

ROLUL PESTICIDELOR DDT ȘI DDE ÎN PROCESELE DE AUTOPURIFICARE A SISTEMELOR ACVATICE

Viorica GLADCHI, Nelly GOREACEVA, Lidia ROMANCIUC*, Elena BUGA*

Catedra Chimie Industrială și Ecologică

**LCȘ „Chimie ecologică a sistemelor acvatice”*

Research scope: Investigation of the DDT, DDE influence on the processes of water systems chemical self-purification.

Based on the conducted research, the effective constants of pesticide interaction with the OH-radicals, inhibition ability of water medium were calculated. Besides, the stationary concentrations of OH-radicals were determined.

The obtained results have high scientific and applied level of significance. The kinetic regularities, which were studied based on the model systems, could be applied to the natural water objects and used as important indicators to estimate the effectiveness of radical purification processes.

Introducere

Problema capacității de autopurificare a apelor naturale a devenit extrem de actuală în legătură cu poluarea persistentă a resurselor acvatice. Prin capacitatea de autopurificare a apelor naturale se înțelege totalitatea proceselor hidrodinamice, fizice, biologice și chimice ce contribuie la restabilirea proprietăților inițiale ale acestora. Din această totalitate de procese cele de natură chimică sunt studiate cel mai puțin, fapt ce se explică prin dificultățile de tip metodic în ceea ce privește modalitățile de destrucție a poluanților pe cale chimică, prin complexitatea compoziției chimice a apelor naturale și diversitatea mare de procese ce duc la formarea ciclurilor biogeochimice ale elementelor biogene [1-3].

Pentru a estima mecanismele proceselor chimice din mediul acvatic, calea cea mai eficientă constă în modelarea lor, adică în studierea separată în condiții de laborator, cu utilizarea unui număr anumit de parametri, care pot fi determinați experimental. Studiul mecanismelor de transformare a diverselor substanțe în cadrul acestor sisteme-model permite a explica procesele ce au loc în ecosistemele naturale și a propune metode de diminuare a poluării acestora. Transformările ce au loc în mediul acvatic cu majoritatea substanțelor chimice sunt însoțite de formarea radicalilor liberi care participă activ la procesele de autoepurare chimică a apelor naturale [4-6]. Printre poluanții apelor naturale se enumără un număr mare de substanțe, inclusiv pesticidele. De aceea, devine important de a studia influența unor pesticide asupra proceselor de autoepurare chimică a sistemelor acvatice cu participarea radicalilor liberi.

Material și metode

Cercetările experimentale au inclus studiul influenței pesticidelor DDT și DDE asupra proceselor de autopurificare a mediului acvatic. Pentru estimarea proceselor chimice cu participarea radicalilor OH s-a folosit metoda indirectă de determinare a concentrației staționare a acestora. S-a folosit metoda indirectă de determinare a radicalilor OH [7], care se bazează pe determinarea raportului dintre doi parametri cinetici – între viteza de inițiere (W_{iOH}) și constanta efectivă a vitezei de dispariție a radicalilor liberi OH ($k_{ef, OH}$) în urma interacțiunii acestora cu componentele mediului acvatic [S_i]:

$$[OH] = \frac{W_i}{\sum k_i [S_i]}$$

Metoda se bazează pe utilizarea colorantului paranitrozodimetilanilinei (PNDMA) în calitate de „capcană” de radicali OH. După viteza de decolorare a acestuia în absența și în prezența pesticidelor studiate, în condiții forțate de inițiere a radicalilor OH, poate fi apreciat conținutul „capcanelor” de OH în mediul acvatic. Viteza de inițiere, a cărei cunoaștere este necesară pentru estimarea concentrației radicalilor OH, s-a determinat în baza cercetărilor cinetice de decolorare a PNDMA la întuneric. Pentru determinarea constantei efective a vitezei de „deces” a radicalilor OH, ($k_{ef, OH}$), s-a folosit același colorant. Generarea forțată a radicalilor OH se realizează cu ajutorul fotolizei peroxidului de hidrogen în urma iradierii probelor cu razele ultraviolete de

la sursă artificială (lampa DRŞ 100). Determinând viteza de decolorare la fotoliza H_2O_2 în apă distilată și în proba de analizat, poate fi calculată constanta efectivă a vitezei de dispariție a radicalilor OH. Această constantă caracterizează capacitatea de inhibiție a apelor naturale în corelație cu procesele radicalice de autoepurare:

$$\sum k_i [S_i] = \frac{V_{tot}}{V_{a.n}} \cdot k_A [PNDMA]_0 \left[\frac{W_{a.d}}{W_{a.n}} - 1 \right],$$

unde : V_{tot} – volumul total al soluției; $V_{a.n.}$ – volumul apei naturale în proba analizată; $k_A = 1,25 \cdot 10^{10} M^{-1}s^{-1}$ – constanta vitezei de reacție a radicalilor OH cu PNDMA; $W_{a.d}$ ($W_{a.n.}$) – viteza inițială de decolorare a PNDMA în apa distilată (apa naturală).

