

УДК 547.7 : 542.943

Helvi UIBOPUU*, Uuve KIRSO*, Pierre Cyr JACQUIGNON**

KARBASOOLIDE LAGUNDAMINE TAHKEL KANDJAL

Karbasoolid nagu mitmed muud polü- ja heteropolütsüklilised areenid (PA, HA) on enamikus tehnogeensed saasteained, mida tehnika jätkuva progressi tõttu üha enam satub looduskeskkonda. Viimasel aastakümnel on välja töötatud analüüsimeetodid lämmastikku sisaldavate HA-de määramiseks eri objektides — atmosfääri aerosoolides [1], vetes [2], saastunud veekogude põhjasetetes [3], kommunaalvete puhastusseadmete jääkaktiivmudas [4], looduslikes ja sünteetilistes vedelkütustes [5, 6] ning mujal. On uuritud aerosoolse orgaanika keemilist koosseisu (PA-d, HA-d, aromaatsed karbonüülid, ketoonid, fenoolid jne.) ja nimetatud komponentide mutageenset toimet [7]. Ühe tüüpilisema HA-de ühendite grupi — dibenso(*c, g*)karbasooli ja tema alküülidriivaatide — organospetsiifilist kantserogeensust on korduvalt tõestatud [8–11], kuid vähem on senini tähelepanu pööratud HA-de ärastamise probleemidele. Mitmete polüareenide (sealhulgas karbasooli ja dibenso(*c, g*)karbasooli) fotolüüsi katsed on lubanud väita, et päikese initsieeritud fotolüüs on peamine protsess vees lahustunud PA-de ja HA-de lagunemisel [12]. Teiselt poolt on aga teada, et nii PA-de kui ka HA-de lahustuvus vees on väga vähene [13], ja tõenäone on, et sagedasti on hüdrofoobne orgaaniline saasteaine looduses adsorbeerunud mingile kandjale. Sellega seoses on uuritud faasidevahelise ülekande probleeme, mis võivad oluliselt mõjutada HA-de transporti ja lagunemist veekogudes ning pinnases [14].

Kas keskkond praegu ja edaspidi jõuab nende kantserogeensete ja toksiliste ainete lagundamisega toime tulla? Sellele küsimusele vastuse saamiseks on otstarbekas uurida nimetatud ainete oksüdatiivseid lagunemise protsesse laboratoorsetes katsetes, imiteerides looduses mõjuvaid tegureid. Käesolevas töös on määratud rea karbasoolide lagukineetika tahkel disperssel kandjal õhuhapniku manulusel. Kandjaks on valitud Al_2O_3 , mida tavapäraselt kasutatakse PA-de õhukese kihi kromatograafiliseks analüüsiks ja millel on kantserogeenide keemia laboratooriumis varem uuritud seitsme PA fotoinitsieeritud lagundamise kineetikat [15].





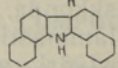
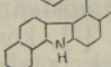

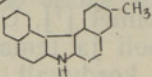
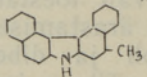
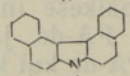
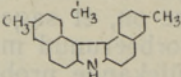
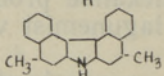
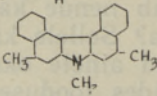
Katseline osa

Reaktiivid. Tabelis loetletud 13 karbasooli on sünteesitud ja puhastatud Prantsusmaa Rahvusliku Teadusuuringute Keskuse Looduslike Ühendite Keemia Instituudis ja antud Eestise laboratoorseteks uuringuteks vastavalt koostöölepingule. Solvendid — benseen ja *n*-oktaan — on võimalikest aromaatsetest lisanditest puhastatud aktiivsõel; atsetoon on UV-spektroskoopia uuringuteks (Chemapol, Tšehhi-Slovaki Liitvabariik); Al_2O_3 Brockmanni II aktiivsusastmega (Reanal, Ungari).

* Eesti Teaduste Akadeemia Keemia Instituut. 200108 Tallinn, Akadeemia tee 15. Estonia.

** Institut de Chimie des Substances Naturelles C.N.R.S. (Rahvusliku Teadusuuringute Keskuse Looduslike Ühendite Keemia Instituut). 91 190 Gif-sur-Yvette. France.

