

Paweł Rydelek¹, Andrzej Borkowski¹, Mateusz Szala²

ADSORPCJA 3,6-DIHYDRAZYNOTETRAZyny (DHTZ) W UTWORACH TORFOWYCH

Streszczenie. Coraz powszechniejsze poszukiwania nowoczesnych materiałów wysokoenergetycznych oraz idące w ślad za tym ich stosowanie na skalę techniczną pociąga za sobą istotne zagrożenia związane z możliwością skażenia środowiska naturalnego. Obecnie intensywnie badaną grupą materiałów wysokoenergetycznych są m.in. związki heterocykliczne zawierające azot w cząsteczce. Badania wpływu niektórych z tej grupy związków na wzrost i rozwój mikroorganizmów w glebie jednoznacznie wskazują na ich potencjalne możliwości znacznej modyfikacji aktywności biochemicznej w tym środowisku [Zerulla i wsp. 2001; Yu i wsp. 2007]. Wcześniejsze badania wpływu dihydrazynotetrazyny na aktywność mikrobiologiczną i enzymatyczną w glebie [Borkowski i Szala 2010; Borkowski i wsp. 2011] wykazały, że związek ten z jednej strony charakteryzuje się dużą toksycznością w stosunku do bakterii glebowych *in vitro*, z drugiej strony wykazuje nieznaczne tylko właściwości hamujące aktywność dehydrogenaz oznaczanych bezpośrednio w glebie. Prezentowane badania adsorpcji DHTz w wybranych glebach organicznych zostały wykonane z zastosowaniem modelu Langmuira oraz modelu Freundlicha. Umożliwiło to wyznaczenie podstawowych parametrów charakteryzujących proces adsorpcji DHTz. Otrzymane wyniki wskazują na znaczny proces sorpcji tego związku w badanych glebach, na co wskazuje parametr maksymalnego pokrycia powierzchni sorbentu wg modelu Langmuira, który wyniósł maksymalnie 0,079 mol kg⁻¹ w badanych próbkach torfu (w zakresie stężeń równowagowych do 0,0004 mol kg⁻¹). Warto dodać, że w badaniach porównawczych, dla węgla aktywnego (Merck) otrzymano wynik tylko cztery razy większy: 0,32 mol kg⁻¹.

Słowa kluczowe: dihydrazynotetrazyna, gleby organiczne, izotermi adsorpcji, torf.

WSTĘP

Adsorpcja na powierzchni cząstek glebowych odgrywa bardzo ważną rolę w procesach migracji oraz akumulacji zanieczyszczeń dostających się do środowiska wodno-gruntowego. Znajomość parametrów charakteryzujących proces adsorpcji jest warunkiem niezbędnym do poprawnego wnioskowania o wpływie skażenia

¹ Katedra Ochrony Środowiska i Zasobów Naturalnych, Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa. a.borkowski@uw.edu.pl

² Zakład Materiałów Wybuchowych, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Wojskowa Akademia Techniczna, ul. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa.

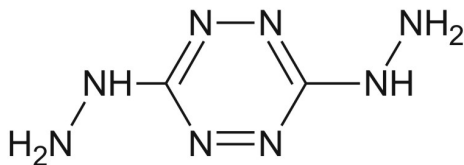
konkretnym związkiem chemicznym na jakość środowiska glebowego, co jest szczególnie ważne w kontekście aktywności biochemicznej. Przedmiotem wielu badań fizykochemicznych określających zachowanie się związków chemicznych w glebie są przede wszystkim substancje, których obecność może znacząco wpływać na procesy mikrobiologiczne gleby, a co za tym idzie na jakość gleby. W tym kontekście przeważają prace charakteryzujące np. adsorpcję na powierzchni cząstek glebowych substancji ropopochodnych, metali ciężkich, związków chemicznych wchodzących w skład szeroko stosowanych pestycydów, czy też barwników, których adsorpcja pozwala na scharakteryzowanie powierzchni użytego adsorbentu. Ważną grupą substancji organicznych, o których wiadomo, że mogą znacząco modyfikować aktywność biochemiczną gleb, są związki heterocykliczne i ich pochodne [McCarty i Bremner, 1989; Zerulla i wsp. 2001; Yu i wsp. 2007], znajdujące szerokie zastosowanie m.in. w postaci pestycydów, a także materiałów wysokoenergetycznych. Stosowanie oraz składowanie tego typu materiałów w technice cywilnej i wojskowej może nieść za sobą poważne zagrożenia dla środowiska wodno-gruntowego, zwłaszcza, że wśród związków heterocyklicznych znane są substancje silnie wpływające na aktywność mikrobiologiczną.