Deoarece pentru majoritatea substanțelor organice și pentru mulți compuși anorganici constanta vitezei de reacție cu radicalii OH se află în diapazonul $10^8 - 10^{10} M^{-1}s^{-1}$, presupunând $k_i = 10^9 M^{-1}s^{-1}$ după parametrul capacității de inhibiție $\sum k_i [S_i]$, poate fi apreciat conținutul efectiv în apă al „capcanelor” radicalilor OH:

$$\sum [S_i] = 10^9 (\sum k_i [S_i])$$

Măsurările parametrului capacitatea de inhibiție pentru diferite ape naturale, atât poluate, cât și nepoluate, poate indica diapazonul acestui parametru. La $\sum k_i [S_i] < 3 \cdot 10^4 s^{-1}$ apa poate fi considerată nepoluată; la $\sum k_i [S_i] > 10^6 s^{-1}$ apa poate fi considerată foarte poluată; pentru majoritatea apelor naturale $\sum k_i [S_i] = 10^5 s^{-1}$. Mărima și sensul fizic al parametrului capacității de inhibiție poate fi tratat ca constantă efectivă de întrerupere a lanțului radicalic al procesului de oxidare din apele naturale.

Rezultate și discuții

Pentru a studia procesele de autopurificare radicalică, în sistemele-model ce conțineau H_2O_2 și PNDMA au fost aduăgate diferite cantități de pesticide. Studiul cineticii proceselor fotolitice a demonstrat că prezența în sistem a DDT-ului conduce la variația parametrilor cinetici. Pornind de la curbele cinetice de decolorare a PNDMA, au fost calculate vitezele reacțiilor fotochimice de distrucție a PNDMA și de inițiere a radicalilor OH, capacitatea de inhibiție a sistemului, precum și concentrația staționară a radicalilor OH. Introducerea în sistemul, în care forțat sunt generați radicalii liberi OH, a diverselor cantități de DDT duce la scăderea vitezei reacției fotochimice de distrucție radicalică a „capcanei” $(2,33 - 0,2) \cdot 10^{-9} M/s$, la micșorarea vitezei de inițiere a radicalilor OH $(0,41 - 0,08) \cdot 10^{-11} M$ și la creșterea capacității de inhibiție a sistemului analizat. Creșterea capacității de inhibiție demonstrează că mediul studiat face parte din categoria apelor poluate. Pe măsura măririi concentrației pesticidului concentrația staționară de radicali OH scade esențial, ceea ce demonstrează tendința acestuia de a concura cu colorantul PNDMA în captarea radicalilor liberi (Tab.1).

Tabelul 1

Parametrii cinetici ai reacției de decolorare a PNDMA la diverse concentrații de DDT.
 $[PNDMA]_0 = 2 \cdot 10^{-5} M$; $[H_2O_2]_{sol} = 1 \cdot 10^{-3} M$, pH = 7, t = 20°C

$[DDT] \times 10^5$ M	$W_f \times 10^9$ $M \cdot s^{-1}$	$W_i \times 10^{11}$ $M \cdot s^{-1}$	$\sum k_i [S_i] \times 10^{-6}$ s^{-1}	$[OH] \times 10^{17}$ M
0,5	1,2	0,41	2,637	15
1	0,5	0,218	5,158	4
1,5	0,5	0,13	3,437	3,7
2	0,2	0,08	7,518	1
2,5	0,2	0,08	6,021	1,3

La transformarea DDT, când el își pierde un atom de clor, se formează un alt compus nu mai puțin toxic, DDE, care este indispensabil de DDT. De aceea, a fost studiată și influența pesticidului DDE asupra procesului de autoepurare a sistemelor acvatice. Pentru a cunoaște procesele radicalice ce au loc sub influența pesticidului DDE, în sistemul-model au fost aduăgate diferite cantități de DDE. Pornind de la curbele cinetice de decolorare a PNDMA, au fost calculați toți parametrii cinetici de bază. S-a observat că odată cu creșterea concentrației de DDE, viteza de oxidare a PNDMA scade, ceea ce demonstrează că DDE, la fel ca și DDT, nu generează radicali OH liberi care ar accelera oxidarea PNDMA. În acest sistem se micșorează viteza de inițiere a radicalilor OH și concentrația staționară a acestora, ceea ce demonstrează tendința DDE de a concura cu PNDMA în captarea radicalilor liberi, la fel ca și DDT-ul (Tab.2).

