EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 23. KÖIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1974, NR. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 23
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1974, № 4

https://doi.org/10.3176/chem.geol.1974.4.01

УДК 547.68

М. ГУБЕРГРИЦ, Лиа ПААЛЬМЕ

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЕСТЕСТВЕННОЙ И ПРИНУДИТЕЛЬНОЙ ДЕГРАДАЦИИ 3,4-БЕНЗПИРЕНА

Важным средством в борьбе с загрязнением внутренних и морских водоемов канцерогенными веществами ароматической природы — продуктами и отходами промышленного производства, теплоэнергетики и транспорта, является контролируемая организация процессов самоочищения водной среды и в некоторых случаях принудительной деградации вносимых в нее загрязнений. Для достижения реальных результатов в этих направлениях необходимо располагать достоверными сведениями о поведении канцерогенных полициклических углеводородов (ПАУ) под действием ряда физико-химических факторов (света и, в частности, его УФ-составляющей, температуры, доступа кислорода) и биохимических (например, бактериальных) агентов.

В настоящем сообщении рассматриваются и обобщаются результаты обработки сравнительно большого числа экспериментальных данных из оригинальных исследований и доступной нам литературы с целью получения количественной кинетической характеристики деградации 3,4-бензпирена (БП) — типичного представителя канцерогенных ПАУ — применительно к процессам, протекающим в водоемах при раздельном и совместном воздействии указанных факторов.

Постановка задачи и методика исследования

Следует иметь в виду два возможных принципиальных граничных варианта воспроизведения процесса очищения водной среды от БП, которые определяются условиями ввода и пребывания в ней канцерогенного вещества.

Первый из них отвечает решению так называемой внутренней задачи и относится к деградации БП, растворенного в некотором органическом загрязнении-носителе, например в сырой нефти или нефтепродуктах, смолах и др. жидких продуктах переработки топлив, технических растворителях. Загрязнение-носитель находится при этом в водоеме в виде пленки на поверхности воды или в качестве сравнительно гомогенных включений в ее толще на небольшой глубине. В этом варианте концентрация БП в сфере его деградации относительно велика — предельное ее значение определяется в принципе величиной растворимости БП в данной органической жидкости-носителе и варьирует от нескольких миллимолей до десятых и даже сотых долей миллимоля в литре.

Решение второй так называемой внешней задачи относится к кинетической характеристике деградации БП, перешедшего непосредственно в водный раствор. Концентрация ПАУ в последнем, хотя и подвержена некоторым колебаниям и зависимости от состава среды [1, 2], но вследствие чрезвычайно низкой растворимости БП в воде, весьма мала и на-

ходится в пределах 10^{-8}—10^{-13} *моля/л*. Возможны, естественно, и некоторые другие промежуточные варианты. Они обусловлены пребыванием БП не в истинном растворе, а составе эмульсии, в коллоидных растворах, взвесях или осадках — в донных отложениях. В этих случаях «кажущаяся» концентрация БП, по сути дела, не отражается на скоростной характеристике процесса, которая определяется главным образом интенсивностью массообмена в диффузионной области. Эти промежуточные варианты в настоящей работе не рассматриваются.

Результаты исследования и их обсуждение

Первый этап решения проблемы включает комплекс экспериментов, в которых воспроизведены условия внутренней задачи. Исследованы кинетика, макромеханизм и структура продуктов окислительной деградации БП, инициированной УФ-излучением различной интенсивности и разного волнового диапазона, при варьировании температуры, исходной концентрации реагента и природы растворителя, имитирующего загрязнение-носитель. Изучены также аналогичные превращения БП в отсутствии кислорода — в атмосфере аргона, что отвечает деградации его в некоторых участках водоемов, например на большой глубине.

Установлено, что суммарный процесс представляет собой в данных условиях комплекс последовательных и параллельных реакций окисления, гидрирования, алкилирования и сшивки молекул БП вплоть до высокомолекулярных продуктов, переходящих в нерастворимый осадок, с вовлечением в эти реакции молекул растворителя и «первичных» продуктов фотодеградации БП и растворителя.