Karbasoolide tahkefaasilise autooksüdatsiooni kineetika

Jrk. nr.	Karbasool	Algkiirus $v_0 \cdot 10^{-13}$ mooli/s	50% lagu τ tundi	Oksüdatsiooni- potentsiaal $E_{1/2}$, V [16]
1		5,19	25	0,81', 1,05''
2		7,28	60	1,00
3		14,59	7,7	0,71', 0,85''
4		5,83	34,1	1,05
5		11,33	29,8	0,94*
6		5,28	65	0,93*
7		10,81	10,4	0,92*
8		10,64	13,5	0,75', 0,92''
9		8,75	21,6	0,91*
10		8,47	16,3	0,92
11		10,81	10,4	0,71', 0,88''
12		20,14	6,9	0,73', 0,83''
13		17,5	6,5	0,79

' ja '' on vastavalt elektrooksüdatsiooni esimese ja teise poolaine potentsiaalid.

* arvutatud sõltuvusest $E_{1/2} - E_{S_1 - S_0}$. Esimese ergastatud singleti energia väärtus on määratud spetsiaalses eksperimentis [17].

Katsemetoodika. Ühemillimeetrise Al_2O_3 kihiga kaetud õhukese kihi kromatograafia plaatidele 130×180 mm kanti stardijoonele kitsa ribana *n*-oktaanis lahustatud HA-d koguses $5 \cdot 10^{-8}$ mooli. Pärast eksponeerimist toatemperatuuril õhu ja tavalise valguse käes eraldati produktidest solventide seguga (benseen ja atsetoon vahekorras 9:1) elueerimisel lähteaine, märgiti viimase asukoht plaadil iseloomuliku fluorestsentsi järgi (v. a. karbasool ja *N*-metüülkarbasool) ja pesti see välja kas benseeni või atsetooniga. Karbasoolide sisaldus proovis mõõdeti spektrofotomeetriliselt (Specord UV-VIS) sobiva maksimumi juures ja arvutati kalibreerimiskõverate järgi fooni arvesse võttes. Produktid pesti plaadilt etanooliga ja mõõdeti nende UV absorptsioonispektrid vahemikus $50 - 20 \cdot 1000$ cm^{-1} .

Tulemused ja analüüs

Karbasoolide lagukõverad on kirjeldatavad formaalse kineetika 1. ja 2. järku võrrandite abil, millede järgi on integraalmeetodil arvatud tabelis toodud nn. poolestusajad τ [18]. Joonis 1 illustreerib mõne karbasooli ja võrdlussüsteemina toodud benso(a)püreeeni (BaP) lagukineetikat Al_2O_3 -l. Katse viga ei ületa 10%. Pikemate katseageade puhul aeglustub laguprotsess asümptootiliselt, nii et 100%-list lähteaine kadu ei saavutata ka ~ 100 tunni möödudes. Tõenäoliselt ekraniseerib oksiidi kiht osa adsorbeerunud molekulidest ja need jäävadki reageerimata. Karbasoolide reaktsioonivõime hindamiseks ja nende omavaheliseks võrdluseks on arvatud oksüdatsiooni algkiirus v_0 , mille väärtus on toodud tabelis. Katse vastandada algkiirust varasemas eksperimendis määratud oksüdatsioonipotentsiaali $E_{1/2}$ väärtusele oli edukas (joon. 2):

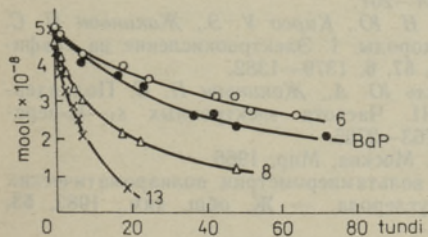
$$\log v_0 = -1,996E_{1/2} - 10,192$$

$$n=13; r=-0,96; s=0,07.$$

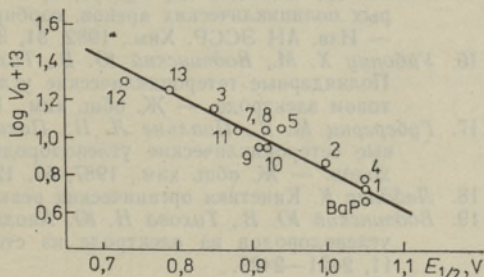
Antud sõltuvusest langeb välja dibenso(a,g)karbasool (nr. 6 tabelis), sisse on aga arvatud järgmised andmed BaP kohta:

$$v_0 = 4,58 \cdot 10^{-13} \text{ mooli/s}; \tau = 49,4 \text{ t}; E_{1/2} = 1,05 \text{ V} [19].$$