Tabelul 2

Parametrii cinetici ai reacției de decolorare a PNDMA la diverse concentrații de DDE.
 $[\text{PNDMA}]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{sol}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 7$, $t = 20^\circ\text{C}$

$[\text{DDE}] \times 10^5$ M	$W_f \times 10^9$ $\text{M} \cdot \text{s}^{-1}$	$W_i \times 10^{12}$ $\text{M} \cdot \text{s}^{-1}$	$\sum k_i [\text{S}_i] \times 10^{-6}$ s^{-1}	$[\text{OH} \cdot] \times 10^{19}$ M
0,5	1,4	0,85	1,9	4,4
1	1	0,85	1,9	4,4
1,5	1	0,4	1,2	3,3
2	1	0,4	0,9	4,4

Ținând cont de faptul că în multiple procese de autopurificare chimică a mediului acvatic un rol important joacă formele solubile și microcoloidale ale Fe(III) și pentru a elucida influența concomitentă a ionilor de fier și a pesticidelor analizate asupra proceselor studiate, în sistemele-model au fost adăugate cantități bine determinate de Fe(III) și diverse concentrații de pesticide. Parametrii cinetici ai procesului de oxidare catalitică a colorantului PNDMA în prezența DDT și a ionilor de Fe^{3+} sunt prezentați în Tabelul 3.

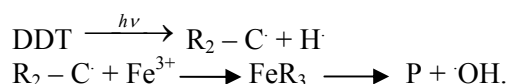
Tabelul 3

Parametrii cinetici ai reacției de decolorare a PNDMA în prezența ionilor de Fe(III)
și a diferitelor adaosuri de DDT.

$[\text{PNDMA}] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{sol}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 7$, $t = 20^\circ\text{C}$, $[\text{Fe}^{3+}] = \text{const} = 10^{-4} \text{ M}$

$[\text{DDT}] \times 10^5$ M	$W_f \times 10^9$ $\text{M} \cdot \text{s}^{-1}$	$W_i \times 10^{12}$ $\text{M} \cdot \text{s}^{-1}$	$\sum k_i [\text{S}_i] \times 10^{-5}$ s^{-1}	$[\text{OH} \cdot] \times 10^{17}$ M
0,5	2,9	1,78	5,9	0,37
1	3,9	2,23	4,78	0,46
1,5	3,9	2,2	1,76	1,25
2	4,41	2,2	1,28	1,4
2,5	4,9	2,3	1,28	1,7

S-a observat că viteza de decolorare a colorantului PNDMA crește $(2,9 - 4,9) \cdot 10^{-9} \text{ M/s}$ odată cu mărirea concentrației DDT în prezența ionilor de fier. De aici rezultă că ionii de fier(III) duc la generarea radicalilor OH sau că ionii de Fe(III) formează cu pesticidul DDT compus complex instabil care, la rândul său, sub influența razelor UV formează produse capabile de a genera radicali liberi:



Viteza de inițiere se schimbă foarte lent, tendința fiind spre creștere, spre deosebire de cazul când în sistem au lipsit ionii de fier.

Știind că DDE este un metabolit al lui DDT, la fel este util de a studia influența acestuia asupra procesului de autopurificare chimică prin intermediul radicalilor liberi OH. În sistemele-model au fost adăugate concentrații constante de ioni de Fe(III) și variate concentrații de pesticid. Rezultatele studiului au fost introduse în Tabelul 4.

Tabelul 4

Parametrii cinetici ai reacției de decolorare a PNDMA la diverse concentrații de DDE.
 $[\text{PNDMA}]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{sol}} = 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 7$, $[\text{Fe}^{3+}] = \text{const} = 10^{-4} \text{ M}$, $t = 20^\circ\text{C}$

$[\text{DDE}] \times 10^5$ M	$W_f \times 10^9$ $\text{M} \cdot \text{s}^{-1}$	$W_i \times 10^{12}$ $\text{M} \cdot \text{s}^{-1}$	$\sum k_i [\text{S}_i] \times 10^{-6}$ s^{-1}	$[\text{OH} \cdot] \times 10^{18}$ M
0,5	3,9	2,9	0,8	3,5
1	2,9	2,6	1,65	1,6
1,5	2,9	2,6	1,32	1,9
2	1,96	2,9	2,3	0,71
2,5	1,47	3,22	3,1	0,24

