

## ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ СМЕСИ КСЕНОБИОТИКОВ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (II)<sup>1</sup>

**М.Н. Устинова,  
О.Е. Лебедева**

*Белгородский государственный  
национальный  
исследовательский  
университет, Россия, 309015,  
г. Белгород, ул. Победы, 85*

*E-mail: ustinova@bsu.edu.ru*

Изучена окислительная деструкция 1-фенил-2,3-диметил-4-метиламинопиразолон-5-N-метансульфоната натрия в смеси с 4-нитрофенолом под воздействием реактива Фентона. Зафиксировано неаддитивное поведение компонентов смеси (прототирующий эффект 4-нитрофенола).

Ключевые слова: окислительная деструкция, реактив Фентона, 4-нитрофенол, прототирующий эффект.

### Введение

Загрязнение окружающей среды отходами химической промышленности приводит к тому, что устойчивые химические вещества накапливаются в объектах окружающей среды и становятся активными участниками экосистем, постепенно разрушая их компоненты своей высокой токсичностью. Кроме того, природные объекты одновременно содержат ряд загрязнителей [1, 2], что снижает скорость и глубину самоочищения экосистем путем биодegradации поллютантов. Альтернативой биодegradации является химическая деструкция, которая особенно эффективно протекает в системах, содержащих высокоактивные радикальные частицы.

Радикальный распад пероксида водорода под действием ионов железа происходит с образованием гидроксильного радикала, который является неселективным активным центром и обладает способностью одинаково успешно атаковать сложную молекулу по различным связям [3, 4]. Известно [5], что введение в систему Фентона помимо окисляемого субстрата дополнительного реагента влияет на эффективность процесса, причем возможно как ингибирование процесса антиоксидантами, так и усиление окислительной активности. В связи с этим изучение окисления потенциальных загрязнителей в смесях представляет значительный интерес.

### Экспериментальная часть

Во всех экспериментах изучали окисление субстратов реактивом Фентона (смесью пероксида водорода и соли двухвалентного железа) при температуре 23°C.

Для приготовления реактива Фентона применяли «медицинский» пероксид водорода, точное значение концентрации которого определяли методом окислительно-восстановительного титрования перманганатом калия в кислой среде. Источником ионов железа (II) служила соль Мора.

За изменением концентрации субстратов в ходе деструкции следили спектрофотометрическим методом. Аналитическая длина волны составляла для 4-нитрофенола 320 нм, для 1-фенил-2,3-диметил-4-метиламинопиразолон-5-N-метансульфоната натрия – 262 нм. Исходная концентрация субстрата во всех экспериментах составляла 0.25 ммоль/л. Соотношение окислительных реагентов также было постоянным и соответствовало  $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]=3:2:1$ .

### Результаты и обсуждение

Для детального изучения были взяты субстраты, представляющие различные классы распространенных загрязнителей окружающей среды. Так, 4-нитрофенол является известным пестицидом. Его окисление изучали в смеси с 1-фенил-2,3-диметил-4-метиламинопиразолон-5-N-метансульфонатом натрия – действующим веществом фармацевтического препарата анальгина.

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках НИР по государственному заданию, регистрационный № 3.853.2011.



При окислении в индивидуальных растворах 4-нитрофенол подвергается деструкции с большей скоростью, чем 1-фенил-2,3-диметил-4-метиламинопиразолон-5-N-метансульфонат натрия. При совместном присутствии субстратов в растворе можно было ожидать, что два окислительных процесса будут протекать параллельно, либо один из субстратов проявит свойства промотора/ингибитора по отношению к окислению второго субстрата.

Кинетические кривые окисления смеси 1-фенил-2,3-диметил-4-метиламинопиразолон-5-N-метансульфоната натрия с 4-нитрофенолом при эквимольном соотношении субстратов представлены на рис. 1. В табл. 1 приведены результаты окисления смесей различного состава.

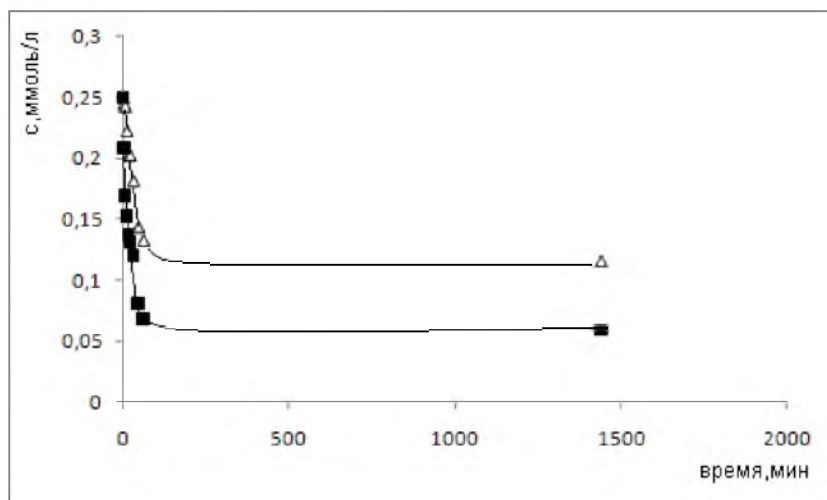


Рис. 1. Кинетические кривые окисления компонентов смеси 4-нитрофенола ( $\Delta$ ) с 1-фенил-2,3-диметил-4-метиламинопиразолон-5-N-метансульфонатом натрия ( $\blacksquare$ )