Ühendi oksüdatsioonipotentsiaal on seostatav nii tema ionisatsioonipotentsiaali I_p kui ka laengu ülekandekompleksi ΔE_{ctc} väärtusega [16]. Need näitajad on otseses sõltuvuses ühendi struktuurist. Seega võib ka $E_{1/2}$ väärtuse järgi hinnata HA-de reaktsioonivõimet autooksidatsiooni-reaktsioonides. Teades saasteainete füsikokeemilisi näitajaid võib prognoosida nende käitumist looduskeskkonnas. Muidugi tuleb arvestada asjaolu, et üheaegselt esinevad koos erinevad ühendid, mis keerulistes segudes võivad omavahel mõjutada (initsieerida või inhibeerida) lagureaktsioonide kulgu, ja et nende segude koosseis ilmastiku toimel pidevalt muutub. Siinses uurimuses kasutatud meetodika korral lagunevad suhteliselt kiiremini kantserogensed karbasoolid. Ühe katseeria andmed ei võimalda teha sügavamaid järeldusi kõikide heteropolüareenide looduslike laguprotsesside kohta.



Joon. 1. Karbasoolide tahkefaasilise autooksidatsiooni kineetilised kõverad. Numeratsioonitabelis.



Joon. 2. Karbasoolide autooksidatsioon tahkel kandjal. Algkiiruse v_0 sõltuvus oksüdatsioonipotentsiaali $E_{1/2}$ väärtusest. Numeratsioonitabelis.

Kokkuvõte

1. Tahkele kandjale (mineraalidele) adsorbeerunud karbasoolid oksüdeeruvad õhuhapniku toimel.

2. Karbasoolide lagukiirused on erinevad ja sõltuvad ühendi keemilisest struktuurist. 50%-seks lagunemiseks vajalik aeg varieerub pii-rides 6–60 tundi.

