

УДК 535.37:537.5:57.013

О.Н. ЧАЙКОВСКАЯ*^{***}, С.А. ЧАЙКОВСКИЙ^{***}, В.А. СВЕТЛИЧНЫЙ*, И.Н. ЛАПИН*, И.В. СОКОЛОВА*,
А.Н. МАЛЬЦЕВ^{****}, Г.В. МАЙЕР^{**}

ИЗУЧЕНИЕ ТОКСИЧНОСТИ ВОДНЫХ СРЕД СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ МЕТОДАМИ ПОСЛЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ¹

Изучены спектрально-люминесцентные характеристики водных растворов в присутствии фенола и природных органических кислот после высокоэнергетических воздействий (барьерно-диффузионный разряд, электронный пучок) в сравнении с обычным озонированием. Биолюминесцентными методами определена токсичность растворов. Показано, что воздействие барьерно-диффузионным импульсным разрядом приводит к эффективной трансформации фенола в воде ($C = 10^{-3}$ М). После такого воздействия растворы обладают экстремальной токсичностью. Добавление в водный раствор фенола гуминовых кислот приводит как к снижению темпов трансформации фенола, так и к уменьшению степени токсичности при высокоэнергетических воздействиях.

Ключевые слова: токсичность, фенол, обработка воды электрическим разрядом.

Введение

В современных технологиях очистки сточных и природных вод широкое применение получили обработка электрофизическими методами и облучение ультрафиолетовым (УФ) излучением. Несмотря на достаточно высокую эффективность деструкции первичных токсичных веществ, то есть тех, на разрушение которых в первую очередь и направлена очистка, практически не изучена эффективность образования в результате применения высокоэнергетических воздействий вторичных продуктов, которые по степени токсичности на окружающую среду могут не уступать или даже превосходить первичные. Актуальной задачей настоящего времени является изучение процессов образования вторичных токсикантов при обработке загрязненной воды импульсными разрядами и УФ-излучением, а также поиск последовательности физико-химических процессов, обеспечивающих деструкцию токсикантов без образования вторичных устойчивых продуктов или их детоксикацию с помощью природных органических кислот.

Сегодня имеются уже достаточно обширные экспериментальные сведения о фотодеструкции органических веществ при возбуждении УФ-излучением [1–4], подкрепленные квантово-химическими расчетами [5, 6] и экспериментами с помощью лазерного флеш-фотолиза [7, 8], позволяющими выявить физическую природу этого процесса. Развита люминесцентные и хроматографические методы анализа продуктов фотодеградации органических соединений в водных средах [9].

Целью данного исследования является спектрально-люминесцентный анализ и изучение токсичности водных растворов, содержащих фенол и гуминовые кислоты, после высокоэнергетических воздействий импульсным электрическим разрядом и электронным пучком. Мониторинг токсичности растворов осуществляли с помощью люминесцентного биотеста. Изучение и анализ физико-химических процессов, происходящих в органических молекулах после высокоэнергетических воздействий, необходимы для выяснения механизмов влияния высокоэнергетических излучений естественного и техногенного происхождения на гео- и биосистемы.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовалась дистиллированная вода с рН около 5,6 с добавлением фенола («Aldrich») в концентрации 10^{-3} М и гуминовых кислот («Fluka») в концентрации 0,01 г/л. Для полного растворения фенола и гуминовых кислот использовали ультразвуковую

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке проекта ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы в рамках реализации мероприятия 1.2.1 (ГК № П 1128 от 27 августа 2009 г.) и гранта президента РФ на поддержку ведущей научной школы (№ НШ-4297.2010.2). Работа проведена в лаборатории когерентной и адаптивной оптики Учреждения Российской академии наук Института оптики атмосферы и океана им. В.Е. Зуева СО РАН и в центре коллективного пользования ТГУ «Квантовая химия, спектроскопия и фотоника наноматериалов».

ванну («Сапфир», 35 кГц, 120 Вт) при 30–40 °С в течение 15 мин. Физико-химические свойства гуминовых кислот, использованных в работе, подробно описаны в [1].