Во всех случаях скорость суммарного процесса деградации БП в ходе эксперимента остается неизменной до практически полного исчезновения исходного реагента (рис. 1, прямая I), что вообще является одним из признаков нулевого кинетического порядка. Но в отличие от подобных реакций, варьирование уровня исходной концентрации БП существенно влияет на величину скорости суммарной реакции, как это видно из неадэкватного наклона кинетических кривых I—IV на рис. 1 и наличия определенной концентрационной зависимости скорости фотодеградации БП от исходного содержания ПАУ (для раствора в октане см. кривую V на рис. 1).

Скорость суммарного процесса определяется также природой растворителя и наличием в системе кислорода. Так, значения кинетических показателей убывают в ряду ацетон>метанол>бензол>*н*-октан (или гексан)>этанол в пределах одного порядка величин при окислении БП в присутствии кислорода и двух порядков — в отсутствии кислорода. Изменение температуры от 16 до 45 °С сопровождается замедлением процесса примерно в 1,5 раза.

В итоге комплекса проведенных исследований удается обосновать гипотезу о сложном многоступенчатом механизме фотопревращения БП, который, очевидно, обусловливает охарактеризованные выше кинетические закономерности протекания суммарной реакции со специфичным малым квантовым выходом (порядка 10^{-3}—10^{-5} *молек/квант*). В результате получает объяснение также своеобразная роль природы растворителя и газовой фазы [3].

Аналогичная кинетическая закономерность установлена нами для деградации БП в окислительном гамма-радиолизе [4] в разных растворителях и, что особенно примечательно, в ряде биологических систем, несмотря на всю сложность протекающих в них явлений. В частности,

укажем на закономерности метаболического окисления БП — раздельного и совместного — с одним из широкого набора фенолов различного строения, при резорбции его в коже живых мышей [5].

В плане решения внешней задачи сошлемся на результаты нашего исследования фотоинициированной деградации БП в водном растворе (концентрация $1{,}4 \cdot 10^{-6}$ *моль/л*) в присутствии модельного поверхностно-активного вещества, скорость которой остается неизменной на протяжении опыта и зависит от исходной концентрации реагента в системе [2].

Указанный принцип положен в основу обработки ряда литературных данных (о чем шла речь выше), характеризующих изменение концентрации БП при деградации его в самых разнообразных системах. Скорость превращения ПАУ (по размерности отвечающая константе скорости реакции нулевого порядка, *моль/л·ч*) определяется для основного участка кинетической прямой с учетом индукционного периода, если такой был зафиксирован. Полученные данные по скорости деградации приведены в таблице наряду с характеристикой способа обезвреживания или указанием воздействующего на систему агента, величиной исходной концентрации БП в системе и ссылкой на литературный источник.

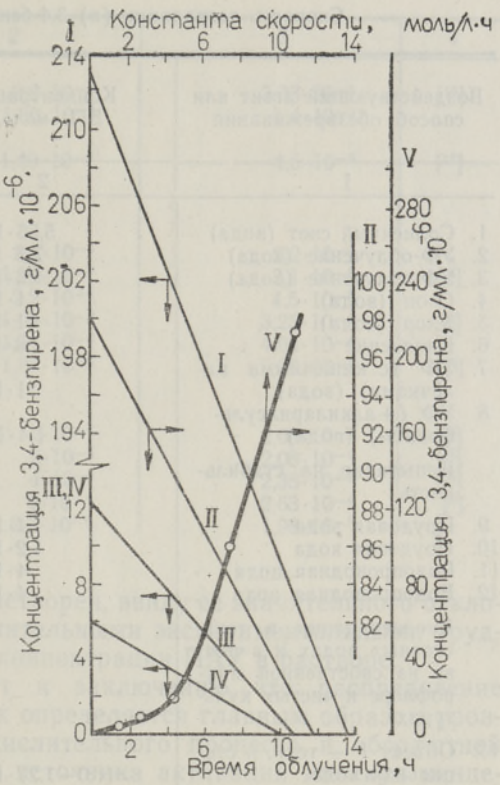

Рис. 1. Кинетические кривые деградации 3,4-бензпирена (I, II, III, IV) и скорость деградации как функция его исходной концентрации (V).

На основе приведенных в таблице данных произведена попытка графической корреляции скорости суммарной реакции и величины мольной концентрации БП. Искомая зависимость интерпретирована в логарифмических координатах, причем коэффициент 10^{13} вводится для удобства расчетных операций. Как видно из рис. 2, основная масса расчетных точек удовлетворительно укладывается на двух прямых, из которых верхняя (I) отвечает исключительно случаям принудительной, а нижняя (II) — естественной деградации БП с коэффициентом корреляции соответственно 0,96 и 0,98.