1. *Masclat, P., Bresson, M. A., Beyne, S., Mouvier, G.* Analyse rapide, et sans préséparation, des dérivés azotés des HAP dans les aérosols atmosphériques. — *Analysis*, 1985, **13**, 401—405.
2. *Ryota, S., Azuma, K., Yutaka, O., Ryuzo, T.* Determination of trace azaarenes in water by gas chromatography and gas chromatography—mass spectrometry. — *J. Chromat.*, 1983, **256**, 1, 81—91.
3. *Krone, C. A., Burows, D. G., Brown, D. W., Robish, P. A., Friedman, A. J., Mallns, D. C.* Nitrogen-containing aromatic compounds in sediments from a polluted harbour in Puget Sound. — *Environ. Sci and Technol.*, 1986, **20**, 11, 1144—1150.
4. *Li, X., Pengming, W.* Determination of nitrogen-containing heterocyclic compounds in activated sludge. — *Chin. J. Environ. Sci*, 1987, **8**, 3, 34—39.
5. *Grimmer, G., Naujack, K. W.* Determination of basic nitrogen-containing polycyclic aromatic compounds (azaarenes) in petroleum and petroleum products. — *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1985, **21**, 1, 27—31.
6. *Buchanan, M. V.* Mass-spectral characterization of nitrogen-containing compounds with ammonia chemical ionization. — *Anal. Chem.*, 1982, **54**, 3, 570—574.
7. *Butler, J. P., Kaup, T. J., Daisey, J. M.* An investigation of interurban variations in the chemical composition and mutagenic activity of air borne particulate organic matter using an integrated chemical class/bioassay system. — *Atmos. Environ.*, 1987, **21**, 4, 883—892.
8. *Perin, F., Valero, D., Mespeller, J., Zajdela, F.* *In vitro* metabolism on *N*-methyl-dibenzo(c, g)carbazole — a potent sarcomatogen devoid of hepatotoxic and hepatocarcinogenic properties. — *Chem. Biol. Interactions*, 1984, **48**, 281—295.
9. *Valero, D., Perin, F., Plessis, M. J., Zajdela, F.* Sexual differences in the expression of γ -glutamyl transpeptidase during 5,9-dimethyl-dibenzo(c, g)carbazole-induced hepatocarcinogenesis in mice. — *Cancer Letter*, 1985, **27**, 181—197.
10. *Nagel, D. R., Steinback, F., Clayson, D. B., Wallace, L.* Intratracheal instillation studies with 7-H-dibenzo(c, g)carbazoles in the Syrian hamster. — *J. Natl. Cancer Inst.*, 1976, **57**, 1, 119—123.
11. *Deumie, M., Kohen, E., Viallet, P., Kohen, C., Salmon, J. M.* Rapid microspectrofluorimetric studies in EL 2 cells following intracellular accumulation of dibenzocarbazoles. — *Histochemistry*, 1976, **48**, 1, 17—27.
12. *Mill, T., Mabey, W. R., Lan, E. Y., Baraze, A.* Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. — *Chemosphere*, 1981, **10**, 11/12, 1281—1290.
13. *Краснощечкова Р. Я., Губергерц М. Я., Перэн Ф.* Солюбилизация в мицеллах ионных поверхностно-активных веществ некоторых производных карбазола. — *Коллоидн. ж.*, 1986, **1058**, 1, 46—50.
14. *Sczurko, J. J., Luthy, R. G. J.* Adsorption of nitrogen-heterocyclic compounds on oxide surfaces: final report for the period Sept. 1, 1984—Nov. 31, 1986. Report 1987. — *Energy Res. Abstracts*, 1987, **12** (18), 37396.
15. *Рохтла И., Паальме Л., Губергерц М.* Фотоиницированное разложение некоторых полициклических аренов, сорбированных на дисперсном твердом носителе. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1982, **31**, 3, 204—207.
16. *Уйбонну Х. М., Водзинский Ю. В., Тихова Н. Ю., Курсо У. Э., Жакинзон П. С.* Полиядерные гетероциклические углеводороды. I. Электроокисление на графитовом электроде. — *Ж. общ. хим.*, 1987, **57**, 6, 1379—1382.
17. *Губергерц М. Я., Паальме Л. П., Пахапиль Ю. А., Жакинзон П. С.* Полиядерные гетероциклические углеводороды. II. Частота электронных s_1-s_0 -переходов. — *Ж. общ. хим.*, 1987, **57**, 12, 2763—2765.
18. *Лейдлер К.* Кинетика органических реакций. Москва, Мир, 1966.
19. *Водзинский Ю. В., Тихова Н. Ю.* Анодная вольтамперометрия полиароматических углеводородов на электроде из стеклоглуглера. — *Ж. общ. хим.*, 1983, **53**, 11, 2421—2425.

Toimetusse saabunud
11. VII 1991

ДЕГРАДАЦИЯ КАРБАЗОЛОВ НА ТВЕРДОМ НОСИТЕЛЕ

В статье приведены результаты автоокисления 13 карбазолов на твердом носителе — окиси алюминия толщиной 1 мм. Исходные количества карбазолов $\sim 5 \cdot 10^{-8}$ молей. Начальные скорости деградации хорошо сопоставимы с соответствующими значениями потенциалов окисления. Времена полупревращения варьируются в зависимости от структуры гетерополиарена в пределах 6—60 ч.

Helvi UIBOPUU, Uuve KIRSO, and Pierre Cyr JACQUIGNON

DEGRADATION OF CARBAZOLES ON A SOLID CARRIER

In the paper data on solid phase autoxidation of 13 carbazoles are given. Al_2O_3 thin-layer (1 mm) plates were used as the carrier; the applied amounts of carbazoles were about $5 \cdot 10^{-8}$ mole.

The initial rates of autoxidation are in good correlation with the corresponding oxidation potentials. The times needed for 50% destruction vary, depending on carbazoles structure, between 6 and 60 hours.