В качестве высокоэнергетических источников возбуждения были использованы:

1. Портативный импульсный рентгеновский аппарат серии «Арина-3», нагруженный вакуумным диодом с выходным окном диаметром 25 мм для генерации электронного пучка. Амплитуда импульса напряжения на диоде составляла 180 кВ при частоте следования импульсов 8 Гц, длительность переднего фронта импульса напряжения 150 пс, длительность импульса 3 нс. Исследуемый раствор объемом 10 мл помещался в чашке Петри диаметром 90 мм на расстоянии 100 мм от выходного окна вакуумного диода. Толщина слоя раствора составляла около 1,5 мм. Распространяясь в воздухе, а затем и в водной среде, электронный пучок теряет часть своей энергии на тормозное рентгеновское излучение. Таким образом, на среду воздействует электронный пучок и рентгеновское излучение.

2. Генератор импульсов напряжения серии «Протей» с амплитудой до 40 кВ, длительностью переднего фронта 25 нс, длительностью импульса 50 нс, частотой следования импульсов до 2 кГц. Генератор обеспечивал протекание барьерно-диффузионного разряда между двумя плоскими электродами диаметром 70 мм. В разрядный промежуток длиной 20 мм помещалась стеклянная чашка Петри диаметром 90 мм с крышкой. В чашку наливался исследуемый раствор, как в случае, описанном выше. Протекающий разряд сопровождается излучением в видимом и УФ-диапазонах спектра от 300 до 400 нм, которое и воздействует на среду.

Дополнительно, для сравнения с результатами высокоэнергетического воздействия, исследуемые водные среды обрабатывались одним из стандартных методов очистки – озонированием. Генератор озона выполнен на базе генератора импульсов напряжения серии «Протей» (см. выше). В качестве разрядника использовались плоские металлические пластины площадью 200 мм² в воздухе с расстоянием между ними 5 мм. Устройство помещалось в прокачиваемый контейнер. Концентрация озона в прокачиваемом через систему воздухе составляла порядка 2 г/м³ при атмосферном давлении, скорость прокачки данной газовой смеси через исследуемые водные растворы составляла 100 л/ч.

Электронные спектры поглощения и флуоресценции исследуемых растворов до и после облучения регистрировались на спектрофотометре «UV-Vis Spectrometry UNICAM» (Thermo Evolution 600, США) и спектрофлуориметре «Cary Eclipse» (Varian, Австралия). Спектры флуоресценции регистрировались при возбуждении длинами волн $\lambda_{\text{возб}} = 280$ и 330 нм. Возбуждение $\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм соответствует максимуму полосы поглощения фенола, а возбуждение $\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм – полосам поглощения преимущественно продуктов фотолитиза.

Для оценки токсичности водных растворов принято использовать биологические тесты (бактерии, водоросли, рачки и т.д.). Наиболее удобными и перспективными являются биотесты на основе морских люминесцентных бактерий [10–12]. В данной работе использовали биотест Микробиосенсор-677Ф на основе лиофильно высушенных люминесцентных бактерий *Photobacterium phosphoreum*, производимый в Институте биофизики СО РАН (г. Красноярск, Россия) [13]. В анализе использовались $\sim 10^9$ микробных клеток, что гарантирует статистически усредненную достоверную оценку токсичности. Биоломинесцентные измерения выполняли по стандартной методике, подробное описание которой приведено в работе [1], на хемилюминометре производства «Ангстром» (г. Новосибирск, Россия), состоящего из охлаждаемого ФЭУ с усилителем и термостабилизированного восьмипозиционного кюветного отделения с оптической системой сбора излучения. Прибор измеряет суммарную энергию излучения исследуемой пробы в диапазоне 400–700 нм за промежуток времени от 100 мс до 10 с. Информация об энергии излучения пробы обрабатывается компьютером при помощи специализированного программного обеспечения прибора.

Токсичность растворов оценивали величиной биоломинесцентного индекса $БИ = I/I_0$, где I_0 – интенсивность биоломинесценции бактерий в водном растворе NaCl (3 %), I – интенсивность биоломинесценции бактерий в растворе в присутствии токсиканта. В мировой практике принято считать среду нетоксичной при $БИ = 1–1,3$ (нет тушения или слабое разгорание), слабой токсичности при $БИ > 0,7$, средней токсичности при $БИ > 0,5$ и экстремально токсичной при $БИ < 0,3$.

