

БЕНЗ(А)ПИРЕН В МОРСКОЙ ВОДЕ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Обозначены абиотические и биотические источники бенз(а)пирена в морской воде и донных отложениях. Представлены структуры бенз(а)пирена и его производных, которые могут образовываться при окислительной деградации исходного соединения, сопоставлены схемы его деградации (использовались эмпирические и полуэмпирические методы). Приведены данные по применению метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для контроля распространения этого загрязнителя в объектах окружающей среды.

Введение

Бенз(а)пирен (БП) относится к полициклическим ароматическим углеводородам. Его структура включает конденсированные шестичленные углеводородные циклы. Это соединение обладает канцерогенностью и считается органическим загрязнителем [1, 2]. Оно является индикатором на присутствие в природной среде других полиароматических углеводородов. В формировании фона БП в морских акваториях участвуют различные абиотические и биотические источники. Абиотический синтез БП возможен при сгорании органических материалов. Биотический синтез рассматриваемого соединения обнаружен для целого ряда анаэробных бактерий, способных синтезировать БП из липидов в донных отложениях. Показана возможность синтеза БП и хлореллой. В то же время отмечается, что БП способен концентрироваться в живых организмах внутриклеточно (например, в планктоне). Главным источником БП являются промышленные и бытовые сбросы. При транспортировке нефти в воду поступает значительное количество БП. Наибольшее загрязнение БП характерно для бухт, заливов, замкнутых и полузамкнутых морских бассейнов, подверженных антропогенному воздей-

ствию [2]. Самые высокие уровни загрязняющий рассматриваемым соединением отмечены в Северном, Каспийском, Средиземном и Балтийском морях. Обнаруживают БП и в Азово-Черноморском бассейне [3]. Целью данной работы являлось установление закономерностей распространения и деградации БП в морской среде. В задачи входили анализ данных по структуре загрязнителя и продуктам его окисления, определение потенциальных окислителей и путей окисления, применение метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) для контроля распространения загрязнителя.

С.А. Ключев*,

кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт океанологии им. П.П. Ширшова Российской академии наук, Южное отделение

Результаты и их обсуждение

Ранее отмечалось, что БП способен окисляться. На *рис. 1* показаны модели БП и его производных, рассчитанные эмпирическими методами (силовые поля MMFF94 и MMFF94s) [4], на *рис. 2* — схема начальных стадий химического (фотохимического) окисления БП в водной среде. Образующийся кислородосодержащий радикал реагирует далее и получается диоксоБП (хинон).

Химические превращения БП часто связаны с образованием катион-радикала в качестве промежуточной частицы (*рис. 2*).

Катион-радикал реагирует с водой или с анионами (например, анионом хлора). Согласно [5, 6] окислителями БП могут являться соли железа(III) или(и) молекулярный йод (соль железа(III) более сильный окислитель, чем молекулярный йод). Молекулярный йод получается при окислении иодид-анионов катионами железа(III). Считается, что катион-радикал в качестве промежуточной частицы образуется в водной среде при смешивании FeCl_3 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (получается $\text{FeFe}(\text{CN})_6$) и БП. В конечном счете синтезируется 6-хлороБП [5]. Отметим, что FeCl_3 является более сильным окислителем, чем $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (стандартные окислительно-восстановительные

