

Л. И. Муртазина, И. С. Рыжкина, О. А. Мишина,
Ю. В. Киселева, Т. П. Павлова, С. В. Фридланд

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАСТВОРОВ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА БИООЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Ключевые слова: самоорганизация, физико-химические свойства, растворы, салициловая кислота, химическое потребление кислорода, защита окружающей среды.

Изучены процессы самоорганизации и физико-химические свойства растворов салициловой кислоты в области концентраций 10^{-20} - 10^{-2} моль/л, установлена взаимосвязь между концентрационными зависимостями физико-химических свойств растворов, параметров наноассоциатов и скоростью процесса очистки сточной воды.

Keywords: self-organization, physicochemical properties, salicylic acid, chemical oxygen demand, environmental protection.

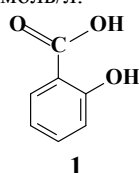
The processes of self-organization and the physicochemical properties of solutions of salicylic acid in the concentrations range of 10^{-20} - 10^{-2} M were studied. The correlation between the concentration dependences of physicochemical properties of solutions, nanoassociates parameters and the speed of wastewater treatment were installed.

Введение

Ранее с помощью комплекса физико-химических методов и последующего анализа результатов физико-химических и биологических экспериментов показано [1-7], что физико-химические свойства и биологическая активность растворов в низкой области концентраций взаимосвязаны и обусловлены образованием и перестройкой наноструктур, т.е. самоорганизацией растворов. Одной из биосистем, на которой было проверено влияние образования и перестройки наноассоциатов, был активный ил, используемый для очистки сточных вод [4, 8].

Стимулирование микробиоценоза активного ила биорегуляторами является высокоэффективным, перспективным и доступным способом очистки сточных вод, так как сводит к минимуму воздействие биорегулятора на очищенную воду и осуществляется при относительно минимальных затратах энергии [8]. Было показано, что наиболее вероятной причиной, обуславливающей перемену знака биоэффекта (ухудшение или интенсификация процесса очистки сточной воды) в различных интервалах концентраций растворов N,N-дифенилгуанидиновой соли дигидроксиметилфосфиновой кислоты, является расхождения в природе наноструктур, образующихся в области обычных и низких концентраций [4].

В настоящей работе с целью расширения круга биорегуляторов активности микроорганизмов, используемых в низкой области концентраций, изучены самоорганизация, физико-химические свойства, окислительная способность (химическое потребление кислорода, ХПК) водных растворов широко известного биологически активного вещества (БАВ) - салициловой кислоты (**1**) в широкой области концентраций 10^{-20} - 10^{-2} моль/л.



Салициловая кислота **1** – фенольное соединение со свойствами фитогормона, регулятор различных процессов в растениях, радиопротектор [9, 10]. Салициловая кислота известна как сигнальная молекула, участвующая в формировании системной устойчивости растений [10]. Показано, что растворы **1** в интервале 10^{-20} - 10^{-2} моль/л оказывают существенное влияние на рост и развитие растений, таких как горох и кукуруза. Водный раствор **1** в концентрации 10^{-4} , 10^{-16} моль/л способен ингибировать прорастание семян гороха, а в концентрациях 10^{-6} , 10^{-14} моль/л - стимулировать [9]. Известно, что под действием **1** в клетке возрастает содержание активных форм кислорода [11].

