

Л. ПААЛЬМЕ, М. ГУБЕРГРИЦ, Б. БРОДСКАЯ

КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ДЕСТРУКТИВНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ 3,4-БЕНЗПИРЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИМПУЛЬСНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ В ЖИДКОСТИ

Анализ явлений, происходящих при воздействии на жидкость импульсных электрических разрядов высокого напряжения [1, 2], приводит к заключению о возможности использования этого процесса для ведения химических реакций. Общее представление об их макромеханизме и эффективности составлено на основе кинетического исследования, проведенного на трех дозиметрических системах (раствор Фрике, вода, раствор метиленового голубого).

В итоге проведенной экспериментально-теоретической работы [1] установлено, что физико-химические процессы, протекающие в жидкости при воздействии импульсных электрических разрядов, по конечному эффекту во многом сходны с явлениями при импульсном радиоллизе аналогичных систем. «Химический к.п.д.» окислительно-восстановительных реакций в данных системах, в зависимости от условий развития разряда [2], достигает 30—50% от показателя для импульсного радиолиза с мощностью дозы порядка 10^{23} эв/мл·сек [3], принятой в качестве эталонной.

Из сформулированных представлений вытекает рациональное направление «химического» использования эффекта от импульсного электрического разряда в жидкости. Оно сводится к ведению направленных реакций окисления, восстановления и окислительной деструкции органических соединений (индивидуальных и в смесях) в водных растворах или смесях с водой. Последняя служит как передатчиком энергии в системе, так и источником активных окислителей и восстановителей (радикалы OH^{\cdot} и HO_2^{\cdot} , сольватированные электроны, атомарный водород, перекись водорода). Сдвиг равновесия в сторону реакции окисления достигается с помощью аэрации воды, т. е. насыщения ее воздухом.

Избирательной способностью к подобного рода превращениям должны отличаться вещества, обладающие, в силу особенностей их химического строения, акцепторными либо донорными свойствами. К ним относятся некоторые конденсированные и моноароматические углеводороды асимметричного строения, которые входят в состав нефтей, смол термической переработки топлив, отходов топливоперерабатывающих и химических производств. Они, как правило, обладают канцерогенными [4] или токсичными свойствами. Продукты же их окисления, восстановления и деструкции частично или полностью эти свойства теряют [5].

В настоящей работе приведены результаты первого законченного этапа исследований в указанном направлении. Первым подтверждением предложенной концепции должны служить результаты экспериментального исследования, проведенного с камерной смолой высокотемпературного разложения эстонского сланца-кукерсита. В ее состав входит, по

нашим данным, в среднем около 0,1% 3,4-бензпирена — характерного представителя канцерогенных конденсированных ароматических углеводородов [4].

Обработка камерной смолы в смеси с аэрированной (при атмосферном давлении) водой в различных соотношениях произведена в стальном герметичном реакторе с изолированным электродом [1, 2]. Ниже приводятся результаты двух циклов наиболее представительных опытов, проведенных при объеме суммарной смеси 400 мл. В первом цикле использованы: напряжение 50 кВ, емкость конденсатора 0,0044 мкФ, число импульсов — 250. Соответственно, мощность дозы условно поглощенной энергии составила 10^{20} эВ/мл·сек и величина дозы $1,3 \cdot 10^{19}$ эВ/мл. Эти условия обеспечили стекание заряда между электродами — так называемый бесплазменный разряд. Вторая серия экспериментов проведена при напряжении 30 кВ, емкости 0,6 мкФ и подаче 50 импульсов, сопровождавшихся типичным плазменным пробоем (мощности дозы $3 \cdot 10^{23}$ эВ/мл·сек, доза $9,4 \cdot 10^{19}$ эВ/мл). Обе серии проведены при одинаковом расстоянии между электродами в реакторе.

Результаты исследования, характеристика исходного и обработанных продуктов приведены в табл. 1. Предварительно укажем, что в опытах с бесплазменным разрядом достигнуто снижение концентрации 3,4-бензпирена в смоле до 0,023%; в эксперименте второй серии оно доведено до 0,03%. Проведенные в Институте экспериментальной и клинической медицины Министерства здравоохранения ЭССР биологические испытания подтвердили выраженную тенденцию к ослаблению канцерогенных свойств смеси [6].

