

Лиа ПААЛЬМЕ, М. ГУБЕРГРИЦ

КИНЕТИКА РАЗДЕЛЬНОЙ И СОВМЕСТНОЙ ФОТОДЕГРАДАЦИИ БЕНЗ(а)ПИРЕНА, ПИРЕНА И 3-МЕТИЛХОЛАНТРЕНА

Результаты исследования совместной активированной УФ-излучением деградации бенз(а)пирена (БП) и его изомера бенз(е)пирена свидетельствуют о значительном влиянии сопутствующего полициклического углеводорода (ПАУ) на кинетику превращения БП в составе экзогенного загрязнения среды [1]. На примере активированного соокисления БП и фенолов [2, 3] показана также существенная роль изменения относительной и абсолютной концентраций сопутствующей канцерогену примеси.

Настоящая работа — продолжение этих исследований — посвящена кинетике фотопревращений БП в бинарных смесях с физиологически инактивным пиреном (П) и канцерогенным 3-метилхолантrenom (3-МХ) при варьировании их относительных концентраций. Кинетика раздельной активированной деградации пирена оценена в [4].

Объекты и методика исследования

Для исследования использованы установка и методика, описанные нами ранее. Облучение образцов проведено при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$ со средней интенсивностью $1,6 \cdot 10^{16}$ квант/мл·сек в волновом диапазоне свыше 200 нм излучателем СВД-120 М с максимумом испускания в области 360 нм. В работе использованы чистые реактивы: бензол для УФ-спектроскопии («Chemapol») в качестве основного растворителя; БП и 3-МХ (Fluka AG, Buchs SG); пирен импортный (Швейцария).

Содержание ПАУ в исходном растворе и реакционной смеси определено хроматографически разделением в тонком незакрепленном слое окиси алюминия второй степени активности в восходящем потоке (растворитель — смесь хлороформа и петролейного эфира 1:9). Наличие БП, П и 3-МХ установлено по фиолетовой, зеленой и синей окраскам соответствующих полос на пластине (R_f соответственно 0,42, 0,50 и 0,40) в УФ-свете. После промывания бензолом содержание указанных ПАУ в растворе определено на спектрофотометре (СФ-4М или UV VIS) по максимуму поглощения соответственно в области 337, 388 и 298 нм с внесением поправки, учитывающей наличие фона.

Более сложным оказалось определение содержания БП и 3-МХ в бинарной смеси, так как в описанной системе не достигается удовлетворительное их разделение. Концентрация БП может быть определена описанным способом, поскольку наличие 3-МХ в системе не мешает этой операции. Однако содержание последнего в растворе устанавливается лишь в итоге хроматографического разделения смеси на ацетилированной

бумаге при использовании растворителя, состоящего из смеси эфира, метанола и воды 4:4:1. Величина R_f составляет при этом для БП 0,30 и для 3-МХ 0,20.

Вследствие неравномерной во времени интенсивности испускания лучей ртутно-кварцевыми излучателями в настоящем эксперименте для полной сопоставимости кинетических характеристик приходилось воспроизводить опыты по раздельной деградации БП и П при неизменных их концентрациях ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) наряду с аналогичным исследованием для 3-МХ.

Результаты исследования

Результаты первичной обработки экспериментальных данных по деградации 3-МХ, растворенного в бензоле, в атмосфере аргона и кислорода приведены на рис. 1. Аналогичные кинетические кривые (прямые) для БП и П приведены в названных выше работах. Изменению во времени концентрации ПАУ, которое во всех случаях происходит по линейному закону, отвечает кажущийся нулевой порядок суммарной реакции в случае расчета по убыли 3-МХ [5]. Скорость его превращения, которая по размерности (моль/л·ч) отвечает константе скорости реакции нулевого порядка, и значения квантового выхода и константы деградации, а также аналогичные данные для БП и П, приведены в таб-

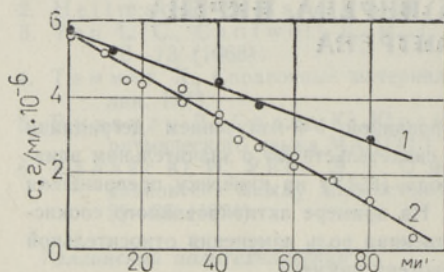


Рис. 1. Фотодеградация 3-метилхолантрена в атмосфере аргона (1) и кислорода (2).