Экспериментальная часть

Соединение **1** коммерческий препарат фирмы Acros (99%). Самоорганизацию растворов исследовали методами динамического светорассеяния и электрофореза (ДЦР, анализатор Zetasizer Nano ZS, “Malvern Instruments”), физико-химические свойства растворов изучали методом кондуктометрии (inoLab Cond Levell) и pH-метрии (inoLab pH) аналогично [1, 2]. Процедура подготовки образцов для изучения размеров и ζ-потенциала обеспечивала необходимое “обеспыление” растворов (использование одноразовых пипеток, кювет с крышками или погружными электродами, входящими в комплект прибора, одноразовых фильтров 0.45 мкм, HN- “Millex”). Все измерения проводили после выдерживания растворов в течение 18 ч в условиях термостатирования при $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Растворы готовили методом последовательных серийных разбавлений. Перемешивание растворов осуществляли с помощью минишейкера IKA lab dancer. Относительные ошибки измерения χ (мкСм/см) растворов **1** не превышали 0.5%, ошибки измерения характеристик наноассоциатов – эффективного гидродинамического диаметра (D, нм) кинетически подвижных частиц в максимуме кривой распределения -15%.

Влияние водных растворов **1** на аэробную очистку сточных вод (СВ) регистрировалось по пока-

зателю ХПК. ХПК отражает количество кислорода, необходимое для полного окисления содержащихся в воде органических и неорганических веществ [12]. Значения ХПК связаны прямо пропорциональной зависимостью с загрязнением сточной воды. После определения исходного показателя ХПК все колбы (контрольные и с добавкой раствора **1**) устанавливали на качалку с целью лучшего поступления кислорода воздуха в исследуемый раствор. Значения ХПК параллельно определяли через каждый час в течение 5 ч как в контрольных образцах, содержащих только сточную воду и активный ил, так и в образцах с добавлением растворов **1**. Все значения ХПК были переведены в относительные единицы, полученные нормированием значений ХПК в эксперименте относительно значения ХПК в контроле. При изучении скорости очистки сточных вод было показано, что наиболее информативными и значимыми являются показатели ХПК к 4-ому часу исследования, так как именно в этом временном интервале наблюдались наибольшие изменения значений ХПК относительно контроля, поэтому для анализа концентрационной зависимости ХПК использовали значения, полученные к 4-ому часу. Относительные ошибки измерения ХПК не превышали 10 %.

Результаты и их обсуждение

Изучение физико-химических свойств водных растворов **1** в широкой области концентраций $1 \cdot 10^{-20}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л показало, что зависимость удельной электропроводности (χ) от концентрации носит нелинейный характер (рис.1).

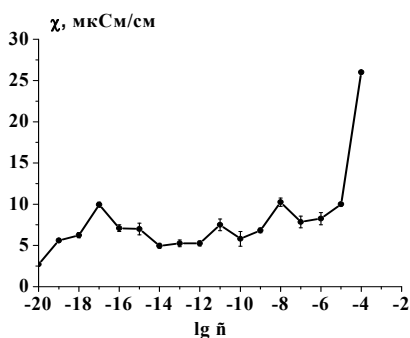


Рис. 1 - Зависимость удельной электропроводности водных растворов **1 от концентрации**

Значения χ изменяются от 2,5 до 746 мкСм/см. В интервале концентраций $1 \cdot 10^{-2}$ - $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л удельная электропроводность падает от 746 до 7,85 мкСм/см. После $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л значения χ растворов меняются меньше и нелинейно от 2,5 до 10,25 мкСм/см. При концентрациях $1 \cdot 10^{-8}$, $1 \cdot 10^{-11}$, $1 \cdot 10^{-17}$ моль/л зафиксированы экстремальные значения удельной электропроводности.

Как было показано [1-7], нелинейный характер зависимости удельной электропроводности водных растворов низких концентраций свидетельствует об образовании и перестройке наноассоциатов. Таким образом, ниже концентрации $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л в водных растворах **1** образуются наноассоциаты. Для подтверждения образования наноструктур водные

растворы **1** были изучены методом ДСР.

Изучение самоорганизации водных растворов **1** методом ДСР в широкой области концентраций показало, что распределение частиц по размерам во всем изученном интервале концентраций носит бимодальный характер. Например, при концентрации $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л в растворе фиксируются частицы 1,2 нм (25%) и 157 нм (75%). Вероятно, частицы размером 1,2 нм представляют собой гидратированные ассоциаты **1** [13], а частицы 157 нм - супрамолекулярные домены, образующиеся, как показано [14-16], в растворах некоторых органических кислот.