Результаты и их обсуждение

1. Изучение особенности поведения воды при высокоэнергетическом воздействии при помощи спектрофотометрического анализа

Для оценки участия воды в трансформации фенола при высокоэнергетическом воздействии дистиллированная вода в отсутствие добавок была обработана различными источниками излучения и проведено ее озонирование. На рис. 1 приведены исходные электронные спектры поглощения воды и спектры после продувки воздушно-озоновой смесью, обработки электрическим разрядом и электронным пучком. Спектры поглощения претерпевают наиболее сильные изменения в ультрафиолетовой части спектра (200–250 нм) при возбуждении электрическим разрядом (рис. 1, кривые 4 и 5). Это указывает на факт образования долгоживущих реактивных частиц, которые будут участвовать в процессах разложения фенола. Основным фактором, обуславливающим изменения в спектрах поглощения после воздействия импульсным барьерным разрядом, является появление производимых разрядом окислителей с более высокой, чем после озонирования, реакционной способностью: OH^{\bullet} , H^{\bullet} , O , HO_2 , H_2O_2 и др. [14–17].

Биолюминесцентный мониторинг токсичности воды показал (таблица), что озонирование воды слабо меняет уровень токсичности. Водный раствор после обработки озонном в течение 60 с слабо ингибирует биолюминесценцию бактерий: биолюминесцентный индекс БИ = 0,8 (таблица, № 29). Воздействие электронным пучком приводит к средней токсичности облученного водного раствора (таблица, № 5). Экстремальный уровень токсичности имеют водные растворы после обработки электрическим разрядом. Водный раствор после обработки в течение 60 с почти полностью ингибирует биолюминесценцию бактерий: БИ = 0,04 (таблица, № 18). Наличие гуминовых кислот в воде при концентрации 0,01 г/л снижает уровень токсичности после этого воздействия в несколько раз (таблица, № 27, 28).

Важно, что биолюминесцентный индекс токсичности водных растворов после воздействия (таблица) коррелирует с ростом интенсивности полосы поглощения в УФ-области (рис. 1), т.е. концентрацией окислителей в воде.

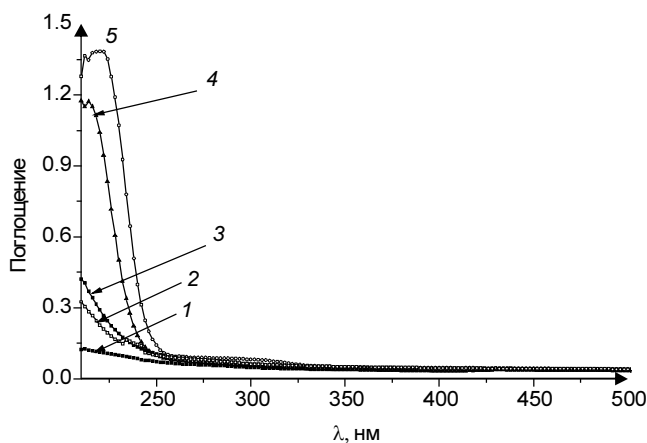


Рис. 1. Спектры поглощения водных растворов до (кр. 1) и после (кр. 2–5) воздействия: кр. 2 – озонирование 60 с; кр. 3 – электронный пучок 180 кэВ, 5 Гц, 60 с; кр. 4, 5 – барьерно-диффузионный разряд 40 кВ, 400 Гц, 90 и 60 с соответственно

Биолюминесцентный индекс и уровень токсичности водных растворов, содержащих фенол ($C = 10^{-3}$ М) и гуминовые кислоты ($C = 0,01$ г/л) при возбуждении различными источниками

