Королева. Методы анализа гуминовых веществ. –Б.: Илим, 2011. -160 с.
8. Методика измерений массовой концентрации пестицидов в питьевой воде, воде подземных и поверхностных источников водоснабжения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МП УБК 1,31 - 2013. 18 с.
9. Piccolo, A, and P. Conte. Advances in nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopies of soil organic particles. In P.M. Huang et al. (ed.) Structure and surface reactions of soil particles. Wiley, New York. -1998.- P.184 -250.
10. Preston, C.M., and M. Schnitzer. Effects of chemical modifications and extractants on the Carbon-¹³ NMR spectra of humic materials// Soil Sci. Soc. Am. J. -1984.-V. 48.-P.305-311.

ХИМИЯ

УДК:547.992:631.4(575.2)(4)

Худайбергенова Эльнура Мерлисовна

канд. хим. наук, стар. научн. сотр.

лаборатории «Химии угля и природных полимеров»

Худайбергенова Эльнура Мерлисовна

хим. илим. канд., «Көмүр жана табигый полимерлер химиясы»

лабораториясынын улук илимий кызматкери

Khudaibergenova Elnura Merlisovna

PhD in chemistry, Senior researcher

Laboratory of «Chemistry of coal and natural polymers»

Прохоренко Виктор Александрович

докт. биол. наук, глав. науч. сотр. лаборатории

«Химии угля и природных полимеров»

Прохоренко Виктор Александрович

биол. илим. докт., «Көмүр жана табигый полимерлер химиясы» лабораториясынын башкы

илимий кызматкери

Prokhorenko Viktor Alexandrovich

D. of Biolog. Sciences, chief researcher Laboratory of

«Chemistry of coal and natural polymers»

Ли Сергей Павлович

док. хим. наук, стар. науч. сотр. лаборатории

«Химии угля и природных полимеров»

Ли Сергей Павлович

хим. илим. докт., «Көмүр жана табигый полимерлер химиясы» лабораториясынын улук или-

мий кызматкери

Lee Sergey Pavlovich

D. of Chem. Sciences, senior researcher,

Laboratory of «Chemistry of coal and natural polymers»

Рысмагамбетов Юрий Сабиргалиевич

науч. сотр. лаборатории «Химии угля и природных полимеров»

Рысмагамбетов Юрий Сабиргалиевич

«Көмүр жана табигый полимерлер химиясы» лабораториясынын кызматкери

Rysmagambetov Yuri Sabirgalievich

researcher, Laboratory of «Chemistry of coal and natural polymers»

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТРАЗИНА С ГУМИНОВЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ, ВЫДЕЛЕННЫМИ ИЗ ПОЧВЫ С ПОМОЩЬЮ РАЗЛИЧНЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ**АТРАЗИНДИН ТОПУРАКТАН АР КАНДАЙ ЭКСТРАГЕНТТЕР МЕНЕН БӨЛҮНҮП ЧЫККАН ГУМИНДИК ЗАТТАР МЕНЕН ӨЗ АРА АРАКЕТИ****TERACTION OF ATRAZINE WITH HUMIC SUBSTANCES ISOLATED FROM SOIL WITH THE HELP OF VARIOUS EXTRACTING AGENTS**

Институт химии и фито технологий Национальной академии наук Кыргызской Республики

Аннотация. Фракции гуминовых веществ (ГВ) торфянистой почвы, полученные экстракцией под воздействием ряда растворителей, показали различия по содержанию алифатического и арома-

титического углерода. Изучены изотермы сорбции атразина на полученных фракциях гуминовых веществ. Влияние экстрагента на сорбционную ёмкость ГВ изменяется в следующем ряду: ацетон > NaOH > ДМСО > $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, а для десорбции наблюдается обратный порядок. Установлено, что одним из параметров, влияющих на сорбцию атразина на почве является содержание алифатического углерода в составе ГВ. Гидрофильные взаимодействия и конформационная гибкость в алифатических фрагментах структуры контролируют сорбцию атразина в объёмах самоассоциированных агрегатов ГВ. Напротив, конформационная жесткость, обусловленная большим содержанием ароматических частей в структуре ГВ, вероятно, способствует только поверхностной сорбции.