Выход «разложенного» 3,4-бензпирена, отнесенный к 100 эВ подведенной в систему энергии, составляет в первом цикле около 3,1 молекулы, во втором цикле — 1,9 молекулы. Условный выход продуктов окисления углеводородной смеси (при расчете на присоединение к «средней» молекуле двух атомов кислорода) достигает в первом случае 2000, во втором — 750 молекул на 100 эВ. В итоге обработки в обоих случаях изменение технологической характеристики смолы невелико (см. табл. 1).

Практически неизменное значение диенового числа (которое характеризует потенциальную реакционную способность входящих в состав смеси соединений применительно к присоединению кислорода в мезоположении) и характер распределения кислорода в составе функциональных групп свидетельствуют о своеобразном механизме присоединения кислорода к молекулам смеси и, по-видимому, 3,4-бензпирена. Окисление происходит преимущественно с образованием хинонов и кислородных соединений неизвестного характера не в мезо-области (как это обычно свойственно полициклическим ароматическим углеводородам), но в М- и, возможно, К-области [4].

Резко повышенный выход окисленных молекул (по сравнению с теоретическим) при импульсном радиоллизе (7—8 эквивалентов окислителя на 100 эВ) является свидетельством цепного механизма реакции окисления компонентов смеси. Небольшое снижение ее среднего молекулярного веса (от 213 до 203) в результате первого цикла опытов вызвано, по-видимому, частичной деструкцией некоторых молекул; в более жестких условиях второго цикла некоторое увеличение этого показателя (до 230), наряду с выделением газа, свидетельствует не только о более глубокой деструкции, но и о протекании побочных реакций уплотнения. Средняя же расчетная степень условной уплотненности молекул (число незамещенных связей на 100 атомов углерода в «сред-

Характеристика физико-химических превращений при обработке камерной сланцевой смолы

Таблица 1

Показатели	Исходная смола	Циклы опытов	
		I	II
Объем смолы в смеси, мл		80	140
Средняя мощность дозы, 10^{20} эв/мл·сек		1	3000
Длительность разряда, мксек		500	6,25
К.п.д. электрофизического процесса, %		60	45
Характеристика продуктов:			
плотность d_{20}^{20}	1,0755	1,081	1,080
молекулярный вес	213	203	230
элементарный состав, %:			
С	87,47	86,49	86,24
Н	7,73	7,30	7,25
S	0,65	0,65	0,65
O + N	4,15	5,56	5,86
Содержание 3,4-бензпирена, %	0,100	0,023	0,030
Степень превращения, %		76,9	69,7
Выход превращенного 3,4-бензпирена, мол/100 эв		3,1	1,9
Условный выход окисленных молекул смолы, мол/100 эв		2000	750
Содержание кислорода в смоле в составе групп, %:			
гидроксильных	2,46	...	2,66
карбонильных	1,05	...	0,85
неизвестного строения	0,64	...	2,69
Диеновое число	0,0374	0,0387	0,0376
Показатель концентрации неспаренных спинов по спектру э.п.р., усл. единиц	21,3	12,7	9,1

ней» молекуле) в обоих случаях возрастает незначительно и остается на одном уровне (47,5 против 46,4 в исходной смоле).

Выявление закономерностей, управляющих процессом превращения 3,4-бензпирена, представляется возможным лишь путем постановки аналогичных исследований с модельными веществами. Приводим результаты первого раздела этой работы в сжатом изложении.

В качестве вещества, наиболее устойчивого к воздействию ионизации и обладающего сравнительно высокой растворяющей способностью по отношению к 3,4-бензпирену, избран бензол. В серии «холостых» экспериментов обработке электрическими импульсами (при варьировании емкости в пределах 0,0044—0,1—0,6 мкф и напряжении около 30 кэ) подвергнута смесь его с водой в различных соотношениях.

Результаты эксперимента лишь качественно совпадают с данными по радиолитизу бензола [3]. В жидкой фазе определены: перекись водорода и фенол (оксибензол) с выходом, соответственно, порядка тысячных и сотых долей молекулы на 100 эв; полимеры — смесь продуктов взаимодействия возбужденных молекул бензола с устойчивым молекулярным весом около 330. Выход последних составляет несколько молекул на 100 эв. Их исследование (тонкослойная хроматография на окиси алюминия, разделение на бумаге, спектрофотометрия и т. д.) показывает, что в состав уплотненных продуктов входят не собственно полимеры (типа дифенила и ему подобных), а конденсированные углеводороды. Из них идентифицированы антрацен, 1,2-бензантрацен и 3,4-бензпирен. Выход последнего оценивается величиной порядка 10^{-3} молекулы на 100 эв.