№	Источник	Раствор	$t_{\text{возд}}$, с	БИ	Уровень токсичности	
1	Нет	Вода	-	1	Не токсично	
2		Фенол в воде	-	0,88	Слабый	
3		Фенол в воде + гуминовые кислоты	-	1,23	Не токсично	
4		Гуминовые кислоты	-	1	Не токсично	
5	Рентгеновский аппарат серии «Арина», нагруженный вакуумным диодом:	Вода	120	0,45	Средний	
6		Фенол в воде		15	0,53	Средний
7				30	0,42	Средний
8				60	0,34	Средний
9				120	0,18	Экстремальный
10	180 кэВ, 3 нс, 5 Гц (электронный пучок)	Фенол в воде + гуминовые кислоты		15	0,93	Слабый
11				30	0,78	Слабый
12				60	0,81	Слабый
13				120	0,63	Средний

Окончание таблицы

№	Источник	Раствор	$t_{\text{возд}}, \text{с}$	БИ	Уровень токсичности
14		Гуминовые кислоты	15	0,77	Слабый
15			30	0,77	Слабый
16			60	0,8	Слабый
17			120	0,8	Слабый
18	Генератор импульсов напряжения серии «Протей», 40 кВ, 50 нс, 400 Гц (барьерный разряд)	Вода	60	0,04	Экстремальный
19		Фенол в воде	15	0,1	Экстремальный
20			30	0,1	Экстремальный
21			60	0,01	Экстремальный
22			120	0,01	Экстремальный
23		Фенол в воде + гуминовые кислоты	15	0,02	Экстремальный
24			60	0,01	Экстремальный
25		Гуминовые кислоты	15	0,7	Слабый
26			30	0,45	Средний
27			60	0,1	Экстремальный
28			120	0,17	Экстремальный
29		Озонирование	Вода	60	0,8
30	Фенол в воде		0,75		Слабый
31	Фенол в воде + гуминовые кислоты		0,7		Слабый
32	Гуминовые кислоты		1,1		Не токсично

2. Особенности разрушения фенола в воде по данным флуоресцентного анализа

Для количественной оценки эффективности превращений фенола в воде было определено отношение интенсивностей в максимуме полосы флуоресценции фенола до и после воздействия ($I^{\text{фл}}/I_0^{\text{фл}}$).

Максимальный эффект разложения водного раствора фенола достигается при воздействии импульсным барьерно-диффузионным разрядом (рис. 2). Наибольшая конверсия фенола после такого воздействия (60 с, 40 кВ, 400 Гц) составила $I^{\text{фл}}/I_0^{\text{фл}} = 1/33$. В спектрах флуоресценции зафиксировано эффективное образование продуктов трансформации фенола на длине волны испускания 325 нм. Эти данные согласуются с эффективностью образования окислителей в воде при различном воздействии, как отмечено выше.

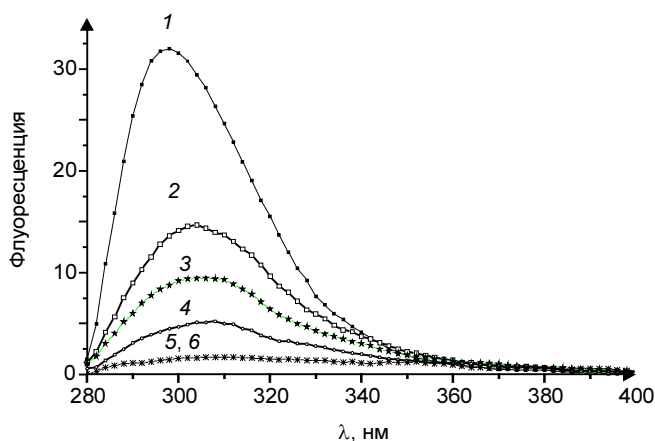


Рис. 2. Спектры флуоресценции $C = 10^{-3}$ М фенола в воде до (кр. 1) и после (кр. 2–6) воздействия: электронный пучок 180 кВ, 5 Гц, 15 с (кр. 2) и 60 с (кр. 3); барьерно-диффузионный разряд 40 кВ, 400 Гц, 60 с (кр. 4), 90 с (кр. 5), 110 с (кр. 6)