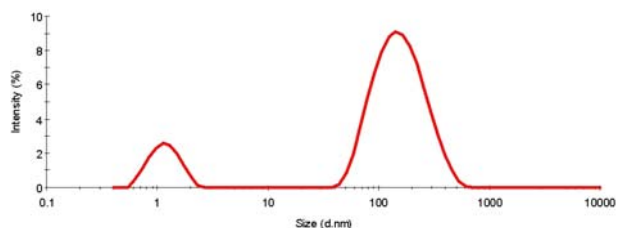


Рис. 2 - Распределение частиц по размерам в водном растворе **1 при концентрации 10^{-7} моль/л, 25°C**

В области концентраций $1 \cdot 10^{-12}$ - $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л в растворе **1** фиксируется незначительное количество частиц размером ~ 1 нм (15 %), а доминируют частицы сотен нанометров (85 %). На рисунке 2, в качестве примера, представлено распределение частиц по размерам в водном растворе **1** при концентрации $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Частицы размером сотни нанометров представляют собой наноассоциаты, инициированные молекулами вещества и состоящие преимущественно из квазикристаллических структур воды, показанных и охарактеризованных в [1-7]. После концентрации 10^{-12} моль/л достоверно обнаружить наноассоциаты методом динамического светорассеяния в водном растворе **1** не удалось.

В отличие от растворов ранее изученного регулятора активности микроорганизмов - гуанибифоса [4], определить ζ -потенциал частиц методом электрофореза в водных растворах **1** в широкой области концентраций достоверно не удалось.

Сравнение данных кондуктометрии и ДСР свидетельствует о влиянии природы частиц, образующихся в растворе, на характер изменения удельной электропроводности растворов **1** в области концентраций $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л связано с уменьшением содержания гидратированных ассоциатов **1**, аналогично тому, как показано [4]. Начиная с концентрации $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л и ниже, нелинейный характер зависимости удельной электропроводности обусловлен образованием и перестройкой наноассоциатов.

При исследовании растворов **1** в качестве добавки, влияющей на процесс очистки сточных вод, было показано, что воздействие этих растворов на процесс носит нелинейный характер. Подобное поведение было показано при воздействии растворов **1** на сельскохозяйственные культуры [9]. Вид

концентрационной зависимости ХПК (рис. 3) в интервале $1 \cdot 10^{-17}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л типичен для горметической зависимости доза–эффект. Такие зависимости характеризуются тем, что при переходе из области высоких или обычных концентраций в область низких или сверхнизких знак биоэффекта меняется на противоположный по сравнению с контролем.

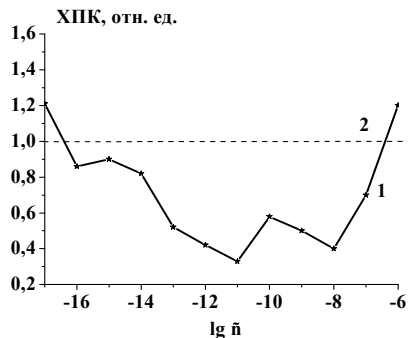


Рис. 3 - Зависимость ХПК сточной воды в присутствии 1 к 4 часу исследования от концентрации, значение ХПК в контрольном образце (2)

Изучение концентрационной зависимости изменения ХПК сточной воды с добавлением растворов 1 показало, что во всей изученной области концентраций растворы 1 оказывают влияние на процесс очистки сточной воды. Добавка растворов 1 в концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л ухудшает процесс очистки сточной воды; в интервале $1 \cdot 10^{-14}$ - $1 \cdot 10^{-16}$ моль/л слабо, но положительно влияет на процесс, а в области $1 \cdot 10^{-13}$ - $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л интенсифицирует его (рис. 3). Максимальная интенсификация скорости очистки сточной воды во всем изученном временном интервале наблюдается при $1 \cdot 10^{-11}$, $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Ниже концентрации $3 \cdot 10^{-7}$ моль/л происходит перемена знака биоэффекта, ингибирование процесса очистки сточной воды сменяется интенсификацией.