Таблица 2

Характеристика физико-химических превращений при исследовании на модельной смеси (3,4-бензпирен-бензол — вода)

Показатели	№ опытов				
	25	26	34	35	18
	с добавкой ингибитора		без добавок		
Энергия импульса, <i>дж</i>	25,0	24,5	40,0	40,0	30,4
Длительность импульса, <i>мксек</i>	40	47	280	280	14
Межэлектронное расстояние, <i>м.м</i>	15	15	25	25	15
Соотношение бензол: вода, <i>мл/мл</i>	130: 670	130: 670	49: 300	49: 300	130: 670
Начальная концентрация 3,4-бензпирена, $M \cdot 10^{-6}$	2,70	2,80	2,67	267	2,80
Степень превращения 3,4-бензпирена, %	-20,7	-26,4	-15,3	-13,8	+8,2
Энергетический выход продуктов, <i>мол/100 эв</i>					
фенола (10^{-2})	0,6	1,7	0,5	0,8	2,6
«полимеров»	7,5	4,2	0	0	12,0
3,4-бензпирена (10^{-3})	-7,1	-9,3	-1,4	-10,0	+2,3
Характеристика электрофизического режима	Длительный предпробивной период		Режим стекания, пробой в 6—7% случаев		Плазменный пробой на границе жидко- стей
Конечный pH среды	5,6	5,9	6,6	6,5	5,4

Примечания. 1. Все опыты проведены при емкости конденсаторов 0,1 *мкф* и подаче 100 импульсов. В опытах № 18, 25 и 26 величина энергии импульса определена для первого полупериода разряда (без учета расхода энергии в предпробивной и в последующие за пробоем периоды).

Последующие эксперименты проведены с бензольным раствором 3,4-бензпирена (концентрация порядка 10^{-6} M) в смеси с водой в различных соотношениях, при варьировании электрофизических параметров в тех же широких пределах. Некоторые принципиально важные результаты приведены в табл. 2.

Обычный плазменный пробой (опыт 18, табл. 2) сопровождается увеличением концентрации канцерогена в растворе (в некоторых случаях повышение ее более значительно, чем в табл. 2) и высоким выходом суммы «полимеров». Попытка ингибировать реакцию конденсации добавкой йодистого калия (0,08 *г/л*) с целью обрыва цепи оказывается связанной также с заметным увеличением проводимости среды и изменением условий развития разряда (опыты 25 и 26, табл. 2). Предпробивной период существенно растягивается — до 40—50 *мксек* против 14 *мксек* в опыте 18; в поток плазмы переходит всего 50% подаваемой энергии вместо 70—80% в процессе с выраженным плазменным пробоем. Этому явлению сопутствует развитие широкой сети стримеров [2] и увеличение объема ионизированной области в системе.

В итоге выход «полимеров» уменьшается в 2—3 раза, а концентрация канцерогена снижается на 20—25%. Выход превращенного 3,4-бензпирена составляет $(7 \div 9) \cdot 10^{-3}$ *мол/100 эв*.

В опытах 34 и 35 «энергонапряженность» системы снижена за счет организации стекания заряда в среду, т. е. «бесплазменного» процесса, путем увеличения межэлектродного расстояния и без воздействия на

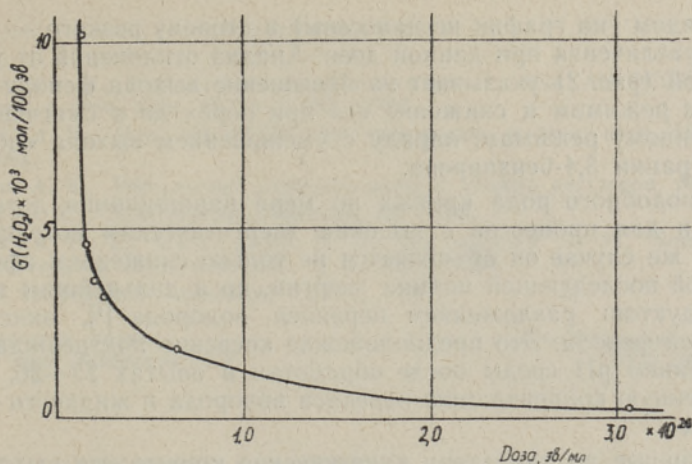


Рис. 1. Энергетический выход перекиси водорода (10^{-3} молекул на 100 эв) как функция условно поглощенной дозы (эв/мл).

