

*Лиа ПААЛЬМЕ, Хельви УЙБОПУУ,  
М. ГУБЕРГРИЦ, Э. СЛЕПЯН*

## ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РАСТЕНИЙ НА ФОТОИНИЦИИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ БЕНЗ(а)ПИРЕНА

*Lia PAALME, Helvi UIBOPUU, M. GUBERGRITS, E. SLEPIAN. MÕNINGATE TAIMEDES SISAL-  
DUVATE ÜHENDITE MOJU BENS(a)PÜREENI FOTAINITSIEERITUD OKSÜDAT-  
SIOONILE*

*Lia PAALME, Helvi UIBOPUU, M. GUBERGRITS, E. SLEPYAN. ACTION OF SOME NATURAL  
SUBSTANCES OF PLANTS ON THE PHOTOINDUCED OXIDATION OF BENZO(a)-  
PYRENE*

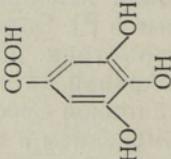
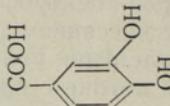
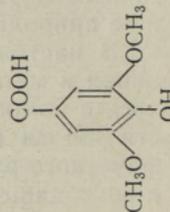
В настоящее время установлено, что многие растения способны поглощать и деструктировать химические бластоогены, в частности, полициклические углеводороды (ПАУ), в числе которых наиболее значительным является бенз(а)пирен (БП) [1-3]. В связи с этим интересно установить возможное влияние на окислительные превращения БП ряда природных соединений растений, в особенности тех, которые известны как оказывающие воздействие на деление и дифференциацию клеток, энергетический статус и антипаразитальный эффект, т. е. обладающих высокой и разносторонней биологической активностью. На процесс окисления БП, инициированного УФ-излучением, способны активно воздействовать не только другие ПАУ, но и ряд биологически активных веществ [4]. Имеются, следовательно, все основания полагать, что аналогичным образом на скорость и эффективность деградации БП влияют и те природные соединения растений, о которых речь шла выше.

В настоящем исследовании использованы экспериментальные установки и методика, описанные в [5]. Содержание БП в системе определялось с помощью спектрофотометрии: по максимуму поглощения в области 388 нм (с внесением поправки на наличие фона) после хроматографического разделения реакционной смеси в тонком слое окиси алюминия в восходящем потоке с применением в качестве избирательного элюента смеси хлороформ — петролейный эфир (1 : 9) и выделением зоны БП по флуоресценции при облучении в области 360 нм.

Перечень соокисляемых с БП биологически активных соединений приведен в табл. 1. Это — двухосновные насыщенные кислоты (1—6) с различной длиной углеродной цепи, полифункциональные оксикислоты (7—13) ароматической природы и некоторые витамины (14, 15). Эксперимент проводился с растворами БП при неизменной концентрации  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л в этаноле (96%) и ацетоне (хч) при варьировании относительной молярной концентрации второго компонента в пределах, указанных в табл. 1. Интенсивность облучения  $\sim 10^{16}$  квант/мл·сек.

Таблица 1

Относительная скорость разложения ( $k/k_0 = I$ ) БП под влиянием органических кислот в зависимости от их молярного соотношения  $M/M_0$

Номер соед.	Наименование	Структурная формула	Фотолиз										Радио- лиз	
			в этаноле					в ацетоне						
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
1	Янтарная	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	0,80	0,70	—	0,70	0,60	—	0,70	0,60	—	—	—	—
2	Глутаровая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	1,00	1,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
3	Адипиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	1,20	1,25	1,30	—	—	—	—	—	—	—	—	
4	Пимелиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	0,75	0,90	1,00	—	—	0,60	0,55	0,75	—	—	—	
5	Пробковая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	0,80	0,90	—	—	—	0,50	0,75	0,90	—	—	—	
6	Азелаиновая	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	0,70	0,60	—	—	—	—	0,80	—	—	—	—	
7	Галловая		0,90	0,50	—	0,60	0,40	—	0,25	0,67	—	—	—	
8	Протокатеховая		1,00	1,00	1,00	0,75	0,40	—	—	—	—	—	—	
9	Сиреневая		0,90	1,20	—	—	1,10	1,20	—	—	—	—	—	

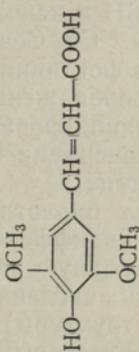
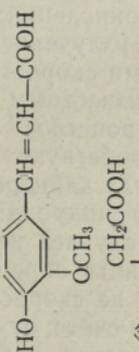
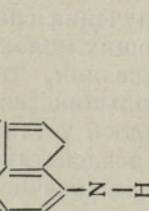
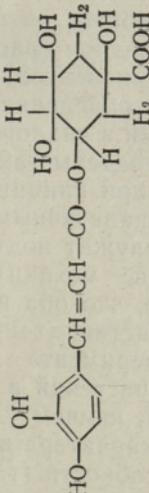
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
10	Синаповая	 <chem>COc1cc(O)c(C=C)cc1OC</chem>	0,60	0,70	—	0,50	0,55	—	0,62
11	Феруловая	 <chem>COc1cc(O)c(C=C)cc1OC</chem>	0,65	0,30	—	0,40	0,60	—	0,70
12	$\beta$ -индолилуксусная	 <chem>CC(=O)Oc1ccc2c(c1)c[nH]2</chem>	1,20	1,15	—	0,50	0,20	—	—
13	Хлорогеновая	 <chem>OC1=CC=C(C=C1C(=O)C=C)OC2C(O)C(O)C(O)C(=O)O2</chem>	0,50	0,40	—	0,40	0,25	—	—
14	Аскорбиновая (витамин С)		0,70	0,45	0,25	—	—	—	0,97
15	$\alpha$ -токоферол (витамин Е)		1,55	2,05	2,55	0,95	—	—	0,82