Ключевые слова: атразин, гуминовые вещества, экстрагенты, механизмы взаимодействия, молекулярная структура.

Аннотация. Бир катар эриткичтердин астында экстракциялоо жолу менен алынган торф топурактын гуминдик зат фракциялары молекулалык түзүлүш боюнча айырмачылыктарды көрсөттү. Алынган гуминдик заттардын фракциясы боюнча атразиндин сорбциялык изотермалары изилденген. Сорбциянын көлөмү экстрагентке жараша төмөнкү тартипте өзгөрөрү аныкталды: ацетон > NaOH > ДМСО > $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, ал эми десорбцияда тескери тартип байкалат. Атразиндин сорбциясын жөнгө салуучу параметрлердин бири топурактын гуминдик заттардын курамындагы алифаттык көмүртек экендиги көрсөтүлгөн. Гуминдик заттардын алифаттык бөлүктөрүндөгү гидрофилдик өз ара аракеттенүү жана конформациялык ийкемдүүлүк өз алдынча ассоциацияланган агрегаттарынын көлөмдөрүндө атразиндин сорбциясын көзөмөлдөйт. Тескерисинче, гуминдик заттардын структурасында ароматтык бөлүктөрдүн көп болушу менен шартталган конформациялык катуулугу, кыязы, беттик сорбцияны гана шарттайт.

Негизги сөздөр: атразин, гуминдик заттар, экстрагенттер, өз ара аракеттенүү механизмдери, молекулалык түзүлүш.

Annotation. The fractions of humic substances (HS) of peat soil obtained by extraction by different solvents. They are characterized by differences in the amounts of aliphatic and aromatic carbons of the structures. The isotherms of atrazine sorption on the obtained fractions of HS were studied. It was found that the sorption value, depending on the nature of extractant, changed in the following order: acetone > NaOH > DMSO > $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, and the reverse order is observed for desorption. The results of the study indicated that content of aliphatic carbon in the molecular structure of HS is a controlling parameter for sorption. Hydrophilic interactions and conformational flexibility of the aliphatic parts of humic substances control the sorption of atrazine in the volume of self-associated aggregates of humic substances. In contrast, conformational rigidity, caused by the high content of aromatic parts in the structure of humic substances, probably contributes only to surface sorption.

Key words: atrazine, humic substances, extractants, interaction mechanisms, molecular structure.

Введение. Атразин, один из наиболее широко используемых гербицидов. Загрязнение им подземных вод могут представлять серьезную угрозу для здоровья человека из-за потенциальных канцерогенных эффектов s-триазинов [1]. Особую роль в процессах связывания гербицидов с почвой играют гумусовые вещества, однако механизмы этих процессов остаются недостаточно изученными. Сорбционная способность гуминовых веществ к атразину часто связывают с протонным переносом и водородными связями [2,3]. Механизм взаимодействий между атразином и гуминовыми кислотами, связанный с передачей заряда был предложен и другими исследователями [4]. Пикколо с со-

трудниками [5], выявили в процессах связывания ГВ с атразином сочетание электронного взаимодействия и конформационного эффекта, связанного с различиями в стереохимической структуре различных гуминовых материалов. Определяющая роль специфической молекулярной структуры гуминовых кислот в процессах взаимодействий с атразином была подтверждена результатами экспериментов, проведенных Спозито с сотрудниками [6].