Чтобы понять природу этого процесса следует совместно проанализировать концентрационные зависимости физико-химических свойств и биоэффектов растворов 1. Сопоставление концентрационных зависимостей ХПК и удельной электропроводности (χ) растворов (рис. 4) показало, что существенные изменения значений, начиная с $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л и ниже, происходят в одних и тех же областях концентраций. Экстремумы на концентрационной зависимости удельной электропроводности сопровождаются экстремумами на зависимости ХПК. Максимальные значения удельной электропроводности $1 \cdot 10^{-11}$, $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л сопровождаются интенсификацией очистки сточной воды. Минимальные значения удельной электропроводности $1 \cdot 10^{-13}$, $1 \cdot 10^{-10}$ моль/л соответствуют ухудшению очистки. В области $1 \cdot 10^{-17}$ - $1 \cdot 10^{-12}$ моль/л концентрационные зависимости изменяются симбатно.

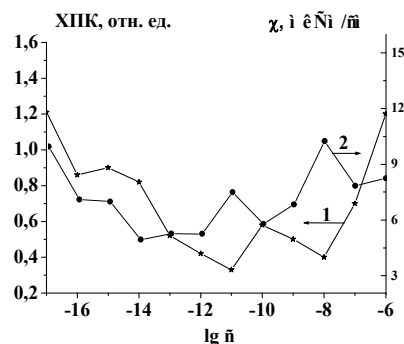


Рис. 4 - Зависимости ХПК (1) сточной воды в присутствии 1 к 4 часу исследования и удельной электропроводности (2) водных растворов 1 от концентрации

В работе [4] было сделано предположение, что в основе механизма гормезиса лежит различный способ самоорганизации растворов в разных концентрационных областях гуанибифоса. Появление зоны наибольшего отклика биосистемы в интервале $1 \cdot 10^{-10}$ - $1 \cdot 10^{-11}$ моль/л связано с образованием в растворе наиболее структурированных наноассоциатов с экстремальными значениями размера и ζ -потенциала [4]. Вероятнее всего причиной, обуславливающей интенсификацию процесса очистки сточной воды при добавлении растворов 1 в области концентраций $1 \cdot 10^{-16}$ - $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л, является образование и перестройка наноассоциатов.

Таким образом, методами кондуктометрии и динамического светорассеяния изучены физико-химические свойства и самоорганизация водных растворов салициловой кислоты в широкой области концентраций $1 \cdot 10^{-20}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Показано, что нелинейный характер зависимости удельной электропроводности водных растворов низких концентраций связан с образованием и перестройкой наноассоциатов. Выявлена взаимосвязь между концентрационными зависимостями ХПК и физико-химическими свойствами растворов 1 в области низких концентраций: экстремальные значения ХПК и характеристик раствора обнаруживаются в одинаковых интервалах концентраций. Показано, что водные растворы 1 интенсифицируют процесс очистки сточной воды в низких концентрациях $1 \cdot 10^{-16}$ - $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Наиболее перспективными для очистки сточной воды во всем изученном временном интервале являются концентрации $1 \cdot 10^{-11}$ и $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Увеличение эффективности процесса очистки происходит на 70% относительно контроля.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 12-03-31304) и Президиума РАН (программа № 5).

Литература

1. И.С. Рыжкина, Л.И. Муртазина, Ю.В. Киселева, А.И. Коновалов, Доклады АН, 428, 4, 487–491 (2009).
2. И.С. Рыжкина, Л.И. Муртазина, Ю.В. Киселева, А.И. Коновалов, Доклады АН, 428, 5, 628–632 (2009).