Исключение составляют лишь две точки — *1* и *6*, причем первая характеризует скорость превращения БП под действием солнечного света [6] при условии суммирования эффекта исключительно для периодов максимальной интенсивности светового излучения. Учет неизбежной переменной интенсивности солнечного излучения на протяжении светлого времени суток [17] позволяет получить результаты, которые не отклоняются от общей закономерности (см. точку *46* на прямой II, рис. 2). Из корреляции исключена также точка *6* для случая деградации БП при

Скорость деградации (v) 3,4-бензпирена в разных условиях

Воздействующий агент или способ обезвреживания	Концентрация БП, *моль/л*	v, *моль/л·ч*	Литературный источник
1	2	3	4
1. Солнечный свет (вода)	$5{,}55 \cdot 10^{-8}$	$1{,}1 \cdot 10^{-8}$	[6]
2. УФ-облучение (вода)	$7{,}3 \cdot 10^{-11}$	$1{,}74 \cdot 10^{-9}$	[7]
3. УФ-облучение (вода)	$7{,}3 \cdot 10^{-12}$	$1{,}74 \cdot 10^{-10}$	[7]
4. Озон (вода)	$1 \cdot 10^{-9}$	$1{,}7 \cdot 10^{-9}$	[7]
5. Хлор (вода)	$1 \cdot 10^{-9}$	$3{,}8 \cdot 10^{-10}$	[7]
6. Кипячение	$8 \cdot 10^{-13}$	$7{,}2 \cdot 10^{-10}$	[7]
7. УФ (с кишечными палочками) (вода)	$1 \cdot 10^{-11}$	$2{,}4 \cdot 10^{-11}$	[7]
8. УФ (+алкиларилсульфонаты) (вода)	$1{,}4 \cdot 10^{-6}$	$1{,}5 \cdot 10^{-7}$	[2]
Испытание на стабильность			
9. Прудовая вода	$4 \cdot 10^{-8}$	$4{,}3 \cdot 10^{-11}$	[7]
10. Прудовая вода	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$	$8{,}3 \cdot 10^{-12}$	[7]
11. Водопроводная вода	$4 \cdot 10^{-8}$	$9{,}9 \cdot 10^{-11}$	[7]
12. Водопроводная вода	$4 \cdot 10^{-11}$	$9{,}0 \cdot 10^{-13}$	[7]
Биодеградация в техн. сточных водах и в почве на собственной микрофлоре и чистых культурах			
13. Объект 1 — техн. и стерильная вода	$(1{,}0-1{,}2) \cdot 10^{-7}$	$(0{,}5-4) \cdot 10^{-10}$	[8]
14. Объект 2 — техн. вода	$1{,}5 \cdot 10^{-9}$	$(4-9) \cdot 10^{-12}$	[8]
15. Объект 2 — стерильная вода	$7{,}15 \cdot 10^{-10}$	$(0{,}7-1{,}6) \cdot 10^{-12}$	[8]
16. Собственная микрофлора различных почв	$2{,}0 \cdot 10^{-5}$	$3{,}3 \cdot 10^{-8}$	[9]
17.	$2{,}0 \cdot 10^{-5}$	$6{,}6 \cdot 10^{-8}$	[9]
18.	$3{,}72 \cdot 10^{-8}$	$1{,}1 \cdot 10^{-11}$	[10]
19.	$2{,}14 \cdot 10^{-6}$	$9{,}3 \cdot 10^{-9}$	[10]
20.	$1{,}11 \cdot 10^{-4}$	$6{,}5 \cdot 10^{-8}$	[10]
21. Микроорганизмы	$7{,}9 \cdot 10^{-7}$	$(2{,}7-3{,}5) \cdot 10^{-9}$	[11]
22.	$4 \cdot 10^{-5}$	$(0{,}83-2{,}1) \cdot 10^{-7}$	[12]
23. *Bac. sphaericus*	$7{,}9 \cdot 10^{-7}$	$3{,}6 \cdot 10^{-9}$	[13]
24. *Bac. megaterium*	$4{,}0 \cdot 10^{-5}$	$1{,}9 \cdot 10^{-7}$	[13]
25. *mutilate*	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$	$6{,}9 \cdot 10^{-8}$	[13]
26. *Pseudomonas*-146	$5{,}35 \cdot 10^{-9}$	$2{,}2 \cdot 10^{-11}$	[9]
27. *Mycobacterium*	$2{,}0 \cdot 10^{-6}$	$1{,}3 \cdot 10^{-8}$	[9]
28.	$4{,}0 \cdot 10^{-6}$	$2{,}66 \cdot 10^{-8}$	[9]
29. Микроорганизмы УФ-облучение в разных растворителях	$(3{,}17-3{,}79) \cdot 10^{-5}$	$1{,}25 \cdot 10^{-7}$	[14]
30. Метанол	$2{,}0 \cdot 10^{-6}$	$5{,}08 \cdot 10^{-6}$	
31. То же	$9{,}71 \cdot 10^{-4}$	$3{,}3 \cdot 10^{-5}$	
32. „ „	$1{,}88 \cdot 10^{-4}$	$10{,}3 \cdot 10^{-5}$	[3]
33. Бензол	$1{,}30 \cdot 10^{-6}$	$1{,}43 \cdot 10^{-6}$	
34. То же	$5{,}6 \cdot 10^{-7}$	$0{,}55 \cdot 10^{-6}$	
35. „ „	$2{,}31 \cdot 10^{-4}$	$4{,}36 \cdot 10^{-5}$	[3]
36. *н*-Октан	$1{,}88 \cdot 10^{-4}$	$2{,}58 \cdot 10^{-5}$	[3]
37. То же	$5 \cdot 10^{-6}$	$2{,}4 \cdot 10^{-6}$	[15]
38. Этанол	$2{,}48 \cdot 10^{-6}$	$1{,}7 \cdot 10^{-6}$	[3]
39. То же	$2{,}62 \cdot 10^{-4}$	$2{,}18 \cdot 10^{-5}$	
40. Ацетон	$2{,}19 \cdot 10^{-6}$	$1{,}36 \cdot 10^{-5}$	
41. То же	$2{,}54 \cdot 10^{-6}$	$1{,}35 \cdot 10^{-5}$	
42. „ „	$5{,}60 \cdot 10^{-7}$	$5{,}5 \cdot 10^{-6}$	
43. „ „	$2{,}02 \cdot 10^{-4}$	$3{,}22 \cdot 10^{-4}$	[3]