Согласно экспериментальным исследованиям [18], формирование указанного флуоресцирующего продукта связано с фотолизом фенола в воде. При возбуждении УФ-излучением КгСl-эксилампы ($\lambda_{\text{изл}} = 222$ нм) появление флуоресценции в области 320–330 нм связано с образованием 4-гидроксibenзойной кислоты и 1,4-бензохинона. Это позволяет предположить, что в ходе разложения фенола при возбуждении барьерно-диффузионным разрядом также происходит гидроксилирование с образованием дифенолов. Барьерно-диффузионный разряд также сопровождается излучением в УФ-области (несколько интенсивных линий в диапазоне от 300 до 400 нм). Таким образом, превращения фенола, по-видимому, вызваны фотоокислением присутствующими в воде после воздействия реактивными частицами. Эффективность разрушения фенола за-

висит от параметров разряда и конструкции реактора (частоты следования импульсов, напряженности поля, формы электродов, величины разрядного промежутка и толщины слоя жидкости и т.д.). Оптимальные условия для разложения фенола в настоящей работе не подбирались. Отмечена прямая зависимость повышения эффективности разложения фенола от частоты следования импульсов и энергии разряда. Это связано с линейным возрастанием концентрации активных частиц в среде [17, 18].

Мониторинг токсичности растворов показал (таблица), что увеличение вкачанной дозы приводит к увеличению степени токсичности растворов после воздействия. Таким образом, распад фенола в результате применения физических методов воздействия приводит к образованию более токсичных продуктов, чем исходное соединение.

3. Особенности трансформации фенола в воде в присутствии гуминовых кислот

Излучение разряда в области 300–400 нм активно поглощается растворами гуминовых кислот [1]. В результате происходит их эффективная трансформация (рис. 3). Появление структуры в спектре поглощения гуминовых кислот после воздействия барьерно-диффузионного разряда говорит о том, что гуминовые кислоты фототрансформируются и в их составе эффективно образуются структуры хинонового типа. Согласно [1], гуминовые кислоты участвуют в процессах детоксикации потенциально опасных активных кислородных радикалов и катализируют реакцию дисмутации супероксидного анион-радикала в пероксид водорода, который быстро и эффективно обезвреживается гуминовыми кислотами с образованием воды. По-видимому, с этим и связано резкое изменение спектров поглощения гуминовых кислот после воздействия электрического разряда. На снижение активных частиц в воде в присутствии гуминовых кислот указывает факт снижения уровня токсичности после воздействия различными источниками по сравнению с водными растворами и растворами, содержащими только фенол (таблица).

В работе ожидалось увеличение трансформации фенола в присутствии гуминовых кислот за счет их сенсibiliзирующих свойств.

Однако из анализа эффективности превращений фенола на основе флуоресцентных данных ($I^{\text{фл}}/I_0^{\text{фл}} = 1/5$) вытекает, что гуминовые кислоты ингибируют деструкцию фенола за счет снижения реактивных частиц в растворе.

Эти же выводы следуют из сравнения токсичности водных растворов с гуминовыми кислотами и без них при одинаковом времени воздействия (таблица, № 18 и 27).

Выводы

Проведены исследования воздействия высокоэнергетическими источниками – электронным пучком и электрическим разрядом на водные растворы, содержащие фенол и гуминовые кислоты. Несмотря на то, что энергетические характеристики данных воздействий на среду сравнить между собой затруднительно, результаты исследований позволяют сделать следующие выводы.

1. Данные физические воздействия приводят как к изменению состава и свойств самой воды (образованию в ней активных окислителей различного типа), так и к эффективному распаду молекулы фенола и трансформации гуминовых кислот.