Zaprezentowane w tej pracy badania dotyczą charakterystyki procesu adsorpcji 3,6-dihydrazynotetrazyny (DHTz) na powierzchni cząstek gleby organicznej – torfu i torfu murszastego pobranych z jednego profilu glebowego. DHTz jest wysokoazotowym związkiem heterocyklicznym pochodnym tetrazyny i znajduje zastosowanie jako materiał wysokoenergetyczny. Należy tu nadmienić, że związek ten nie był przedmiotem badań w kontekście tu prezentowanej pracy, natomiast wcześniejsze badania niektórych pochodnych tetrazyny stwierdziły ich znaczny wpływ na kinetykę wzrostu mikrobiologicznego *in vitro*, a także wpływ na procesy enzymatyczne w glebie [Borkowski i Szala 2010; Borkowski i wsp. 2011]. W pracach Khan i wsp. [1992] i Pandey i wsp. [2009] informowano także, o możliwych antybakteryjnych właściwości związków zawierających pierścień tetrazynowy.

MATERIAŁY I METODY

Adsorbat

W badaniach wykorzystano 3,6-dihydrazynotetrazynę (DHTz), która została zsyntetyzowana zgodnie z danymi literaturowymi [Marcus i Remanick 1963, Coburn i in. 1993, Chavez i in. 2000]. Struktura otrzymanego produktu została potwierdzona metodą spektroskopii NMR ^1H i ^{13}C (Bruker, DRX 500). Czystość związku oznaczono metodą HPLC (Shimadzu LC 20A, kolumna RP, detektor UV, eluent: acetonitryl/woda 1:1). Strukturę chemiczną badanego związku zaprezentowano na rysunku 1.



DHTz

Rys. 1. Struktura chemiczna 3,6-dihydrazynotetrazyny

Fig. 1. Chemical structure of 3,6-dihydrazinotetrazine

Adsorbenty

Badania prowadzono na próbkach pochodzących z torfowiska (typu niskiego) zlokalizowanego w miejscowości Pawłów, położonej 20 km na zachód od miasta Chełm. Próbki do badań pobrano z dwóch poziomów: 10-20 cm (gleba torfowo-murszowa (Mt) wykształcona z torfu szuwarowego) i 80-90 cm (torf szuwarowy o stopniu rozkładu R1).

Podstawową charakterystykę fizykochemiczną próbek przedstawiono w tabeli 1. W ramach badań porównawczych wykonano także oznaczenie adsorpcji DHTz na węglu aktywnym (Merck) używanym w chromatografii adsorpcyjnej, o uziarnieniu 0,3 – 0,5 mm i powierzchni właściwej 765 m² g⁻¹.

Tabela 1. Parametry fizykochemiczne badanych adsorbentów

Table 1. Physicochemical parameters of studied adsorbents

Głębokość pobrania próbki [cm]	Wilgotność [%]	Popielność A _c [%]	pH		Ogólny węgiel organiczny [%]	CaCO ₃ %	Powierzchnia właściwa [m ² g ⁻¹]
			H ₂ O	KCl			
Gleba 10–20	206,5	33,6	7,28	6,98	14,2	9,9	0,56
Torf 80–90	620,5	11,0	6,50	6,01	20,6	3,3	0,46

Adsorpcja

Adsorpcję DHTz przeprowadzano metoda statyczną. Próbki torfu i węgla aktywnego (odpowiednio 0,5 i 0,1 g) umieszczano w naczyniach o pojemności 100 ml, a następnie zalewano 10 lub 20 ml roztworu DHTz. Zakres stężeń początkowych DHTz wynosił 50 – 500 mg l⁻¹. Badania prowadzono przy pH = 6,5. Żądany odczyn uzyskano stosując roztwory NaOH i HCl. Szczelnie zamknięte naczynia wytrząsano przez 45min i pozostawiano na okres 10 h do osiągnięcia stanu równowagi. Po tym czasie z naczyń pobierano 2 ml roztworu i wprowadzano do próbek wirówkowych, po