Таблица 2

Относительная скорость ( $v_x/v_0$ )  
фотоиницированного окисле-  
ния кислот (исходная  
концентрация  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л)

Номер соед. по табл. 1	УФ-облу- чение	Радиолиз
7	28	1,7
8	10	—
9	30	—
10	48	3,4
11	60	—
12	12	—
13	24	—
14	очень высокая	2,4
15	86	0,28

Вещества (1—15) подвергнуты дополни-  
тельной очистке путем двойной перекристал-  
лизации.

В результате эксперимента установлено,  
что изменение концентрации БП во времени  
происходит по кажущемуся нулевому по-  
рядку суммарной реакции превращения кан-  
церогена, независимо от природы второго  
компонента. На этом основании определены  
значения констант скорости фотоинициро-  
ванного окисления БП:  $k_0$  — для отдель-  
ного и  $k$  — для совместного с одним из пере-  
численных веществ окисления. Скорость раз-  
дельного превращения некоторых из них  
(7—15), отнесенная к показателю скорости  
деградации БП в аналогичных условиях  
( $v_x/v_0$ ), представлена в табл. 2.

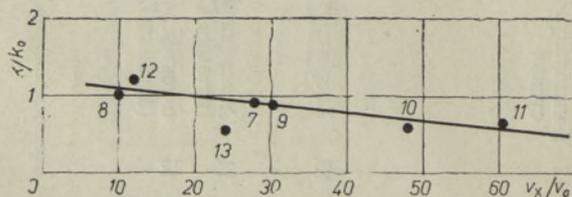
Данные эксперимента свидетельствуют о  
том, что воздействие соединений (1—15) на  
скорость окислительного превращения БП  
может быть либо ускоряющим ( $k/k_0 > 1$ ),

либо замедляющим ( $k/k_0 < 1$ ); в некоторых случаях влияние добавки  
второго компонента, в зависимости от величины его относительной кон-  
центрации, неоднозначно. Так, соединения (3, 12, 15) действуют как вы-  
раженные сенсibilизаторы; (1, 11, 13, 14) — как ингибиторы; некото-  
рые же из изучаемых соединений могут при низких концентрациях  
замедлять, а при более высоких — сенсibilизировать активированное  
окисление БП (4, 9, 10).

Дальнейшая обработка экспериментального материала для группы  
ароматических оксикислот (раствор в этаноле при эквимолярной кон-  
центрации обоих компонентов) показала, что ингибирующее действие  
каждого соединения определяется его реакционной способностью при  
раздельном окислении в аналогичных условиях (см. рисунок).

В табл. 1 и 2 приведены также данные соокисления БП и некоторых  
изучаемых веществ при инициировании их  $\gamma$ -излучением  $^{60}\text{Co}$ . Совпаде-  
ние этих данных с аналогичными показателями скорости фотоинициро-  
ванного окисления служит подтверждением известным соображениям [5]  
о некотором сходстве механизмов обоих процессов инициированного  
окисления: очевидно, что оба излучения способствуют генерации одних  
и тех же активных частиц, атакующих молекулу канцерогена.

Результаты эксперимента показали, что природные биологически  
активные вещества растений в большинстве случаев не индифферентны  
по отношению к БП, причем удалось установить определенную тенден-  
цию в зависимости характера их воздействия на скорость окисления БП  
от реакционной способности (т. е., в конечном счете, от структуры) каж-  
дого соединения. В связи с этим представляется перспективным как  
углубленное изучение закономерностей, связанных с описанными явле-



Ингибирующее действие на БП  
ароматических кислот в зависи-  
мости от их раздельной скоро-  
сти разложения (нумерация  
соед. по табл. 1).

ниями, так и выявление среди природных соединений растений веществ, способных активно ускорять разрушение БП.

Авторы выражают благодарность А. Когерман за представленный препарат витамин Е.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дурмишидзе С. В. Распределение ароматического кольца некоторых экзогенных соединений в растениях. Тбилиси, 1975.
2. Проблемы онкологии и тератологии растений. Л., 1975.
3. Шабад Л. М. О циркуляции канцерогенов в окружающей среде. М., 1973.
4. Паальме Л. П., Кирсо У. Э., Кару Т. И., Губергриц М. Я. Физико-химическая модель для оценки превращений и канцерогенной активности полициклических углеводородов. — *Вопр. онкологии*, 1975, № 10, с. 56—62.
5. Уйбопуу Х., Туулметс А., Паальме Л., Губергриц М. Исследование кинетики инициированного  $\gamma$ -излучением окисления полициклических ароматических углеводородов. — *Реакц. способн. орг. соед.*, 1975, т. 12, вып. 2 (44), с. 407—412.

*Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию  
16/VI 1977

*Ботанический институт  
Академии наук СССР*