Кинетика раздельной и совместной фотоинициированной деградации бенз(а)пирена, пирена и 3-метилхолантрена в бинарных смесях при эквимольном соотношении концентраций компонентов ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

(Растворитель — бензол, интенсивность облучения — $1,6 \cdot 10^{16}$ квант/мл·сек)

Компоненты	Кинетические показатели деградации в атмосфере					
	кислорода			аргона		
	Скорость или кон- станта скорости, 10 ⁻⁵ моль/л·час <i>k</i>	Константа деградации, 10 ⁻⁵ сек ⁻¹ <i>k'</i>	Квантовый выход, 10 ⁻⁴ молек/квант <i>Φ</i>	<i>k</i>	<i>k'</i>	<i>Φ</i>
Бенз(а)пирен	1,15	1,6	1,15	0,86	1,2	0,86
Бенз(а)пирен сов- местно с 3-метил- холантреном	2,12	2,9	2,12	2,0	2,8	2,0
3-Метилхолантрен	12,3	16,1	12,3	8,2	10,0	8,2
3-Метилхолантрен с бенз(а)пиреном	5,2	7,25	5,2			
Пирен	0,6	0,85	0,6	0,1	0,14	0,1
Бенз(а)пирен сов- местно с пиреном	0,35	0,5	0,35	0,06	0,08	0,06
Пирен совместно с бенз(а)пиреном	0,2	0,3	0,2	0,12	0,17	0,12

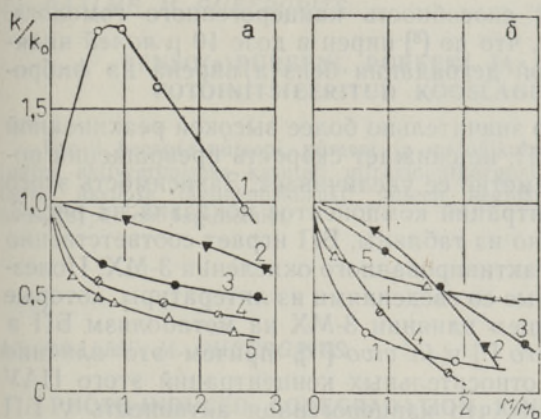


Рис. 2. Относительная скорость деградации (k/k_0) бенз(а)пирена как функция относительной молярной концентрации пирена в смеси (M/M_0) в присутствии кислорода (а) и в атмосфере аргона (б).

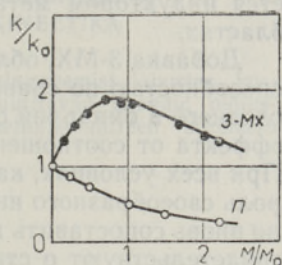


Рис. 3. Относительная скорость деградации (k/k_0) бенз(а)пирена как функция относительной молярной концентрации пирена и 3-метилхолантрена в смеси.

лице. Не вдаваясь в подробное обсуждение укажем, что реакционная способность 3-МХ по всем показателям на порядок величины больше, чем реакционная способность БП или П.

Вторая серия экспериментов, результаты которой приведены в этой же таблице, проведена по совместной деградации БП с П или 3-МХ в бинарных смесях при эквимольных концентрациях компонентов ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Результаты третьей серии, в которой переменным параметром служила относительная молярная концентрация П или 3-МХ при неизменном содержании в растворе БП, приведены на рис. 2. Учитывая обнаруженную ранее [4] аномально высокую реакционную способность П при фотодегradации в метаноле, в заключительной серии опытов соокисление с БП изучали не только при варьировании относительной его концентрации, но и при расширении набора растворителей (ацетон, метанол, *n*-октан, бензол, этанол). Результаты даны на рис. 3; отметим, что на оси ординат рис. 2 и 3 нанесены значения относительной скорости деградации БП, где k — константа скорости при совместном, а k_0 — при раздельном окислении БП.

Обсуждение результатов

Из графического материала (рис. 2) следует, что даже небольшая добавка пирена в систему, содержащую БП, заметно снижает скорость превращения канцерогенного ПАУ как в присутствии аргона, так и в атмосфере кислорода. По-прежнему исключение из общей закономерности составляет случай окисления в метаноле: добавка пирена вплоть до эквимольной концентрации компонентов заметно ускоряет деградацию БП. Этот эффект после указанного максимума полностью элиминируется лишь по достижению молярного соотношения П/БП $\cong 2$.