проводимость жидкости. Длительность разряда доведена до 280 мксек, а энергия каждого импульса оказывается повышенной вдвое по сравнению с «ингибированной» системой. В 6—7% случаев наблюдается плазменный пробой. Выход суммы «полимеров», несмотря на отсутствие ингибитора, доводится практически до нуля, содержание канцерогена снижается на 14—15%, а выход превращенного вещества достигает, соответственно, 1,4 и $10 \cdot 10^{-3}$ мол/100 эв благодаря различию в исходном количестве бензпирена, выход фенола остается практически неизменным. При сравнении этих данных между собой (т. е. с материалами опытов 18, 25 и 26) необходимо иметь в виду трех-четырекратное увеличение мощности и величины дозы в данном случае (см. ниже).

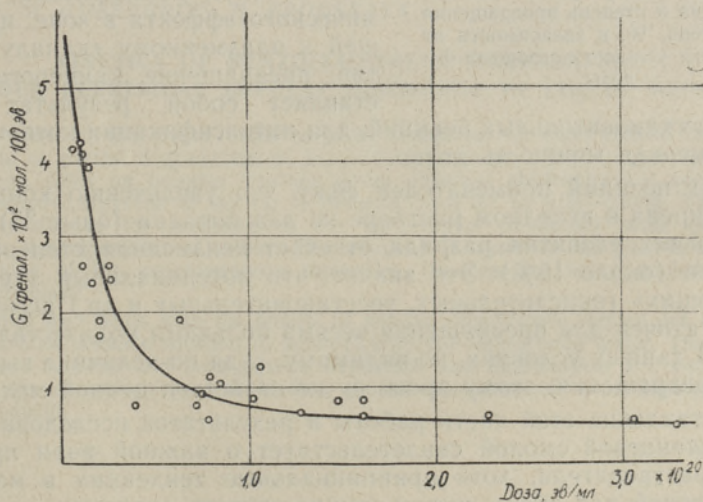


Рис. 2. Энергетический выход фенола (оксибензола), 10^{-2} мол/100 эв, как функция условно поглощенной дозы.

На рис. 1 и 2 приведены кинетические кривые для выхода перекиси водорода и фенола как функции условно поглощенной дозы. От первой из них существенно отклоняются лишь точки для опытов с бесплазмен-

ным разрядом (на график не нанесены) в сторону резкого — примерно вдвое — увеличения при данной дозе. Анализ отклонений от усредняющей кривой (рис. 2) указывает на повышение выхода фенола в опытах с жестким режимом и снижение его при переходе к смягченному или бесплазменному режимам, наряду с уменьшением выхода «полимеров» и концентрации 3,4-бензпирена.

Спад подобного рода кривых по мере наращивания дозы вообще характерен для процессов с высоким энергетическим потенциалом [3]. В данном же случае он объясняется не только снижением эффективности каждой последующей порции энергии, но и дальнейшим превращением продуктов: разложением перекиси водорода [1], окислением и деструкцией фенола. Это предположение косвенно подтверждается низким значением pH среды после обработки в опытах 25—26, несмотря на повышенную концентрацию перекиси водорода в жидкости в последнем случае.