Однако, однозначная и адекватная оценка сложных химических процессов взаимодействия атразина с ГВ невозможна из-за сложности молекулярной структуры последних. В связи с этим, целесообразно изучать процессы

связывания атразина с отдельными компонентами гумуса почвы. С помощью экстрагентов могут быть получены фракции гуминовых веществ с различным химическим составом, связывающие атразин через различные соответствующие механизмы. В настоящей работе с использованием водных растворов NaOH, пирофосфата натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, водных смесей соответственно ацетона и диметилсульфоксида были выделены четыре фракции ГВ из торфянистой почвы. Экстракция гидроксида и пирофосфата натрия (NaOH и $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) основана на механизмах электростатического отталкивания и механизме обмена лигандами, соответственно. Дипольные апротонные растворители, такие как диметилсульфоксид (ДМСО) и ацетон, в водных кислых растворах, могут оказывать более мягкий механизм экстракции, основанный на нарушении межмолекулярных водородных связей.

Целью данного исследования было специфическое извлечение ГВ из почвы различными экстрагентами, оценка их молекулярной структуры, процессов связывания их с атразином.

Материалы и методы. Исследованию подвергалась торфянистая почва Кыргызская Республика. Образцы почвы были взяты с поверхностного слоя (0-20 см), высушены на воздухе и просеяны через сито с отверстиями 2 мм перед экстракцией.

Извлечение гуминовых веществ из почвы. ГВ были экстрагированы с использованием следующих четырёх растворов: (Раствор А) 0,5 М NaOH в атмосфере N_2 ; (Раствор В) 0,1 М $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ при pH 7; (Раствор С) ацетон - HCl 0,6 М (8:2, v/v) и (Раствор D) диметилсульфоксид (ДМСО)-HCl 0,6 М (8:2, v/v). 50 г почвы сначала промывали 0,1 М HCl для разрушения свободных карбонатов и удаления щелочноземельных металлов, а затем промывали дистиллированной водой до удаления ионов хлора. Обработанные кислотой образцы помещали в центрифужные бутылки с резиновыми пробками, добавляли экстрагент (1:5 почва/экстрагент) и смесь встряхивали в течение 12 часов. Оставшийся осадок извлекали с использованием того же экстрагента до тех пор, пока экстракты не становились бесцветными. Для растворов NaOH и $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (А и В, соответственно), после фильтрации экстракты быстро приводили к pH 1 с помощью концентрированной HCl. Фракции объединялись, и гуминовые кислоты оставляли оседать в течение 24 часов

при комнатной температуре. Суспензии центрифугировались (6000 об/мин), и осаждённые гуминовые кислоты промывались трижды 0,1 М HCl. Когда использовались растворы ацетона и ДМСО (С и D, соответственно), экстракты каждого растворителя объединялись, затем подвергались ротоиспарению и длительному диализу против воды для полного удаления растворителя. Все гуминовые образцы затем очищались встряхиванием в полиэтиленовой бутылке в атмосфере N_2 в течение 36 часов с раствором 0,5% HCl-HF, диализировались (диализные трубки Spectrapore 3) против воды до удаления хлора. Лиофилизация, и сушка осуществлялись в вакуумном эксикаторе.

Элементный состав определяли, пользуясь методами, описанными в работе [7]. **^{13}C ЯМР спектры.** Спектры в жидкой фазе записывались на спектрометре Bruker AM400 на частоте 100,6 МГц. Для получения количественных спектров использовались следующие условия: импульс 45° , время приобретения 0,1 с и задержка релаксации 1,9 с. Количество сканов варьировалось от 80 000 до 100 000. Химический сдвиг выражен в ppm относительно внешнего натриевого 3-метилсилилпропионата (TSP) на 0 ppm. Спектры были разделены на с области. Области измерялись автоматическим интегратором NMR-аппарата. **Концентрацию атразина** в растворах определяли методом ВЭЖХ по прописи, приведенной в работе [8].

Эксперименты по сорбции и десорбции с гуминовыми экстрактами.