3. И.С. Рыжкина, Л.И. Муртазина, Е. Д. Шерман, Ю.Н. Валитова, Е.А. Катаев, А.И. Коновалов, *Доклады АН*, 433, 5, 647-651 (2010).
4. И.С. Рыжкина, Л.И. Муртазина, Е. Д. Шерман, М.Е. Пантюкова, Э.М. Масагутова, Т.П. Павлова, С.В. Фридланд, А.И. Коновалов, *Доклады АН*, 438, 2, С. 207–211 (2011).
5. И. С. Рыжкина, Ю. В. Киселева, Л. И. Муртазина, Н. П. Пальмина, В. В. Белов, Е. Л. Мальцева, Е. Д. Шерман, А. П. Тимошева, А. И. Коновалов, *Доклады АН*, 438, 5, 635–639 (2011).
6. И.С. Рыжкина, Л.И. Муртазина, А.И. Коновалов, *Доклады АН*, 440, 6, 778-781 (2011).
7. И.С. Рыжкина, Ю.В. Киселева, Л.И. Муртазина, А.И. Коновалов, *Доклады АН*, 446, 3, 303–307 (2012).
8. Т.П.Павлова, Э.М. Масагутова, М.Е. Пантюкова, С.В.Фридланд, *Вестник Казан. Технол. ун-та*, 7, 40-43.
9. А.А. Спицын, О.И. Пыхалов, *II Международный симпозиум «Сигнальные системы клеток растений: роль в адаптации и иммунитете»* (Казань, 27–30 июня, 2006), Тезисы докладов, Издат. центр КГУ им. В.И. Ульянова-Ленина, Казань, 2006. С. 209–210.
10. Р.С. Поплавская, *II Международный симпозиум «Сигнальные системы клеток растений: роль в адаптации и иммунитете»* (Казань, 27–30 июня, 2006), Тезисы докладов, Издат. центр КГУ им. В.И. Ульянова-Ленина, Казань, 2006. С. 104-105.
11. С.А. Дмитриева, А.А. Пономарева, Ф. В. Минибаева, Л.Х. Гордон, Д.Ф. Рахматуллина, *II Международный симпозиум «Сигнальные системы клеток растений: роль в адаптации и иммунитете»* (Казань, 27–30 июня, 2006), Тезисы докладов, Издат. центр КГУ им. В.И. Ульянова-Ленина, Казань, 2006. С. 170-171.
12. Ю. Ю.Лурье, *Аналитическая химия промышленных сточных вод*, Химия, Москва, 1984. 448с.
13. Д. Бартон и У.Д. Оллис. *Общая органическая химия. Т. 4. Карбоновые кислоты и их производные. Соединения фосфора.* – пер. с англ. /Под ред. Н. К. Кочеткова, Н.Э. Нифантьева, М.А. Членова. Химия, Москва, 1983. 729с.
14. M. Sedlak, *J. Phys.Chem. B*, 110, 4329-4338 (2006).
15. M. Sedlak, *J. Phys.Chem.B*, 110, 4339-4345 (2006).
16. M. Sedlak, *J. Phys.Chem.B*, 110, 13976-13984 (2006).

© **Л. И. Муртазина** – канд. хим. наук, мл. науч. сотр. лаб. физико-химии супрамолекулярных систем ИОФХ им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН, myrlea@mail.ru; **И. С. Рыжкина** – д-р хим. наук, вед. науч. сотр. той же лаборатории, ryzhkina@iopc.ru; **О. А. Мишина** – асп. той же лаборатории; **Ю. В. Киселева** – мл. науч. сотр. той же лаборатории; **Т. П. Павлова** – канд. техн. наук, доц. каф. инженерной экологии КНИТУ, ptp1@yandex.ru; **С. В. Фридланд** – д-р хим. наук. проф. той же кафедры, fridland@kstu.ru.