

Хельви УЙБОПУУ, М. ГУБЕРГРИЦ, Э. РАЯВЕЭ

КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАДИОЛИЗА НЕКОТОРЫХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Исследование кинетики и макромеханизма окислительного радиолитического разложения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) различного строения, обладающих различной биологической активностью, зачастую и канцерогенными свойствами, имеет существенное значение в познании процессов, управляющих активированной окислительной деградацией канцерогенных веществ в окружающей среде. В естественной и принудительной деградации экзогенных загрязнений среды зачастую принимают участие сразу несколько ПАУ, наличие которых в смеси с бенз(а)-пиреном (БП) может оказать влияние на кинетику его окислительного разложения. В данной работе, кроме определения кинетических показателей разложения ряда ПАУ, сделана попытка установить их взаимное влияние при окислении, инициированном γ -излучением ^{60}Co .

Эксперименты и их обсуждение

Методика экспериментального исследования и связанного с ним физико-химического и аналитического контроля описана в [1]. Перечень подвергнутых облучению ПАУ приведен в табл. 1. Растворы ПАУ в «хч» *n*-октане (концентрация $\approx 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) облучались на установке РХ- γ -30 при мощности дозы $\approx 10^{16}$ эВ/мл·с. Для получения сопоставимых данных для всей серии ПАУ, облученных при разных мощностях, в каждом цикле параллельно облучался раствор БП — как своего рода «внутренний

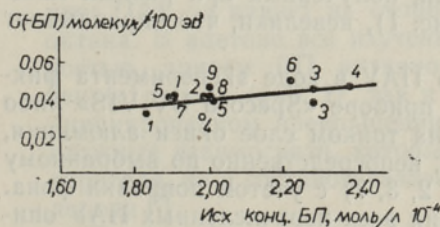


Рис. 1. Зависимость радиационного выхода $G(-\text{БП})$ от исходной концентрации при разных мощностях дозы облучения: 1 — 0,45; 2 — 0,55; 3 — 0,60; 4 — 0,65; 5 — 0,80; 6 — 0,86; 7 — 1,22; 8 — 1,4 и 9 — 1,7 Мрад/ч.

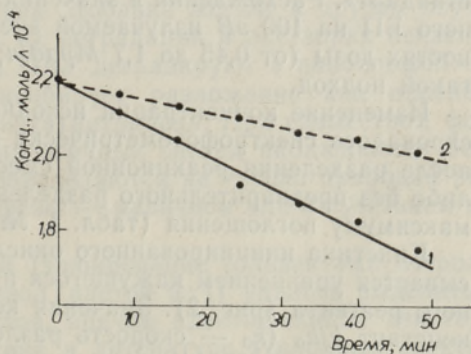











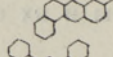




Рис. 2. Разложение бенз(е)пирена в ацетоне отдельно (1) и совместно с БП (2).

Таблица 1

Изученные ПАУ и кинетическая характеристика их окислительной деградации

Номер	Наименование и структурная формула	Фирма-изготовитель	k/k_0	Радиационный выход G (—ПАУ), молекул/100 эВ
1	Антрацен * 		1,06	0,057
2	Фенантрен 	Союзхимреактив	0,25	0,012
3	Трифенилен 	„	0,17	0,008
4	Пирен 	„	0,31	0,016
5	Хризен 	Austrowaren	0,31	0,012
6	Бенз(а)антрацен 	British Drug Houses Ltd.	0,74	0,025
7	Бенз(б)антрацен 	Schuchardt	19,7	≈ 0,7
8	Перилен 	Союзхимреактив	0,94	0,039
9	Бенз(а)пирен 	Fluka AG	1,0	0,044
10	Бенз(е)пирен 	Buchs SG	0,28	0,012
11	Дибенз(а, с)антрацен 	Gee Lawson Chemicals	0,56	0,021
12	Дибенз(а, h)антрацен 	„	0,59	0,022
13	Дибенз(а, j)антрацен 	„	0,76	0,034
14	Коронен 	Союзхимреактив	0,48	0,019

* Очищен методом, зонной плавки.

стандарт». Расхождения в значениях радиационного выхода превращенного БП на 100 эВ излучаемой энергии, полученных при разных мощностях дозы (от 0,45 до 1,7 Мрад/ч; рис. 1), невелики, что оправдывает такой подход.

Изменение концентрации исходного ПАУ в ходе эксперимента фиксировалось спектрофотометрически на приборе «Specord UV VIS» либо после разделения реакционной смеси на тонком слое окиси алюминия, либо без предварительного разделения, непосредственно по выбранному максимуму поглощения (табл. 1, № 1, 2, 3, 7) с учетом поправки фона.