*Адрес для корреспонденции: Klyuev_Sergey@inbox.ru

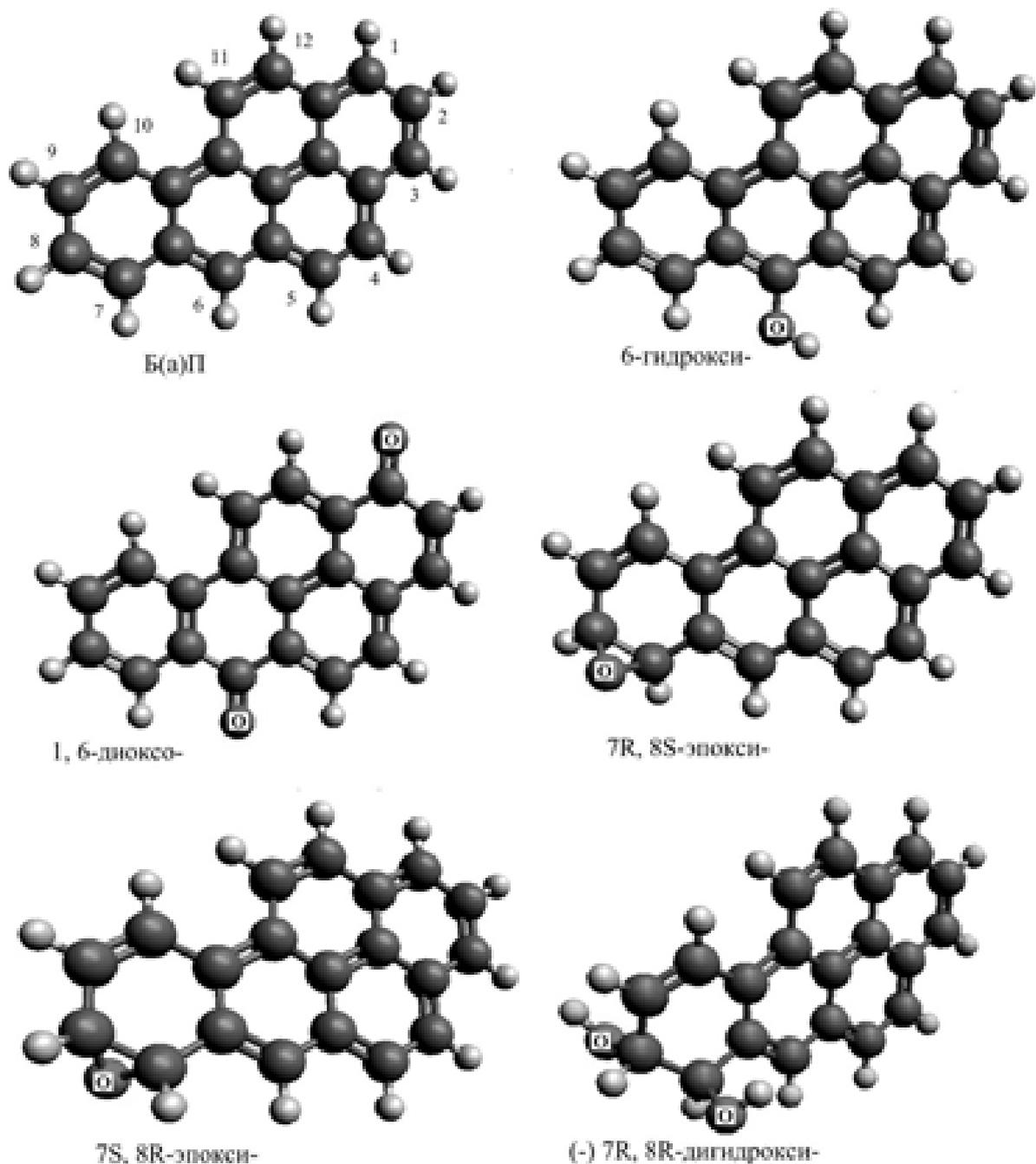


Рис. 1. Модели бенз(а)пирена (Б(а)П) и его производных (указаны префиксы), рассчитанные эмпирическими методами.