1	2	3	4
44. На коже мышей	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$	$3{,}38 \cdot 10^{-4}$	[16]
45. В смоле	$1{,}60 \cdot 10^{-3}$	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	
46. Солнечный свет (циклогексан)	$1{,}49 \cdot 10^{-5}$	$4{,}5 \cdot 10^{-8}$	[17]
Радиолиз в разных растворителях			
47. Бензол	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$	$2{,}2 \cdot 10^{-5}$	
48. То же	$1{,}99 \cdot 10^{-3}$	$7{,}1 \cdot 10^{-5}$	[4]
49. *н*-Октан	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$	$4{,}5 \cdot 10^{-5}$	
50. То же	$1{,}99 \cdot 10^{-2}$	$3{,}25 \cdot 10^{-4}$	[4]
51. Ацетон	$1{,}91 \cdot 10^{-4}$	$4{,}64 \cdot 10^{-4}$	
52. То же	$1{,}87 \cdot 10^{-3}$	$5{,}96 \cdot 10^{-4}$	[4]
Метаболизм			
53. На коже мышей	$1 \cdot 10^{-4}$	$2{,}02 \cdot 10^{-4}$	[5]
54. То же	$2 \cdot 10^{-4}$	$2{,}08 \cdot 10^{-4}$	[5]
55. „ „	$4 \cdot 10^{-4}$	$2{,}38 \cdot 10^{-4}$	[5]
56. „ „	$6 \cdot 10^{-4}$	$2{,}63 \cdot 10^{-4}$	[5]
57. На культурах ткани	$2{,}0 \cdot 10^{-6}$	$1{,}98 \cdot 10^{-5}$	

кипячении воды [6], в которой он растворен, ввиду ее значительного отклонения, вызванного, очевидно, значительными экспериментальными трудностями при чрезвычайно низкой концентрации ПАУ в растворе.