czym całość wirowano przy 10 000 rpm przez 2 min. Po wykonaniu całej procedury badano spektrofotometrycznie (Thermo Scientific) stężenie DHTz w roztworze przed dodaniem adsorbentu (stężenie początkowe C_0) oraz po procesie adsorpcji (stężenie równowagowe C_{eq}). W tym celu wyznaczono na spektrofotometrze (Thermo Scientific) prostoliniową zależność absorbancji roztworu DHTz od stężenia przy długości fali 465 nm. Układ eksperymentalny wykonano w temperaturze 25°C w trzykrotnym powtórzeniu. Ilość zaadsorbowanej substancji (n) wyznaczono z różnicy pomiędzy stężeniem początkowym a końcowym (równowagowym) wg wzoru:

$$n = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot V}{w} \quad (1)$$

gdzie: n – ilość substancji zaadsorbowanej [mol kg^{-1}], C_0 – stężenie początkowe [mol l^{-1}], C_{eq} – stężenie równowagowe [mol l^{-1}], V – objętość roztworu w której prowadzono proces [l], w – masa adsorbentu [kg].

W badaniach adsorpcji na powierzchniach cząstek glebowych powszechnie wykorzystuje się przede wszystkim dwa modele izoterm: izotermę Langmuira oraz Freundlicha. Równanie Langmuira jest wyprowadzoną teoretycznie zależnością opisującą proces adsorpcji na powierzchniach jednorodnych energetycznie, jednak z pewnym przybliżeniem równanie to może także opisywać ten proces w układach niejednorodnych takich jak cząstki glebowe. Równanie izotermi Langmuira wygląda następująco:

$$n = \frac{A_m \cdot K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (2)$$

gdzie: n – ilość substancji zaadsorbowanej [mol kg^{-1}], A_m – maksymalna ilość substancji potrzebnej do pokrycia powierzchni adsorbentu warstwą monomolekularną według modelu Langmuira [mol kg^{-1}], K_L – stała Langmuira, C_{eq} – stężenie równowagowe adsorbentu [mol kg^{-1}].

Równanie izotermi Freundlicha natomiast jest empirycznie wyprowadzoną zależnością opisywaną wzorem:

$$n = K_F \cdot C_{eq}^b \quad (3)$$

gdzie: K_F – stała charakterystyczna dla danego układu, b – parametr przyjmujący wartości w przedziale $\langle 0; 1 \rangle$, zaś n oraz C_{eq} mają znaczenie jak przy modelu Langmuira.

W celu dostosowania modelu Langmuira do danych eksperymentalnych wykorzystano arkusz statystyczny STATISTICA wykorzystujący metodę najmniejszych kwadratów dla modeli nieliniowych, natomiast przy modelu Freundlicha wykorzystano zlinearyzowaną postać izotermi:

$$\log n = b \cdot \log C_{eq} + \log K_F \quad (4)$$

Stała równowagi K_{ads} została scharakteryzowana w tej pracy jako pochodna funkcji opisującej izotermę wg Langmuira przy stężeniu równowagowym $C_{eq}=0$. Tak otrzymana stała równowagi może być traktowana jako stała podziału charakterystyczna dla równowagi adsorpcji i desorpcji adsorbentu przy danej temperaturze i może być użyta do wyznaczenia wielkości termodynamicznych charakteryzujących proces adsorpcji przy niskich stężeniach adsorbentu [Chowdhury i wsp., 2011]. Należy zaznaczyć, że podejście to zakłada prostoliniowy przebieg zależności w początkowym odcinku izotermi Langmuira dla niskich wartości stężeń równowagowych.

Entalpię swobodną adsorpcji wyznaczono wykorzystując równanie:

$$\Delta G_{ads}^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_{ads} \quad (5)$$

gdzie: R – stała gazowa ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T – temperatura wyrażona w Kelwinach.