потенциалы пар $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ равны, соответственно, 0,77 и 0,54 В). Часто при составлении схем окислительно-восстановительных реакций сравнивают стандартные окислительно-восстановительные потенциалы. Такое сравнение не во всех случаях помогает объяснить направление электронного переноса, т.к. он может быть сопряжен с необратимыми экзотермическими реакциями [7]. В данном случае стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары БП/катион-радикал БП не

определен, а за электронным переносом следует процесс взаимодействия катион-радикала с нуклеофильной частицей. В газофазном приближении можно сравнивать потенциалы ионизации донора электрона (БП) и акцептора электрона (например, молекулярного йода), т.к. имеются экспериментальные и расчетные данные. Как следует из расчетов, выполненных полуэмпирическими методами (AM1 и PM3), потенциал ионизации БП меньше сродства к электрону молекулярного йода, что свидетельствует о возможно-

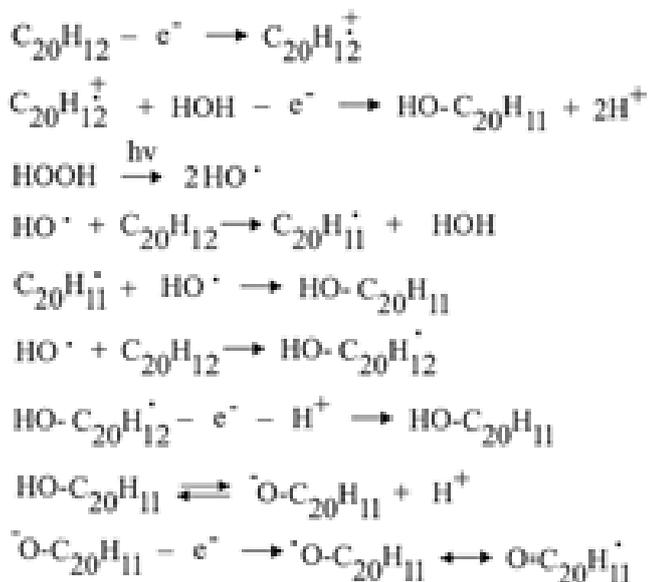


Рис. 2. Начальные стадии окисления БП с образованием кислородосодержащих производных в водной среде. $C_{20}H_{12}$ — БП; $HO-C_{20}H_{11}$ — гидроксиБП. Точки символизируют неспаренные электроны.

сти переноса электрона с БП на молекулярный йод. Понятно, что гидратация влияет на указанное взаимодействие, изменяя энергию атомно-молекулярных частиц. Если гидратация препятствует электронному переносу, то катион-радикал может образоваться в органической пленке (на поверхности воды), содержащей БП. В [5] описано образование ион-радикальной пары катион-радикала БП и супероксид-аниона в неводной среде (как результат взаимодействия БП с кислородом), хотя аналогичные расчеты (AM1 и PM3) дают обратное соотношение между потенциалом ионизации донора электрона и сродством к электрону акцептора, чем в случае с йодом, но в ионной паре заряженные частицы сильно взаимодействуют. Таким образом, выделены некоторые потенциальные акцепторы электрона при одноэлектронном окислении БП — соли железа(III), молекулярный йод, бирадикал кислорода. В сложной окислительно-восстановительной системе часто соли переходных металлов переносят электроны на конечный электронный акцептор — кислород. Катион-радикал реагирует с нуклеофильными частицами (например, водой или хлорид-анионом). В результате реакции катион-радикала БП с водой образуется 6-гидроксиБП, который, судя по структуре, должен окисляться еще легче, чем исходное соединение. Образование гидроксиБП происходит и в результате взаимодействия БП с гидроксильными радикалами. Имеются данные

по применению реактива Фентона ($Fe(II) + HOOH$) для окисления БП [8, 9]. При определенных условиях БП может быть окислен до диоксида углерода (минерализация) [9].

Растворимость БП в воде не очень высокая (0,11 мг/л при 25 °С), а в присутствии солей (морская вода) следует ожидать еще меньшую растворимость данного соединения. Поэтому БП ассоциируется с гидрофобными соединениями и сорбируется в донных отложениях [10]. Например, возможна ассоциация с гумусовыми кислотами, содержащими ароматические циклы. Концентрация БП в воде может уменьшаться из-за наличия в ней химических окислителей и биоты. На поверхности воды идут и инициируемые светом реакции. Ранее описывалась реакционная способность БП в окислительно-восстановительных реакциях. Морская вода является средой, в которой протекают различные окислительно-восстановительные реакции (например, имеются редокс-пары, связанные с наличием кислорода, сероводорода, пероксида водорода, солей йода, ионов переходных металлов — железа, марганца).