Гуминовые образцы (50 мг) встряхивали с 5 мл растворов атразина (0,1; 0,5; 2,5 мг/л, в 0,01 М растворе CaCl_2) в течение 16 ч в ротационном встряхивателе. Время встряхивания 16 ч было предварительно определено как достаточное для достижения термодинамического равновесия сорбции. pH растворов атразина с CaCl_2 составлял $4 \pm 0,1$ и не изменялся после внесения ГВ. По окончании времени встряхивания смесь центрифугировали при 6000 об/мин, 4 мл супернатанта были отделены и в нем измерена концентрация атразина. Рассчитывалась разница между начальными и равновесными концентрациями и эти значения использовались для расчета изотерм сорбции. В последующем была проведена десорбция атразина из тех же образцов при тех же условиях. Изотермы десорбции и их соответствующие параметры рассчитывались с использованием экспериментальных данных.

Результаты и их обсуждение. Характеристики гумусовых веществ. В результате экстракции из почвы указанными растворами получены гумусовые материалы, характеризующиеся различными свойствами. Элементный анализ показал, что экстракт, полученный с помощью NaOH из почвы, имел наибольшее содержание углерода. Меньшим содержанием характеризовались экстракты, полученные с использованием ацетона, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и ДМСО. Различия между гумусовыми веществами хорошо

иллюстрируются соотношениями C/H и C/N, которые были более высокими у экстрактов, полученных с использованием NaOH и ацетона, по сравнению с материалами, экстрагированными растворами $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и ДМСО (табл.1). Спектры ядерного магнитного резонанса (рис.1), а также относительные количественные данные (табл.2) явно показывают различия в молекулярной структуре между гуминовыми фракциями. При экстракции раствором NaOH выделяется наиболее гетерогенный образец, включающий разные группы органических молекул.

Таблица 1. Характеристика гуминовых веществ

Образец	Элементный состав органической массы								Атомные соотношения			
	Массовые проценты				Атомные проценты							
	C	H	N	O	C	H	N	O	C/H	H/C	O/C	C/N
A	62,5	3,3	1,8	32,4	48,9	31,0	1,2	18,8	1,58	0,63	0,38	40,75
B	51,4	4,2	4,6	39,8	39,9	38,5	2,7	24,4	1,04	0,96	0,61	14,28
C	52,8	5,1	3,9	38,2	37,7	32,5	1,7	18,1	1,16	0,86	0,48	22,7
D	53,5	4,4	4,0	38,1	38,9	38,1	2,4	20,7	1,03	0,97	0,53	15,87

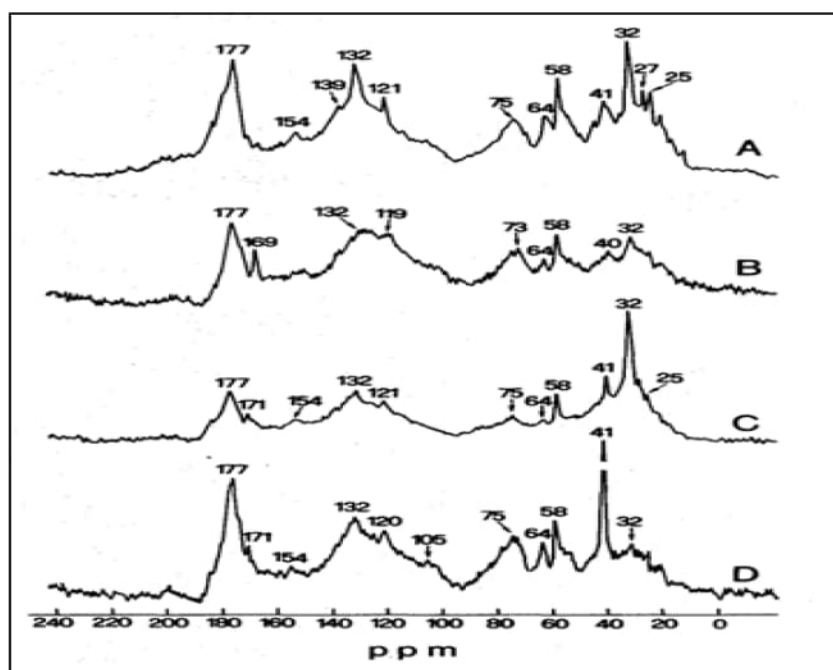


Рис.1. Спектры ЯМР ^{13}C гуминовых фракций, экстрагированных различными растворами (A=NaOH; B= $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; C=ацетон; D=ДМСО) из почвы.