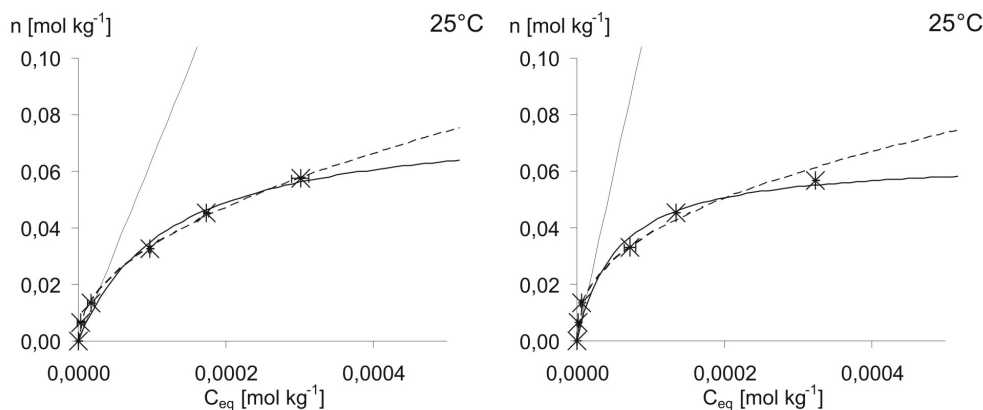
WYNIKI I DYSKUSJA

Na podstawie wykreślonych izoterm adsorpcji DHTz na powierzchni cząstek badanych próbek z dwóch poziomów w temperaturze 25°C (rys. 2) stwierdzono, że maksymalne pokrycie powierzchni badanych adsorbentów wyniosło prawie $0,08 \text{ mol kg}^{-1}$ i $0,064 \text{ mol kg}^{-1}$ odpowiednio dla gleby z poziomu 10 – 20 cm i torfu z poziomu 80 – 90 cm wg modelu Langmuira. Współczynniki korelacji dla tego modelu wyniosły odpowiednio 0,99 i 0,98, natomiast dla modelu Freundlicha w obu przypadkach wartość tę wyznaczono na poziomie 0,99 (tab. 2). Otrzymane wartości świadczą o bardzo dobrym dopasowaniu danych eksperymentalnych do zastosowanych modeli. Należy tu jednak podkreślić, że model Langmuira zakłada jednorodność energetyczną powierzchni adsorbentu, co w przypadku gleb i ich składników mineralnych jest założeniem nierealistycznym, pomimo tego jednak model ten z powodzeniem stosuje się w przypadku opisu adsorpcji z roztworów wodnych w zakresie niskich stężeń

Tabela 2. Parametry charakteryzujące proces adsorpcji 3,6-dihydrazynotetrazyny wg modelu Langmuira i Freundlicha oraz stała równowagi adsorpcji i zmiana entalpii swobodnej adsorpcji 3,6-dihydrazynotetrazyny na badanych adsorbentach

Table 2. Parameters of adsorption of 3,6-dihydrazynotetrazine on investigated adsorbents according to Langmuir and Freundlich models, equilibrium constant of adsorption and standard Gibbs free energy of adsorption

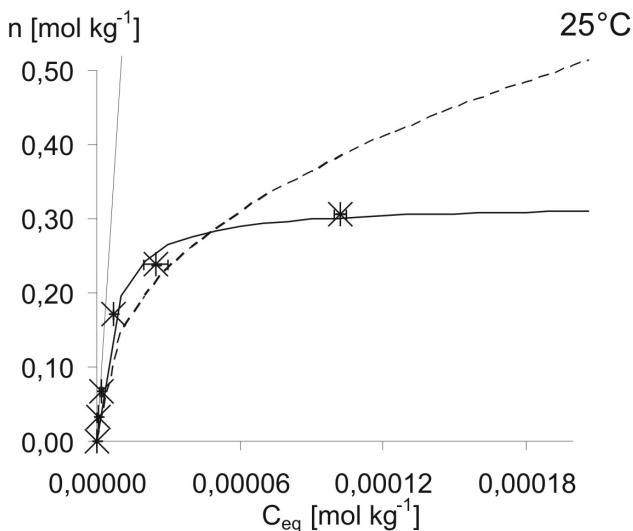
Adsorbenty	model Langmuira			model Freundlicha			K_{ads}	ΔG_{ads}^0 [kJ mol ⁻¹]
	A_m [mol kg ⁻¹]	K_L	r	K_F	b	r		
Gleba (10–20 cm)	0,079	8123	0,99	3,12	0,49	0,99	643	-16,0
Torf (80–90 cm)	0,064	18525	0,98	1,68	0,41	0,99	1191	-17,6
Węgiel aktywny	0,32	158310	0,99	16,6	0,41	0,97	50659	-26,8



Rys. 2. Izotermy adsorpcji 3,6-dihydrazinotetrazyny na próbce gleby z poziomu 10 – 20 cm (na lewo) oraz na torfie z poziomu 80 – 90 cm (na prawo). Symbole reprezentują dane eksperymentalne, linią krzywą ciągłą opisano przebieg zależności wg modelu Langmuira, linią przerywaną wg modelu Freundlicha. Linia prosta reprezentuje styczną do funkcji modelu Langmuira w $C_{eq}=0$. Zaznaczono odchylenie standardowe