Este evident că viteza de decolorare a colorantului PNDMA descrește odată cu mărirea concentrației de DDT în prezența ionilor de fier; de aici rezultă că pesticidul totuși captează radicalii $\cdot\text{OH}$ în concurență cu colorantul PNDMA. Viteza de inițiere se schimbă neesențial, tendința fiind totuși de a crește, spre deosebire de cazul când în sistem au lipsit ionii de fier. Capacitatea de inhibiție a mediului crește și concentrația radicalilor OH scade, ceea ce demonstrează contribuția pesticidului la poluarea chimică a sistemului analizat. În acest caz poluantul interacționează cu $\cdot\text{OH}$ și formează radicali puțin activi, care se transformă în compuși inactivi, care joacă rolul de „capcane” ale radicalilor liberi și duc la distrugerea lanțurilor radicalice.

Analiza comparativă a influenței pesticidelor DDT și DDE asupra autopurificării radicalice denotă următoarele. În cazul prezenței în sistem a pesticidelor DDT și DDE, valoarea capacității de inhibiție $\sum k_i [\text{S}_i]$ este de ordinul 10^6s^{-1} , ceea ce este caracteristic pentru ape foarte poluate din punct de vedere chimic. Pe măsura efectuării experiențelor toate rezultatele au demonstrat că ambele pesticide reduc din eficacitatea proceselor de autopurificare chimică a sistemelor acvatice, dar DDE este mai periculos decât DDT (Fig.1).

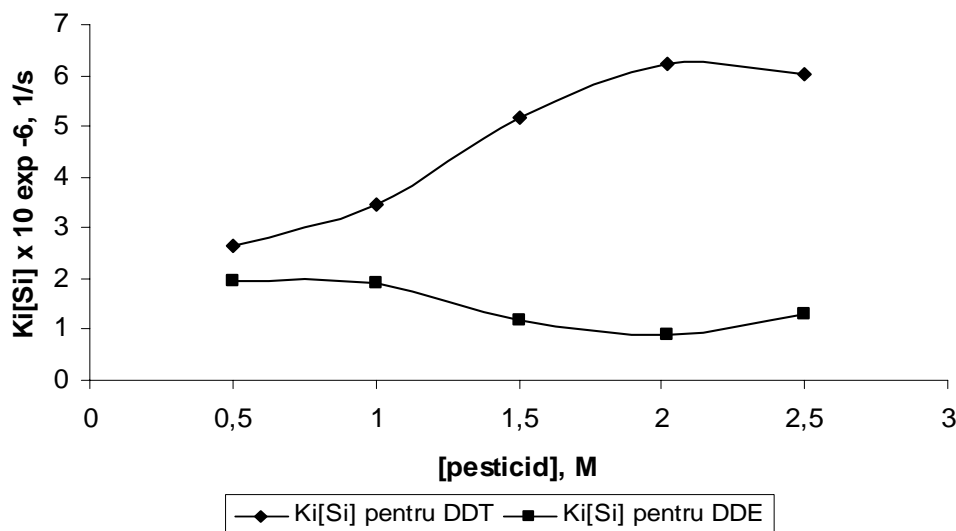


Fig.1. Capacitatea de inhibiție a mediului acvatic la diverse concentrații ale pesticidelor DDT și DDE. $[\text{PNDMA}]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{sol}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 7$, $t = 20^\circ\text{C}$.

Valorile capacității de inhibiție (Fig.2) confirmă starea poluată a apelor în prezența pesticidelor DDT și DDE. Prezența ionilor de fier în sistemul format din DDT nu exclude formarea radicalilor liberi OH suplimentari. Însă, în prezența pesticidului DDE se formează complecși stabili ai metalului, care urmează a fi studiați, și are loc excluderea lor din procesele de formare a radicalilor liberi.