Рассмотрение рис. 2 приводит к заключению, что распределение экспериментально-расчетных точек определяется главным образом уровнем интенсивности активации окислительного процесса и абсолютной величиной концентрации БП. Род источника активации молекул канцерогена и характер инициирования процесса окисления в пределах каждого реакционного ряда имеют в данном случае лишь подчиненное значение, равно как и вид решения задачи, определяемый природой растворителя. Некоторые отклонения от общей закономерности под воздействием этих более или менее второстепенных факторов наиболее заметны в процессах принудительной деградации, что и определяет несколько сниженный, но вполне удовлетворительный по абсолютной величине коэффициент корреляции на прямой I.

Различия, определяемые условиями внешней и внутренней задач, проявляются только в той мере, в какой они связаны с изменением уровня концентрации БП в растворе, последний же обусловлен лишь разной растворимостью БП в воде или органической жидкости. Для примера полезно сопоставить точки *46* (внутренняя задача, раствор в циклогексане), *11* и *13* (внешняя задача, водный раствор) для случаев естественной деградации БП под действием одного и того же агента (солнечный свет). Разная скорость превращения в указанных случаях обусловлена лишь неадэкватной концентрацией реагента.

При дальнейшем внимательном рассмотрении реакционного ряда, отвечающего прямой II, выявляется еще одна любопытная и важная для практики деталь: при неизменной исходной концентрации БП воздействие на процесс самоочищения водоема физико-химических и биохимических агентов является практически равноценным. Об этом свидетельствует сравнение точек *9*, *11* и *13* при относительно невысокой концентрации БП или точек *46* и *16*, *17* при повышенном содержании ПАУ в растворе.

Расположение экспериментально-расчетных точек на прямой I свидетельствует о хорошем соответствии кинетических данных, полученных при фотоинициированном превращении и метаболическом окислении БП

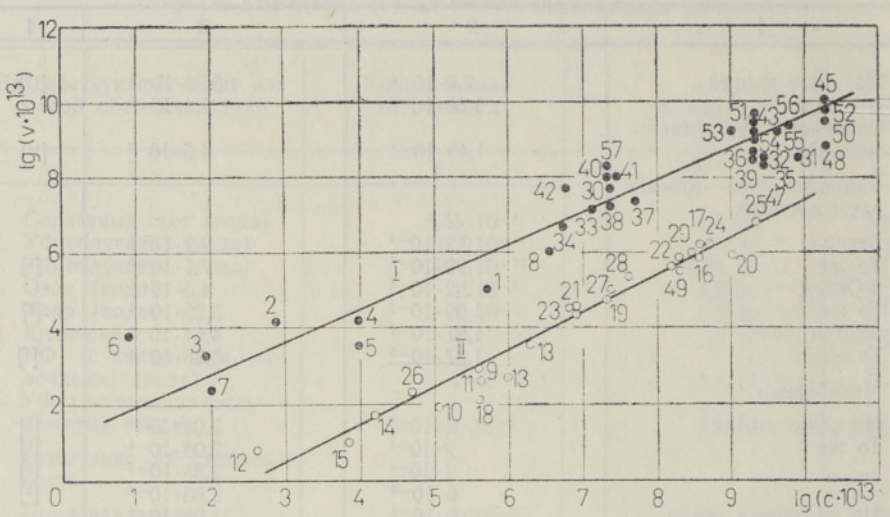

Рис. 2. Скорость принудительной (I) и естественной (II) деградации 3,4-бензпирена как функция его исходной концентрации.

в живом организме (см. группы точек *40, 32, 35, 36, 39* и соответственно *53—56*). Этот факт подтверждает справедливость гипотезы о сходной направленности и возможном сходстве макромеханизма обоих процессов [18].

На основе приведенного графика (рис. 2) можно рекомендовать следующие расчетные формулы для приближенного определения скорости деградации БП в водной среде при решении внутренней и внешней задач. Для принудительной деградации

$$\lg(v \cdot 10^{13}) = 0{,}82 \lg(c \cdot 10^{13}) + 1{,}3 \text{ и}$$

для естественных превращений

$$\lg(v \cdot 10^{13}) = 1{,}02 \lg(c \cdot 10^{13}) - 2{,}6.$$

При данной исходной концентрации БП показатель скорости естественной деградации его оказывается на 3—4 порядка ниже показателя для принудительных процессов окисления в области концентраций от 10^{-13} до 10^{-8} *моль/л* и на 2—2,5 порядка ниже в диапазоне 10^{-7}—10^{-3} *моль/л*. Представляет практический интерес возможность использования графика (рис. 2) для перехода от модельного лабораторного исследования, которое в подавляющей части случаев отличается сравнительно высокой интенсивностью активации процесса окисления, к превращениям, протекающим в природе под воздействием тех же факторов, но с относительно низкой интенсивностью.