Fig. 2. Isotherms of adsorption of 3,6-dihydrazinotetrazine on soil 10 – 20 cm – left, and on peat 80 – 90 cm – right. Symbols represent experimental data, solid curve line – Langmuir model, dashed curve line – Freundlich model, solid straight line is a tangent to Langmuir function in $C_{eq}=0$. Standard deviation has been marked

równowagowych. Znacznie częściej w publikacjach opisujących proces adsorpcji z roztworów stosowany jest model Freundlicha będący czysto empiryczną zależnością [Chefetz i wsp., 2000; Chowdhury i wsp., 2011; Singh i wsp., 2011]. W ramach badań porównawczych wykonano również oznaczenia adsorpcji DHTz na węglu aktywnym (rys. 3). Także w tym przypadku otrzymano dobre wartości współczynników korelacji dla modelu Langmuira i Freundlicha, których wartość wyniosła odpowiednio 0,99 i 0,97. Maksymalne pokrycie powierzchni węgla monowarstwą adsorbentu (A_m) wg modelu Langmuira wyniosło $0,32 \text{ mol kg}^{-1}$, co jest wartością tylko cztery razy większą niż przy analogicznej wartości A_m uzyskanej w przypadku próbki z poziomu 10 – 20 cm ($0,079 \text{ mol kg}^{-1}$). Można zatem stwierdzić, że proces adsorpcji DHTz na badanych gruntach zachodzi dosyć wydajnie. Może mieć to istotne znaczenie zarówno dla zastosowań materiałów sorpcyjnych na bazie torfu przy oczyszczaniu wody ze związków o podobnym charakterze chemicznym jak i dla samej akumulacji DHTz w glebie. Adsorpcja DHTz w glebie może wiązać się także z obojętnością elektryczną tego związku w roztworze wodnym oraz względnie niedużą rozpuszczalnością, wynoszącą około $500 - 600 \text{ mg l}^{-1}$, co można było stwierdzić podczas przygotowywania roztworu DHTz dla szeregu stężeń, przy których badano proces adsorpcji. Zależność między właściwościami takimi jak rozpuszczalność w wodzie czy też hydrofobowość danego związku chemicznego a jego adsorpcją w glebach była wykazywana w pracy Wen i wsp. [2012].



Rys. 3. Izotermy adsorpcji 3,6-dihydrzynotetrazyny na węglu aktywnym. Symbole reprezentują dane eksperymentalne, linią krzywą ciągłą opisano przebieg zależności wg modelu Langmuira, linią przerywaną wg modelu Freundlicha. Linia prosta reprezentuje styczną do funkcji modelu Langmuira w $C_{eq}=0$. Zaznaczono odchylenie standardowe

Fig. 3. Isotherms of adsorption of 3,6-dihydrzynotetrazyny on activated carbon. Symbols represent experimental data, solid curve line – Langmuir model, dashed curve line – Freundlich model, solid straight line is a tangent to Langmuir function in $C_{eq}=0$. Standard deviation has been marked

Dla obu zastosowanych adsorbentów wyznaczono wartość zmiany entalpii swobodnej adsorpcji (tab. 2) na poziomie $-16,0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-17,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $-26,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ odpowiednio dla gleby z poziomu 10 – 20 cm, torfu z poziomu 80 – 90 cm i węgla aktywnego. Otrzymane wyniki wskazują na uprzywilejowanie termodynamiczne badanego procesu adsorpcji w temperaturze 25°C i z racji powiązania matematycznego ze stałą adsorpcji K_{ads} są skorelowane z samą wielkością adsorpcji przyjmując największe wartości dla węgla aktywnego.

PODSUMOWANIE

Zastosowane modele Langmuira i Freundlicha bardzo dobrze opisywały eksperymentalnie wyznaczoną zależność wartości adsorpcji DHTz na powierzchni cząstek glebowych od stężenia równowagowego, o czym świadczą otrzymane wartości współczynników korelacji dla obu nieliniowych modeli. Adsorpcja DHTz w badanych utworach była stosunkowo znaczna, zarówno w próbce pobranej z głębokości 10 – 20 cm jak i głębiej, w torfie pobranym z poziomu 80 – 90 cm. Fakt ten może wskazywać na potencjalne zatrzymywanie DHTz i związków pochodnych w glebach organicznych,

co w zależności od warunków, może ograniczyć ich migrację do występujących głębiej warstw wodonośnych. Należy jednak pamiętać, że pochodne tetrazyny nie są obojętne dla stanu mikrobiologicznego gleby i ich znaczniejsza akumulacja w tym środowisku może istotnie wpływać na aktywność biochemiczną.