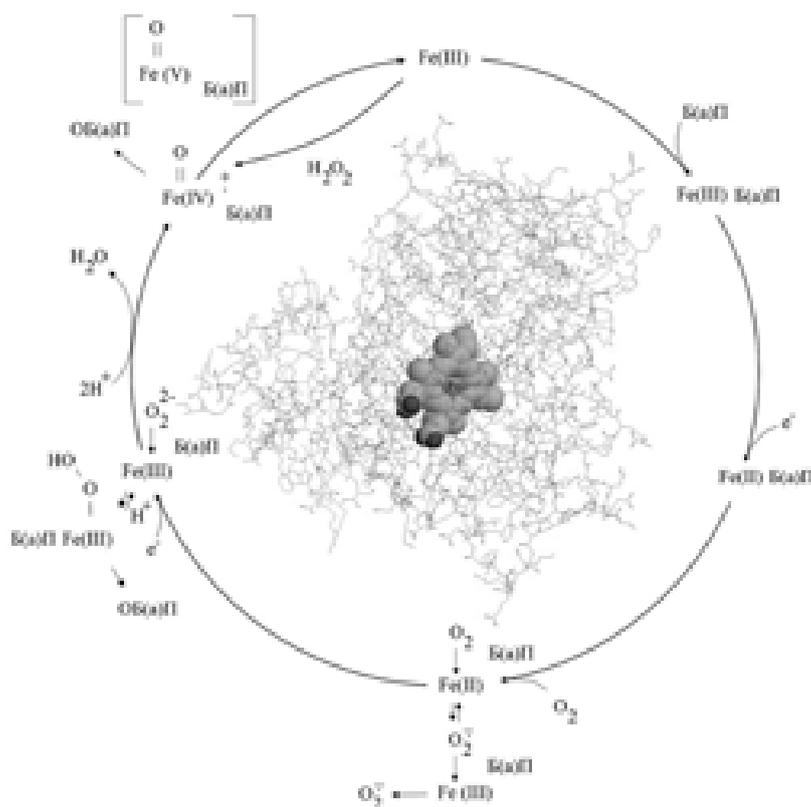


Рис. 3. Структурная модель белка с выделенным порфириновым комплексом железа из информационной системы «The Protein Data Bank» (визуализация выполнена программой «RasMol») и схема окислительно-восстановительного цикла с участием бенз(а)пирена (Б(а)П) и кислорода.