Выводы

Обработка экспериментальных данных позволяет выявить закономерную связь между скоростью деградации БП в растворах (в том числе и в воде) и уровнем его исходной концентрации, показать преобладающую роль концентрации как в процессах принудительной деградации, так и при естественных превращениях его в биосфере.

ЛИТЕРАТУРА

1. Andelman J. B., Suess M. J., Bull. Org. mond. Santi, 43, 479 (1970).
2. Паальме Л. П., Прийман Р., Глушко М., Губергриц М. Я., Водные ресурсы, 1973 (в печати).
3. Паальме Л., Губергриц М., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 20, 127 (1971).
4. Уйбопуу Х. М., Губергриц М. Я., Раявее Э. Л., Изв. АН ЛатвССР, 308, 116 (1973).
5. Кару Т. И., Кирсо У. Э., Андрианов Л. А., Вопросы онкологии, 19, 80 (1973).
6. Ильницкий А. П., Велдре И. А., Соленова Л. Г., Материалы IV Всесоюзн. симп. по современным проблемам самоочищения и регулирования качества воды, Таллин, 1972, с. 33.
7. Ильницкий А. П., Ершова К. П., Хесина А. Я., Рожкова Л. Г., Клубков В. Г., Королев А. А., Гигиена и санитария, 36 (1971).
8. Поглазова М. Н., Хесина А. Я., Федосеева Г. Е., Мейсель М. Н., Шабад Л. М., Докл. АН СССР, 204, 202 (1972).
9. Поглазова М. Н., Федосеева Г. Е., Хесина А. Я., Мейсель М. Н., Шабад Л. М., Докл. АН СССР, 198, 1211 (1971).
10. Хесина А. Я., Щербак Н. П., Шабад Л. М., Вострова И. С., Бюлл. эксперим. биол. и мед., № 10, 70 (1969).
11. Поглазова М. Н., Федосеева Г. Е., Хесина А. Я., Мейсель М. Н., Шабад Л. М., Докл. АН СССР, 169, 1174 (1966).
12. Поглазова М. Н., Федосеева Г. Е., Хесина А. Я., Мейсель М. Н., Шабад Л. М., Докл. АН СССР, 176, 1165 (1967).
13. Поглазова М. Н., Федосеева Г. Е., Хесина А. Я., Мейсель М. Н., Шабад Л. М., Докл. АН СССР, 179, 1460 (1968).
14. Федосеева Г. Е., Хесина А. Я., Поглазова М. Н., Шабад Л. М. Мейсель М. Н., Докл. АН СССР, 183, 208 (1968).
15. Кару Т., Кирсо У., Губергриц М., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 22, 217 (1973).
16. Кару Т., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 22, 174 (1973).
17. Kuratsune M., Hirohata T., Nat. Cancer Inst. Monogr., No. 9, 117 (1965).
18. Buu Hoi N. P., Sung S.S., Naturwissenschaften, 57, 115 (1970).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
30/X 1973

M. GUBERGRITS, Lia PAALME

3,4-BENSOPÜREENI SUND- JA SPONTAANSE DEGRADATSIOONI KINEETILISED SEADUSPÄRASUSED

Eksperimetaalandmete töötlemine võimaldas sedastada, et nii sund- kui ka biosfääris kulgevates spontaansetes degradatsiooniprotsessides sõltub 3,4-bensopüreeni degradatsiooni kiirus põhiliselt ainult tema lähtekontsentratsioonist.

M. GUBERGRITS, Lia PAALME

REGULARITIES IN KINETICS OF SPONTANEOUS AND FORCED DEGRADATION OF BENZO(3,4)PYRENE

The computing of various experimental data allows to demonstrate a good correlation of the degradation rate and the initial concentration of benzopyrene. The predominating factor influencing the rate of degradation seems to be only the absolute value of benzopyrene's content at spontaneous and forced degradation.