Фракция, экстрагированная с помощью $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, относительно бедна алифатическим углеродом (15 % алифатического С), но богата ароматическим и карбоксильным углеродом. Материал, полученный с использованием

ДМСО, характеризуется кислотной природой (177 ppm), но относительно богат углеводным и пептидным углеродом в диапазоне от 48 до 105 ppm, а интенсивный сигнал на 41 ppm, приписывается алифатическим аминам [9].

Таблица 2. Распределение интенсивности сигнала в различных областях ^{13}C ЯМР спектра гуминовых фракций и относительные количественные данные по содержанию отдельных структурных фрагментов в них.

Образец	0-48 ppm (алифат С)	48-105 ppm (алкил и аминокислотный С)	105-145 ppm (ароматический С)	145-165 ppm (фенольный С)	165-190 ppm (карбоксильный С)
A	25,1	24,8	27,4	9,4	16,6
B	14,8	23,6	38,7	8,5	14,4
C	25,3	16,8	30,6	9,9	17,3
D	12,1	24,4	32,4	10,4	20,7

Ацетоновый раствор, по-видимому, обладает наибольшей способностью растворять гидрофобные компоненты органического вещества почвы. Доля углерода в диапазоне от 0 до 47 ppm в ацетон-растворимой фракции (табл.2) превышала 25%. Фракции, извлечённые NaOH в этом исследовании, особенно богаты алифатическим углеродом. Спектры ЯМР показали увеличение содержания ароматического и кислотного углерода в гумусовых фракциях, экстрагированных раствором $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, т.е. такая фракция в основном состоит из высококислотных фенольных и бензолкарбоновых кислот растительного и микробного происхождения [10]. Высокое содержание белковых компонентов подтверждает предыдущие оценки протеолитической способности такого диполярного апротонного растворителя ДМСО.

Изотермы адсорбции и десорбции. Равновесные изотермы адсорбции и десорбции атразина на гуминовых образцах указывают на существенные различия между их сорбционными характеристиками. По величине сорбционной ёмкости ГВ, использованные экстрагенты располагаются в следующем ряду: ацетон > NaOH > ДМСО > $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Интенсивность десорбции

атразина из ацетон-растворимого материала оставалась примерно одинаковой при всех равновесных концентрациях, для других гуминовых фракций она увеличивалась с ростом равновесной концентрации и была наибольшей для гумуса, экстрагируемого с помощью NaOH.

Данные по адсорбции в диапазоне изучаемых концентраций были аппроксимированы уравнением Фрейндлиха: $C_s = K_f C_w^{1/n}$, где C_s — количество адсорбированного атразина (мг на кг адсорбента), C_w — концентрация в растворе при равновесии (мг/л), а K_f и $1/n$ — константы, характеризующие, соответственно, адсорбционную ёмкость и степень нелинейности изотермы. В случае десорбции C_w обозначает количество десорбированного вещества при равновесии (мг/л), а C_s — количество атразина, оставшегося на адсорбенте после двух последовательных стадий десорбции (г на кг общего использованного атразина).

Результаты, рассчитанные по уравнению Фрейндлиха (табл.3), показывают, что адсорбция атразина на ГВ зависит от природы экстрагента в следующем порядке: ацетон > NaOH $\geq$ ДМСО > $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Этот порядок совпадает с порядком содержания алифатического углерода в гумусовых фракциях.