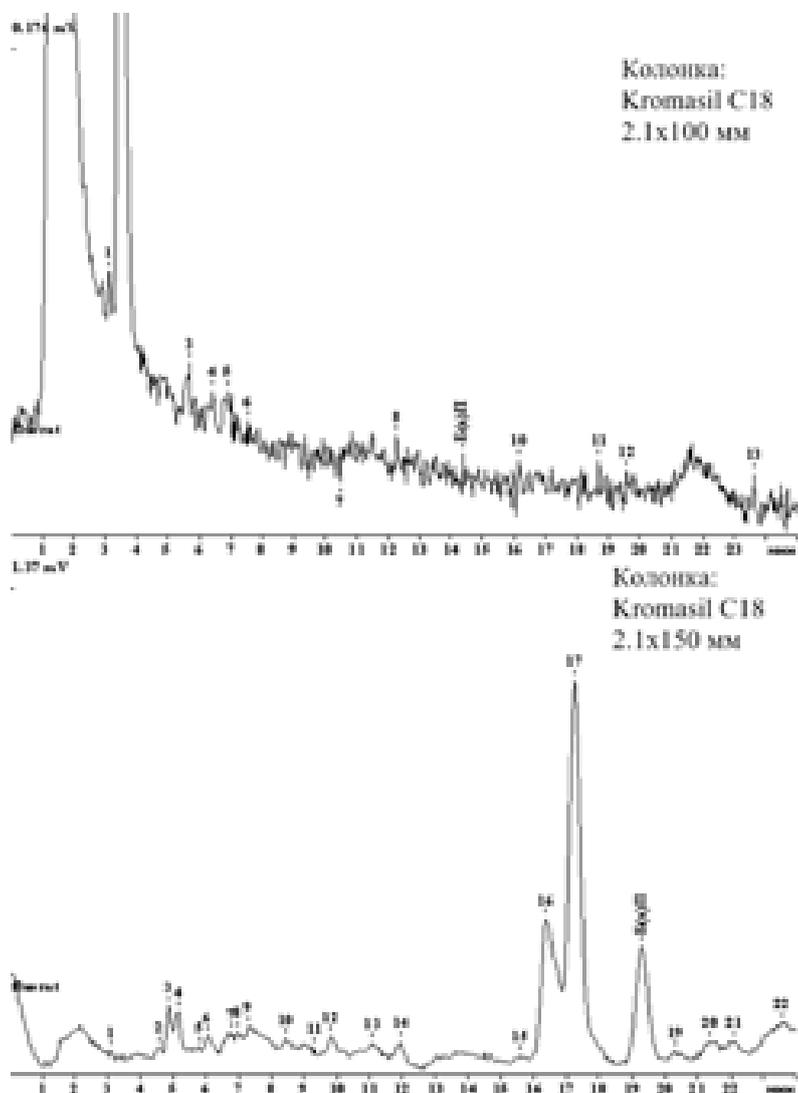


Рис. 4. Хроматограммы экстрактов морской воды (вверху; колонка 100 мм) и донных отложений (внизу; колонка 150 мм). Подвижная фаза — ацетонитрил/вода (4:1). Скорость 200 мкл/мин. Флуориметрический детектор.

Таким образом, БП становится участником окислительно-восстановительных процессов, идущих в водной среде. Образование кислородосодержащих соединений 6-гидроксиБП и хинона не должно быть быстрым, т.к. концентрации веществ малы и значения рН не оптимальны. Солнечный свет будет ускорять процесс превращения БП из-за распада пероксида водорода на НО-радикалы. Пероксид водорода и супероксид-анион могут образовываться как в результате абиотических, так и биотических процессов. В [11, 12] описан анализ данных частиц в морской воде и отмечена сезонная изменчивость концентраций. Отметим, что в настоящее время разрабатывается отечественный анализатор, позволяющий определять пероксид водорода в морской воде в интервале концентраций от

0,1 до 10 мкг/л (анализатор ПИАКОН-12). Имеются данные о процессах переноса энергии с возбужденного солнечным светом БП на триплетный кислород с образованием синглетного кислорода и переноса электрона при участии указанных частиц с образованием катион-радикала БП и супероксид-аниона в водной среде [13]. С термодинамической точки зрения такой электронный перенос можно объяснить не только повышением энергии БП при облучении, хотя расчеты, выполненные полуэмпирическим методом РМЗ, показали, что его потенциал ионизации уменьшается при переходе из основного синглетного в возбужденное триплетное состояние на 4,77 эВ, но и реакциями образующихся частиц (например, катион-радикала с молекулой воды). Имеется в виду термодинамика необратимых процессов. Ранее отмечалось образование ионной пары катион-радикала БП и супероксид-аниона в неводной среде. Таким образом, можно предположить образование такой ионной пары в нефтяной пленке. Перемещение ионной пары к границе пленка/вода будет приводить к её разрушению в результате реакции катион-радикала с водой или хлорид-анионом. Это лишь некоторые причины того, что БП обнаруживаются чаще в донных отложениях, чем в воде.