Кинетика инициированного окисления всех перечисленных ПАУ описывается уравнением кажущегося нулевого порядка — по убыли исходного реагента (рис. 2). Значения констант скорости k и относительных констант k/k_0 (k_0 — скорость разложения БП в параллельном опыте) даны в табл. 1. Различия в значениях k/k_0 и радиационного выхода инициированного окисления для изученных ПАУ, за исключением высокореакционноспособного тетрацена, ограничены одним порядком.

Таблица 2

Кинетика раздельной и совместной окислительной деградации бенз(а)пирена в эквимольярных смесях с пиреном, бенз(е)пиреном и бенз(а)антраценом

Мощность дозы, рад/с	Реагент	Растворитель	Исходная конц., 10^{-4} М	Константа скорости (k), 10^{-5} моль/л·ч	Константа деградации (k'), 10^{-5} с $^{-1}$	Радиационный выход G (-ПАУ), молекул/100 эВ	
240	БП*	Бензол	2,20	2,2	2,8	0,025	
		Октан	2,22	4,5	5,6	0,051	
		Ацетон	1,91	46,4	67,6	0,57	
	Пирен	Бензол	2,20	0,51	0,64	0,006	
		Октан	2,20	1,40	1,76	0,016	
		Ацетон	1,98	5,0	7,06	0,06	
	Совместно с БП	Ацетон	2,00	3,4	4,72	0,045	
	220	Бенз(е)пирен	Бензол	2,10	0,45	0,60	0,005
			Октан	1,90	0,97	1,42	0,012
Ацетон			2,20	6,0	7,58	0,072	
Совместно с БП		Ацетон	2,20	2,5	3,16	0,03	
190		Бенз(а)антрацен	Бензол	1,62	0,63	1,08	0,009
	Октан		1,94	1,7	2,43	0,025	
	Ацетон		1,80	21,2	32,7	0,32	
	Совместно с БП	Ацетон	1,80	13,6	21,0	0,22	

* Не приводятся кинетические показатели деградации БП в совместных опытах с бенз(е)пиреном и бенз(а)антраценом.

Эксперимент по совместному радиолитизу проведен для трех эквимольярных смесей БП: с пиреном, бенз(е)пиреном и бенз(а)антраценом при неизменной исходной концентрации $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л с использованием в качестве растворителей бензола, *n*-октана и ацетона. Основные кинетические показатели приведены в табл. 2.

Значения констант скорости деградации во всех случаях определяются природой растворителя и убывают в ряду ацетон > октан > бензол. При совместном радиолитизе систем БП + инактивные [пирен, бенз(е)пирен] или слабо активный [бенз(а)антрацен] ПАУ выявляется общая закономерность: добавка второго компонента не влияет на кинетику превращения основного канцерогена. Добавка же БП к другим изученным ПАУ не влияет на скорость их деградации в растворах бензола и октана. В ацетоне все изученные ПАУ деградируют с наибольшей скоростью, причем БП активно ингибирует разложение как пирена и бенз(е)пирена (рис. 2), так и бенз(а)антрацена. При совместном фотоинициированном превращении аналогичных систем наблюдаются более сложные взаимосвязи, которые определяются не только природой растворителя, но и составом газовой фазы — наличием или отсутствием кислорода [2].

Тонкослойной хроматографией (элюирование сольвентами петролейный эфир : хлороформ 9 : 1 и бензол : ацетон 9 : 1) удалось выделить из реакционных смесей ряд продуктов, причем идентификация некоторых из них затруднена из-за отсутствия в литературе эталонных спектров. Наиболее широкий набор продуктов образуется при окислительном радиолитизе ПАУ в ацетоне — при инициированном превращении БП в

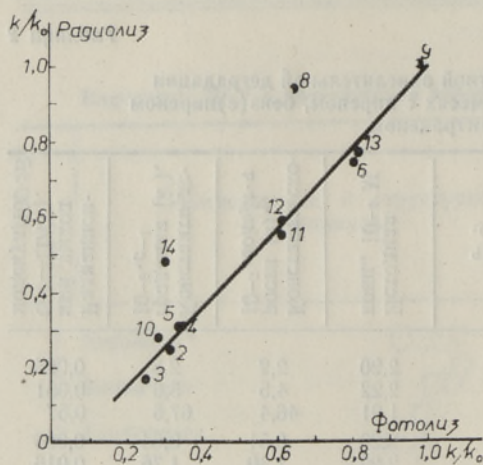


Рис. 3. Сопоставление кинетических данных двух процессов инициированного окисления (фотолиз и радиолиз). Нумерация соединений по табл. 1.