LITERATURA

- Borkowski A., Szala M. 2010. Wpływ pochodnych 1,2,4,5-tetrazyny na wzrost bakterii glebowych oraz aktywność enzymatyczną w glebie. *Nauka, Przyroda, Technologie* 4(6), 70.
- Borkowski A., Szala M., Wolicka D. 2011. Influence of 1,2,4,5-tetrazine derivatives on growth of bacterial consortium isolated from soil. *Chemistry & Ecology* 27(1): 57–68.
- Chefetz B., Deshmukh A.P., Hatcher P.G. 2000. Pyrene sorption by natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 34: 2925–2930.
- Chowdhury S., Mishra R., Saha P., Kushwaha P. 2011. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. *Desalination* 265: 159–168.
- Chavez D., Hiskey M., Gilardi D. 2000. 3,3-Azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine): A novel high-nitrogen energetic material, *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 39 p.1791.
- Marcus H., Remanick A. 1963. The reaction of hydrazine with 3,6-diamino-s-tetrazine, *Journal of Organic Chemistry* 28 (9) p. 2372.
- Coburn M., Hiskey M., Lee K., Ott D., Stinecipher M. 1993. Oxidation of 3,6-diamino-1,2,4-tetrazine and 3,6-Bis(S,S-dimethylsulfilimino)-1,2,4,5-tetrazine, *Journal of Heterocyclic Chemistry* 30 p. 1593
- McCarty G.W., Bremner J.M. 1989. Inhibition of nitrification in soil by heterocyclic nitrogen compounds. *Biol Fertil Soils* 8: 204–211.
- Singh R.P., Singh S., Srivastava G. 2011. Adsorption thermodynamic of Carbaryl onto four texturally different Indian soil. *Adsorption Science & Technology* 29(3): 277–288.
- Wen Y., Su L.M., Qin W.C., Fu L., He J., Zhao Y.H. 2012. Linear and non-linear relationship between soil sorption and hydrophobicity: Model, validation and influencing factors. *Chemosphere* 86: 634–640.
- Yu Q., Chen Y., Ye X., Tian G., Zhang Z. 2007. Influence of the DMPP (3,4-dimethyl pyrazole phosphate) on nitrogen transformation and leaching in multi-layer soil columns. *Chemosphere* 69: 825–831.
- Zerulla W., Barth T., Dressel J., Erhardt K., Horchler von Locquwngnien K., Pasda G., Radle M., Wissemeier A.H. 2001. 3,4-Dimethylpyrazole phosphate (DMPP) – a new nitrification inhibitor for agriculture and horticulture. *Biol Fertil Soils* 34: 79–84.

Praca badawcza finansowana ze środków na naukę MNiSW w latach 2011–2012 jako projekt badawczy WTC WAT nr 08-984 oraz UW DSM 100600/14.

ADSORPTION OF 3,6-DIHYDRAZINOTETRAZINE (DHTZ) ON ORGANIC SOIL (PEAT)

Summary. At present intensively studied group of high-energetic materials are heterocyclic compounds containing nitrogen in the molecule. Research on the influence of some of this

group of compounds on the growth of microorganisms in the soil clearly indicate their potential role in significant modification of the biochemical activity in this environment. Earlier studies on 3,6-dihydrazinotetrazine and their impact on microbial and enzymatic activity in soil have shown that this compound, on the one hand is characterized by high toxicity in relation to soil bacteria *in vitro*, but on the other hand one weakly affect the activity of dehydrogenases measured directly in the soil. This may suggest the significant adsorption of DHTz on the soil. In this paper the presented studies of adsorption of DHTz on selected organic soils have been carried out using the Langmuir model and Freundlich model. The results indicate a considerable process of adsorption of this compound on the studied soils, as indicated by the parameter of the maximum coverage of the adsorbent surface by adsorbate according to Langmuir model.

Key words: adsorption isotherms, 3,6-dihydrazinotetrazine, organic soil, peat.