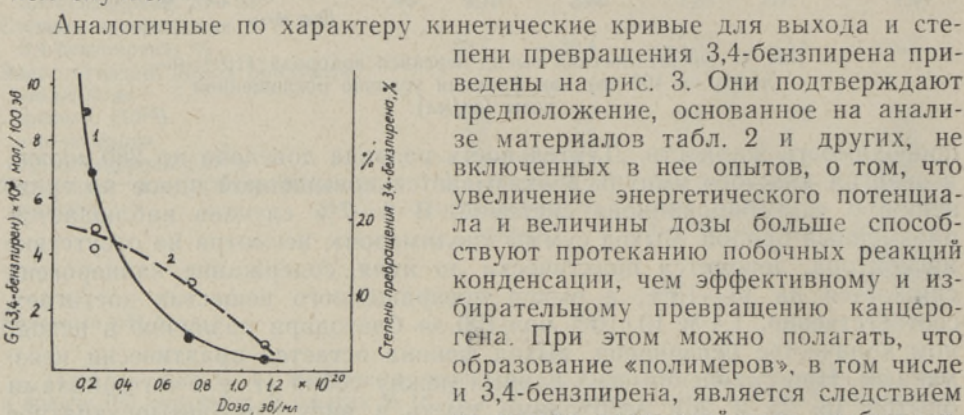


Рис. 3. Выход превращенного 3,4-бензпирена и степень превращения канцерогена, %, в зависимости от величины условно поглощенной дозы.

С этих позиций примечателен факт, что увеличению концентрации 3,4-бензпирена в исходном растворе на два порядка (опыт 35) при равных условиях развития разряда отвечает неизменная степень превращения его (около 15%). Это значит, что потенциальный запас «деструктирующих» (окислительных, восстановительных и др.) агентов в системе достаточен для превращения весьма большого количества 3,4-бензпирена. В данных условиях, по-видимому, судя по величине выхода продуктов превращения, этому процессу не свойствен цепной механизм.

Сопоставление этой части работы и результатов исследования с камерной сланцевой смолой свидетельствует о важной роли природы и свойств растворителя, хотя принципиальные тенденции в макро механизме явлений для обеих систем можно считать сходными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Губергриц М., Бродская Б., Паальме Л., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 15, № 3, 462 (1966).
2. Бродская Б., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 15, № 3, 455 (1966).
3. Пикаев А. К., Импульсный радиолиз воды и водных растворов, М., 1965.
4. Пюльман Б., Электронная биохимия, М., 1966.
5. Кавецкий Р. Е., Сидорчик Е. П., Хатькова Л. М., Вопросы экспериментальной онкологии, вып. 2, 5, Киев, 1966.
6. Труды II конференции онкологов, Таллин, 1967.

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
17/VII 1967

L. PAALME, M. GUBERGRITS, B. BRODSKAJA

3,4-BENSPÜREENI OKSÜDEERUV-DESTRUKTIIVSE MUUNDUMISE KINEETIKA IMPULSS-ELEKTRILAHENDUSE TOIMEL VEDELIKES

Artiklis käsitletakse 3,4-benspüreeni kui ühe põlvkiviõlis sisalduva kantserogeense ühendi muundumist impulss-elektrilahenduse toimel. Kamberahuõli ja vee segu töötlemisel kõrgepingeelektrilahendusel ja hajuvlahendusel alanes 3,4-benspüreeni sisaldus 0,1%-lt kuni 0,02—0,03%-ni. Oksüdatsioon kulgeb ahelreaktsioonina hapniku ühinemisega kantserogeeni M (võib-olla ka K) piirkonda.

3,4-benspüreeni muundumise kineetika uurimiseks modelleeriti süsteem kas aereeritud benseeni või 3,4-benspüreeni ja benseeni lahuse ning vee segu abil. Leiti, et olenevalt katsetingimustest kaasnevad benseeni ja 3,4-benspüreeni oksüdatsiooni ja muundumisega sekundaarsed protsessid, mis viivad mõnede kõrgemate kondenseeritud aromaatsete süsivesinikkude tekkimisele.

L. PAALME, M. GUBERGRITS, B. BRODSKAYA

KINETICS OF BENZO(3,4)PYRENE DEGRADATION UNDER ELECTRICAL IMPULSE DISCHARGE IN LIQUID MEDIA

The first part of this paper deals with the results of an experimental investigation of a complete or partial degradation of benzo(3,4)pyrene as a high-temperature oil-shale tar component. After an impulse treating under different electrophysical conditions the content of benzo(3,4)pyrene in the tar is reduced from 0.1 to 0.02—0.03%. These results are generally due to the reactions of the cancerogen oxydation with products of ionisation or decomposition of water. The oxygene is assumed to join in the M and (or) K regions of the cancerogenous molecules, the reaction being probably that of a chain mechanism.

The second part deals with the results of similar experiments carried out on a model system — aerated benzene solution of benzo(3,4)pyrene mixed with water. The conditions of an effective benzene and benzopyrene oxydation and degradation are stated as well as those of the secondary process leading to the formation of some highly condensed aromatic products.