Любопытно, что и в случае метаболического окисления БП, судя по данным из литературы [6, 7], добавка П оказывает аналогичное влияние.

Таким образом, как в физико-химической, так и в биологической системе пирен является выраженным ингибитором окисления БП, хотя по данным таблицы его реакционная способность в атмосфере кислорода при раздельной деградации в 2 раза, а в присутствии аргона примерно в

9 раз меньше, чем реакционная способность канцерогенного гомолога. К сказанному следует добавить, что по [8] пирен в дозе $10 \mu \text{молей}$ является индуктором метаболической деградации бенз(а)пирена на фибробластах.

Добавка 3-МХ, обладающего значительно более высокой реакционной способностью по сравнению с БП, не снижает скорость превращения последнего в бинарной смеси, а заметно ее увеличивает. Зависимость этого эффекта от соотношения концентраций компонентов показана на рис. 3. При всех условиях, как это видно из таблицы, БП играет соответственно роль своеобразного ингибитора активированного окисления 3-МХ. Полезно вновь сопоставить наши данные со сведениями из литературы, которые свидетельствуют о стимулирующем влиянии 3-МХ на метаболизм БП в биологических системах *in vitro* [9] и *in vivo* [10], причем это влияние заметно ослабевает в области относительных концентраций этого ПАУ свыше эквимольной. Интересно, что канцерогенная активность у БП снижается, а у 3-МХ увеличивается или остается неизменной в присутствии второго компонента [8].

Выводы

Совместное фотоокисление БП, П и 3-МХ в бинарных смесях при использовании бензола в качестве растворителя по кинетической характеристике заметно отличается от процесса фотодеградации каждого из компонентов в отдельности.

Соокисление БП с П и 3-МХ приводит к диаметрально противоположным результатам: наличие 3-МХ ускоряет, а П замедляет деградацию основного канцерогенного углеводорода, хотя реакционная способность первого существенно выше, а реакционная способность второго заметно ниже реакционной способности БП. БП играет роль ингибитора окисления обоих сопутствующих ПАУ, причем степень ингибирования определяется величиной относительной концентрации второго компонента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паальме Л., Губергриц М., Материалы IV Всесоюз. симпозиума по современным проблемам самоочищения и регулирования качества воды, II секция, 62, Таллин, 1972.
2. Кирсо У., Губергриц М., Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., **20**, 134 (1971).
3. Кару Т., Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., **22**, 174 (1973).
4. Паальме Л., Губергриц М., Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., **22**, 317 (1973).
5. Губергриц М., Паальме Л., Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., **23**, 283 (1974).
6. Kunte, H., Z. Krebsforsch., **72**, 57 (1969).
7. Tomingas R., Dehnen W., Z. Krebsforsch., **73**, 242 (1970).
8. Белицкий Г. А., Вопросы профилактики загрязнения окружающей человека среды канцерогенными веществами, 12, Таллин, 1972.
9. Bogdan D. P., Juchan M. R., Eur. J. Pharmacology, **10**, 119 (1970).
10. Schlede E., Kunzman R., Haber S., Conney A. H., Cancer Res., **30**, 2893 (1970).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
5/III 1974

Lia PAALME, M. GUBERGRITS

BENSO(a)PÜREENI, PÜREENI JA 3-METÜÜLKOLANTREENI FOTOINITSIEERITUD KOOSLAGUNEMISE KINEETIKA

Uuriti benso(a)püreeni, püreeni ja metüülkolantreeni kooslagunemist lahustes, kusjuures aktiveerimiseks kasutati ultraviolettkiirgust. Leiti, et uuritavad ühendid mõjustavad üksteise lagunemiskiirust: püreen aeglustab ja 3-metüülkolantreen kiirendab benso(a)püreeni lagunemist.

Lia PAALME, M. GUBERGRITS

PHOTO-INDUCED CODEGRADATION KINETICS OF BENZO(a)PYRENE, PYRENE AND 3-METHYLCHOLANTHRENE

The codegradation of benzo(a)pyrene, pyrene and 3-methylcholanthrene dissolved in various organic liquids under ultraviolet irradiation has been studied. The analysis of the reaction rate constants shows that the presence of 3-methylcholanthrene in the system accelerates, and pyrene decelerates the photodegradation of benzo(a)pyrene.