При сравнении скорости и эффективности окисления двух субстратов в их смеси можно видеть, что 4-нитрофенол в смеси в эквимольном соотношении с 1-фенил-2,3-диметил-4-метиламинопиразолон-5-N-метансульфонатом натрия по-прежнему имеет более высокую степень деструкции, чем этот второй субстрат. Более того, 4-нитрофенол легче окисляется при любых изученных соотношениях субстратов, даже в концентрации, четырехкратно превосходящей содержание 1-фенил-2,3-диметил-4-метиламинопиразолон-5-N-метансульфоната натрия.

К интересным заключениям приводит сравнение глубины деструкции каждого из субстратов в смеси с поведением этих веществ в индивидуальных растворах. Как и следовало ожидать, в присутствии конкурирующего субстрата 4-нитрофенол подвергается деструкции с меньшей скоростью, чем в индивидуальном растворе. Гораздо более неожиданным является тот факт, что в смеси 1-фенил-2,3-диметил-4-метиламинопиразолон-5-N-метансульфонат натрия имеет более высокую степень деструкции, чем при окислении в индивидуальном растворе. Особенно это заметно при малых временах превращения (1 час, табл. 1). Однозначной зависимости степени деструкции 1-фенил-2,3-диметил-4-метиламинопиразолон-5-N-метансульфоната натрия от концентрации 4-нитрофенола при этом не прослеживается.

Таблица 1

**Сравнение степени деструкции 1-фенил-2,3-диметил-4-метиламинопиразолон-5-N-метансульфоната натрия и 4-нитрофенола в смесях**

Соотношение реагентов [1-фенил-2,3-диметил-4-метиламинопиразолон-5-N-метансульфонат натрия]: [4-нитрофенол]	Степень деструкции 1-фенил-2,3-диметил-4-метиламинопиразолон-5-N-метансульфоната натрия		Степень деструкции 4-нитрофенола	
	за час, %	за сутки, %	за час, %	за сутки, %
0.25:0	15.0	60.0	-	-
0.25:0.25	45.5	62.4	67.5	79.2
0.25:0.125	45.0	53.6	54.5	64.0
0.125:0.25	41.0	53.6	68.0	72.0
0.5:0.125	40.7	64.1	64.0	64.3
0.125:0.5	52.0	54.2	82.0	82.8
0:0.25	-	-	78.0	100.0

Таким образом, подтверждается предположение о возможности промотирующего влияния одного субстрата на окисление другого, а именно - 4-нитрофенола на окислительную деструкцию 1-фенил-2,3-диметил-4-метиламинопиразолон-5-N-метансульфоната натрия.

Промотирующий эффект обусловлен, вероятно, более высокой реакционной способностью интермедиатов, образующихся в смесях, по сравнению с окислением индивидуальных субстратов.

### Заключение

Обнаружен промотирующий эффект 4-нитрофенола по отношению к окислению 1-фенил-2,3-диметил-4-метиламинопиразолон-5-N-метансульфоната натрия реактивом Фентона.

### Список литературы

1. Dzengel J., Theurich J., Bahnemann D. W. Formation of Nitroaromatic Compounds in Advanced Oxidation Processes: Photolysis versus Photocatalysis // *Environmental Science and Technology*. – 1999. – Vol. 33, № 2. – P. 294–300.
2. Garrido J.A. Mineralization of Drugs in Aqueous Medium by Advanced Oxidation Processes // *Portugaliae Electrochimica Acta*. – 2007. – Vol. 25. – P. 19–41.
3. Сычев А.Я., Травин С.О. Каталитические реакции и охрана окружающей среды. – Кишинев: Штиинца, 1983. – 216 с.
4. Хейнс А. Методы окисления органических соединений: алканы, алкены, алкины, арены. – М.: Мир, 1988. – 400 с.
5. Долгопоск Б.А., Тинякова Е.И. Генерирование свободных радикалов и их реакции – М.: Наука, 1982. – 254 с.

## OXIDATIVE DEGRADATION OF MIXTURE OF XENOBIOTICS BY HYDROGEN PEROXIDE IN THE PRESENCE OF IRON (II) IONS

**M.N.Ustinova, O.E.Lebedeva**

*Belgorod State National Research University, Pobedy St., Belgorod, 308015, Russia*

*E-mail: ustinova@basu.edu.ru*

Oxidative degradation of sodium 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-methylaminopirazolone-5-N-metansulfonate in a mixture with 4-nitrophenol under the influence of Fenton reagent was studied. Non-additive behavior of the mixture components (promoting effect of 4-nitrophenol) was registered.

Keywords: oxidative degradation, Fenton reagent, 4-nitrophenol, promoting effect.