основном образуется его 6-метилпроизводное, но идентифицированы и другие моно- и диметилпроизводные: 1-метил-, 1,6-, 3,6- и 3,12-диметилбенз(а)пирен. Образуются также метилпроизводные (1-метил- и 4-метилпирен) при облучении пирена в ацетоне, причем в реакционной смеси содержатся и $-\text{OCH}_3$ - и $-\text{COOH}$ -содержащие продукты. Реакции окисления протекают с образованием хинонов: 3,12-, 3,6- и 1,6-хинонов из БП, бенз(а)антрахинона из бенз(а)антрацена, дибенз(а,н)-антрахинона из дибенз(а,н)антрацена. В случае облучения БП в октане протекает частичное гидрирование его молекулы с образованием 7,8,9,10-тетрагидробенз(а)пирена.

Полученные данные показывают, что суммарный процесс инициированного γ -излучением окисления ПАУ представляет собой комплекс последовательных и параллельных реакций окисления, восстановления, алкилирования, конденсации и полимеризации.

Значения k/k_0 (табл. 1) хорошо сопоставимы с соответствующими данными для фотоиницированного окисления тех же ПАУ в бензоле [3] (рис. 3; $r=0,9945$), за исключением перилена, коронена и тетрацена. В серии дибензпиренов также наблюдались отклонения от общей хорошей корреляции [4].

Что касается сравнительной эффективности обоих процессов, то фотоиницированное окисление оказывается по всем показателям значительно эффективнее γ -радиолиза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уйбопуу Х. М., Губергриц М. Я., Раявез Э. Л. Окислительный гамма-радиолиз 3,4-бензпирена в жидкой фазе. — Изв. АН ЛатвССР, 1973, № 3 (308), с. 116—118.
2. Паальме Л. П., Губергриц М. Я. К вопросу о естественной деградации бенз(а)пирена и других углеводородов в составе загрязнений, попадающих в водоемы. — В кн.: Материалы IV Всесоюзного симпозиума по современным проблемам самоочищения и регулирования воды. Таллин, 1972, с. 62—67.
3. Паальме Л., Туулметс А., Кирсо У., Губергриц М. Реакционная способность полициклических ароматических углеводородов в процессе фотоиницированной деградации. — Реакц. способн. орг. соед., 1974, т. 11, вып. 2(40), с. 313—322.
4. Паальме Л. П., Уйбопуу Х. М., Пахапилль Ю. А., Губергриц М. Я., Жакинзон П. С., Бахна Л. Реакционная способность и молекулярная структура бензпроизводных пирена. — В кн.: Окисление канцерогенных полициклических углеводородов производных бенз(а)пирена. Таллин, 1978, с. 50—56.

Helvi UIBOPUU, M. GUBERGRITS, E. RAJAVEE

MÕNINGATE POLÜTSÜKLILISTE AROMAATSETE
SÜSIVESINIKE RADIOLÜÜSI KINEETIKA

Artikkel käsitleb mõningate polütsükliliste aromaatsete süsivesinike degradatsiooni γ -kiirguse (^{60}Co) toimel hapniku manulusel *n*-oktaani lahuses. Kõigil uuritud juhtudel toimus sunmaarne lagunemine nulljärku reaktsiooni järgi. Koossüsteemides (bens(a)püreen ekvimolaarses segus kas püreeni, bens(e)püreeni või bens(a)antratseeniga) ei mõjasta bens(a)püreen teise süsivesiniku degradatsiooni kiirust benseenis ja *n*-oktaanis, kuid aeglustab kõigi kolme lagunemist atsetoonis, kusjuures teise komponendi lisamine ei mõjasta bens(a)püreeni degradatsiooni üheski nimetatud solvendis. Degradatsiooni kiirus sõltub kasutatud lahusti loomusest ja väheneb järjekorras atsetoon > *n*-oktaan > benseen.

Määratud kiiruskonstandid on heas vastavuses fotonitsieeritud degradatsioonil saadud tulemustega.

Helvi UIBOPUU, M. GUBERGRITS, E. RAJAVEE

THE KINETICS OF OXIDATIVE RADIOLYSIS
OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS

The kinetics of γ -(^{60}Co)initiated oxidation of a series of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in *n*-octane solution was studied and the apparent zero-order of the total reaction was established. In binary systems (the equimolar $2 \cdot 10^{-4}$ M solutions of benzo(a)pyrene with pyrene, benzo(e)pyrene or benzo(a)anthracene) the added PAH did not influence the degradation rate of benzo(a)pyrene in benzene, *n*-octane or acetone. The benzo(a)pyrene had no influence on other PAH in benzene and *n*-octane, but inhibited their oxidation in acetone. The rate of the oxidative radiolysis of PAH depends on the nature of the solvent and decreases in the order acetone > *n*-octane > benzene.

The kinetic data on the radiolytic oxidative degradation of PAH are in a good accordance with corresponding data on their photooxidation.