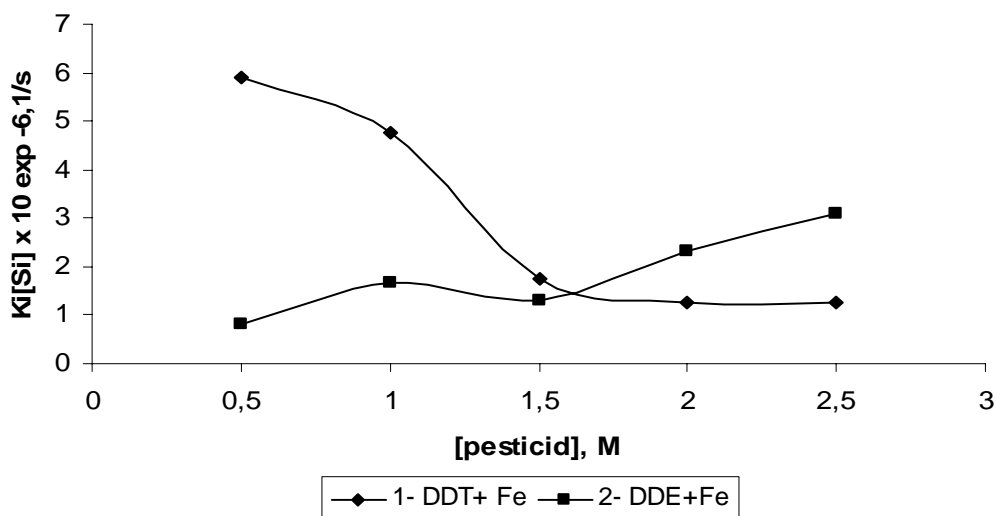
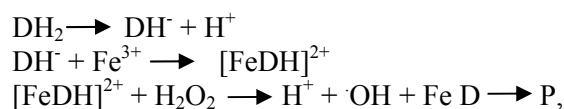


Fig.2. Capacitatea de inhibiție a mediului acvatic funcție de concentrația pesticidelor DDT și DDE în prezența ionilor de Fe(III) . $[\text{PNDMA}]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{sol}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 7$, $t = 20^\circ\text{C}$

Schema procesului în prezența DDT poate fi redată în felul următor:



unde DH_2 – poluantul, P – produsul.

Așadar, studiul procesului de autopurificare chimică a mediului acvatic după așa parametri cinetici ca capacitatea de inhibiție a sistemului, concentrația staționară a radicalilor OH în prezența pesticidelor DDT și DDE a demonstrat că acestea afectează procesele de autopurificare și nu se includ în grupul substanțelor care manifestă efecte pozitive în astfel de procese. Efectele pesticidelor DDT și DDE sunt similare, diferă însă nivelul de impact asupra proceselor de inhibare a reacțiilor radicalice. În prezența ionilor de Fe(III) are loc formarea compușilor complecși care manifestă proprietăți mai reduse de inhibare a proceselor de autoepurare chimică prin intermediul radicalilor liberi OH, în comparație cu pesticidele necomplexate. Tendința rămâne aceeași, indicii cinetici se păstrează în limitele apelor poluate, valorile capacității de inhibiție a amestecului pesticid-ionii Fe(III) fiind totuși mai mici. Este important a menționa că în prezența pesticidului DDT se înregistrează apariția unei cantități suplimentare de radicali OH, ceea ce nu se observă în prezența DDE, care captează mult mai energic radicalii liberi OH, manifestând astfel un grad de toxicitate mai avansat. Totalitatea parametrilor cinetici analizați în sistemele studiate denotă impactul negativ mai pronunțat al pesticidului DDE. Pentru explicarea detaliată a legităților obținute este necesar un studiu suplimentar ce ține de chimismul și mecanismele de transformare a pesticidelor în sisteme modelate, studiu care urmează a fi realizat.

Referințe:

1. Сычев А.Я., Травин С.О., Дука Г.Г., Скурлатов Ю.И. Каталитические реакции и охрана окружающей среды. - Кишинев: Штиинца, 1983. - 271с.
2. Duca Gh., Gladchi V., Romanciuc L. Procese de poluare și autoepurare a apelor naturale. - Chișinău, 2002. - 145 p.
3. Duca Gh., Scurlatov Iu., Mitizi A., Macoveanu M. Chimie ecologică. - București, 1999. - 305 p.
4. Сычев А.Я., Исак В.Г. Гомогенный катализ соединениями железа. - Кишинев, Штиинца, 1988. - 216 с.
5. Duca Gh., Zănoagă C., Duca M., Gladchi V. Procese redox în mediul ambiant. - Chișinău, 2001. - 341 p.
6. Duca Gh., Gladchi V., Goreaceva N., Romanciuc L. Autoepurarea radicalică a sistemelor acvatice în prezența unor substanțe tiolice // Anale Științifice ale Universității de Stat din Moldova. Seria „Științe chimico-biologice”. - Chișinău: CEP USM, 2002, p.396-401.
7. Эрнестова Л.С. Методология и методика изучения состояния водных экосистем на основе кинетического подхода: Автореферат диссертации на соискание учёной степени д. х. н. - Обнинск, 1995. - 57 с.

Notă: *Lucrarea a fost realizată în cadrul Proiectului 06.36CRF din Programul de cercetări științifice bilaterale (Republica Moldova – Federația Rusă).*

Prezentat la 01.02.2008