Другой путь окисления связан с наличием у биоты микросомальных смешанно-функциональных оксидаз и сходных ферментов. Например, цитохром *P-450*, содержащий порфириновый комплекс железа (рис. 3), на котором происходит активация кислорода для его внедрения в π -электронную систему БП. При этом получается смесь эпоксидов (2, 3-; 4, 5-; 7, 8-; 9, 10-). Пространственные структуры 7, 8-эпоксида показаны на рис. 1.

Эпоксид реагирует с водой под действием эпоксидгидролаз, образуя транс-дигидроксипроизводное (диол; 7R, 8S-эпокси- превращается в (-) 7R,8R-дигидрокси-, а 7S,

8R-эпокси- превращается в (+) 7S, 8S-дигидрокси-). Дигидропроизводное может образовать еще один эпоксидный цикл и превратиться в тетрагидроксипроизводное (тетраол). При участии других ферментов из диолов получают циклические кетоны — хиноны. При биотических превращениях не исключается и образование катион-радикала БП, который способен реагировать с азотистыми основаниями. В результате полного биологического окисления БП получается диоксид углерода, что было показано с использованием изотопа C^{14} [14, 15].

Выше рассматривались окислительные пути деградации БП. Расчеты показывают, что энергия акцептирования электрона молекулой БП составляет 1,95 эВ (метод РМЗ), поэтому возможны превращения, связанные с образованием анион-радикала БП с последующим протонированием отрицательно заряженной частицы. Для подобного рода превращений необходима восстановительная среда.

При изучении распространения БП в объекты окружающей среды и путей его деградации проводят анализ проб с использованием физико-химических методов. Широко применяют хроматографические методы. Автором анализировались пробы воды и донных отложений акватории порта Темрюка, а также примыкающей акватории Азовского моря методом ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием. В фильтрованной воде загрязнитель не обнаруживался (рис. 4, сверху). Предел обнаружения 0,5 нг/дм³. При анализе экстрактов проб донных отложений часто наблюдались хроматограммы, аналогичные приведенной на рис. 4, внизу. Предел обнаружения 0,005 мг/кг. Всегда пику БП предшествовал асимметричный пик бенз(б)флуорантена и бенз(е)пирена, а также пик бенз(к)флуорантена (на рис. 4 16-ый и 17-ый). В ряде случаев имело место превышение уровня ПДК (0,02 мг/кг; ГН 2.1.7.2041-06). Отношение между высотами (площадями) указанных пиков было различным. В случае нефилтрованной мутной воды (суспензии) проводился анализ смеси жидкости и твердого образца.

Заключение

Таким образом, загрязнение морских бассейнов БП связано с его нахождением, главным образом, в донных отложениях, а не в воде (при отсутствии свежих сбросов, содержащих загрязнитель). БП является индикатором на наличие полиароматических углеводородов. Ранее отмечалось, что пику БП на хроматограмме предшествовали пики других полиароматических углеводородов. Причины нахождения БП в донных отложениях связаны с его плохой растворимостью и с меньшей скоростью окисления в твердой фазе, чем в жидкой. Химический путь окисления БП включает образование гидроксиБП, хинона. Окисление при участии ферментов связано, главным образом, с синтезом эпоксида, диола и тетраола. В случае образования

катион-радикала БП как в химическом, так и в биохимическом (ферментативном) процессе, его реакция с нуклеофильными частицами (водой, хлорид-анионом, азотистым основанием и др.) протекает строго в шестом положении. При полном химическом или ферментативном окислении БП превращается в диоксид углерода, хотя не во всех случаях окислительный процесс идет до минерализации.

Литература

1. Gelboin H.V. Benzo[a]pyrene metabolism, activation and carcinogenesis: role and regulation of mixed-function oxidases and related enzymes // *Physiol. Rev.* 1980. V. 60. N. 4. P. 1107-1166.
2. Израэль Ю.А. Антропогенная экология океана / Ю.А. Израэль, А.В. Цыбань. Л.: Гидрометеоздат, 1989. 528 с.
3. Щекатурина Т.Л. Фоновые уровни загрязнения нефтепродуктами и бенз(а)пиреном шельфовой зоны Крыма (Черное море) / Т.Л. Щекатурина, Т.С. Осадчая, Л.В. Кривошеева // *Экология моря.* 2002. Вып. 59. С. 80-83.
4. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир. 1990. 381 с.
5. Sullivan P.D. Free radicals of benzo(a)pyrene and derivatives // *Environ. Health Persp.* 1985. V. 64. P. 283-295.
6. Lehner A.F. Formation of radical cations in a model for the metabolism of aromatic hydrocarbons / Lehner A.F., Horn J., Flesher J.W. // *Biochem. Bioph. Res. Com.* 2004. V. 322. P. 1018-1023.
7. Клюев С.А. Моделирование в естествознании: Монография. Волжский: ВПИ ВолгГТУ. 2009. Электронный ресурс: <http://window.edu.ru>.
8. Homem V. Preliminary feasibility study of benzo(a) Pyrene oxidative degradation by fenton treatment / Homem V., Dias Z., Santos L., Alves A. // *J. Environ. Public Health.* 2009: 149034. Published online 2009 October 8. doi: 10.1155/2009/149034.
9. Watts R.J. Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide / Watts R.J., Stanton P.C., Howsawkung J., Teel A.M. // *Water Res.* 2002. V. 36. N. 17. P. 4283-4292.
10. Hegeman W.J.M. Sorption of benzo[a]pyrene and phenanthrene on suspended harbor sediment as a function of suspended sediment concentration and salinity: a laboratory study using the cosolvent partition coefficient / Hegeman W.J.M., Van der Weijden C. H., Loch J.P.G. // *Environ. Sci. Technol.* 1995. V. 29. P. 363-371.
11. Rusak S.A. Distributions of hydrogen peroxide and superoxide in seawater east of New Zealand /

Rusak S.A., Peake B.M., Richard L.E., Nodder S.D., Cooper W.J. // *Mar. Chem.* 2011. V. 127. Iss. 1-4. P. 155-169.

12. Sachiko A. Hydrogen peroxide in the sea water of Hiroshima bay, Japan / Sachiko A., Shin'ya M., Norichika H., Yosuke Y., Yu K., Kazuhiko T., Hiroshi S. // *Umi no Kenkyu.* 2004. V. 13. N. 2. P. 185–196.

13. Tobit V. Phototoxic assesment of polycyclic aromatic hydrocarbons by using NIH-3T3 and L-929 cell lines / Tobit V., Verma O.P., Ramteke P.W., Ray R.S. // *J. AIDS Clinic. Res.* 2011. 2:123. doi:10.4172/2155-6113.1000123.

14. Kotterman M.J. Successive mineralization and detoxification of benzo[a]pyrene by the white rot fungus *bjerkandera* sp. strain bos55 and indigenous microflora / Kotterman M.J., Vis E.H., Field J.A. // *Appl. Environ. Microbiol.* 1998. V. 64. N. 8. P. 2853-2858.

15. Rentz J.A. Benzo[a]pyrene degradation by *Sphingomonas yanoikuyae* JAR02 / Rentz J. A., Alvarez P.J., Schnoor J.L. // *Environ. Pollut.* 2008. V. 151. P. 669-677.

S.A. Klyuev

BENZOPYRENE IN SEA WATER AND BOTTOM SEDIMENTS

Abiotic and biotic benzopyrene sources in sea water and bottom sediments are revealed. Structures of benzopyrene and its derivatives which may be formed during benzopyrene oxidative degradation are presented and schemes of benzopyrene degradation are compared using empirical and semiempirical methods. Results of benzopyrene distribution analysis by high-performance liquid chromatography are shown.

Key words: benzopyrene, oxidation, analysis of sea water and sediments