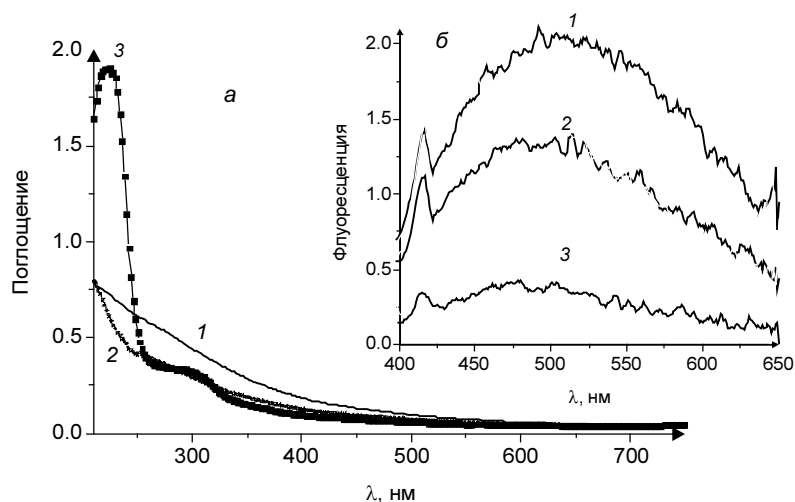


Рис. 3. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) водно-щелочного раствора гуминовых кислот ($C = 0,01$ г/л) до (кр. 1) и после воздействия: кр. 2 – электронный пучок 180 кВ, 60 с, 5 Гц; кр. 3 – барьерно-диффузионный разряд 40 кВ, 90 с, 400 Гц. Длина волны возбуждения флуоресценции $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм

2. Увеличение длительности высокоэнергетического воздействия приводит к увеличению степени токсичности растворов. Распад фенола в результате применения физических методов воздействия приводит к образованию более токсичных продуктов, чем исходное соединение.

3. Добавление гуминовых кислот в воду и раствор фенола приводит к снижению токсичности среды и ингибированию его трансформации после воздействия электронным пучком и электрическим разрядом.

4. Биoluminesцентный индекс токсичности водных растворов после воздействия хорошо коррелирует с ростом интенсивности полосы поглощения в УФ-области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tchaikovskaya O., Sokolova I., Svetlichnyi V., et al. // *Luminescence*. – 2007. – V. 22. – P. 29–34.
2. Lair A., Ferronato C., Chovelon J.-M., and Herrmann J.-M. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. – 2008. – V. 193. – P. 193–203.
3. Соколова Т.В., Чайковская О.Н., Соснин Э.А., Соколова И.В. // *Журн. прикл. спект.* – 2006. – Т. 73. – С. 566–572.
4. Соколова И.В., Чайковская О.Н., Светличный В.А. и др. // *Химия высоких энергий*. – 2002. – Т. 36. – № 3. – С. 311–315.
5. Базыль О.К., Артюхов В.Я., Чайковская О.Н., Майер Г.В. // *Опт. и спектр.* – 2004. – Т. 97. – № 1. – С. 42–47.
6. Базыль О.К., Чайковская О.Н., Артюхов В.Я., Майер Г.В. // *Опт. и спектр.* – 2004. – Т. 97. – № 4. – С. 581–588.
7. Сульtimoва Н.Б., Левин П.П., Чайковская О.Н., Соколова И.В. // *Химия высоких энергий*. – 2008. – Т. 42. – № 6. – С. 514–518.
8. Сульtimoва Н.Б., Левин П.П., Чайковская О.Н. // *Химия высоких энергий*. – 2010. – Т. 44. – № 5. – С. 425–430.
9. Чайковская О.Н., Каретникова Е.А., Соколова И.В. и др. // *Журн. прикл. химии*. – 2010. – Т. 83. – Вып. 10. – С. 1718–1721.
10. Gitelson J.I. and Kratasyuk V.A. *Ecological Biophysics. 1. Photobiophysics of ecosystems*. – Moscow: Logos, 2002. – P. 15–35.
11. Roda A., Pasini P., Mirasoni M., et al. // *Trends Biotechnol.* – 2004. – V. 22. – P. 295–303.
12. Wilson T. and Hastings J.W. // *Ann. Rev. Cell Dev. Biol.* – 1998. – V. 14. – P. 197–230.
13. Kuznetsov A.M., Rodicheva E.K., and Shilova E.V. // *Biotechnology*. – 1996. – V. 57. – No. 9. – P. 57–61.
14. Clements J.S., Sato M., and Davis R.H. // *IEEE Trans. Ind. Appl.* – 1987. – V. IA-23. – P. 224–230.
15. Lukes P., Appleton A.T., and Locke B.R. // *IEEE Trans. Ind. Appl.* – 2004. – V. 40. – No. 1. – P. 60–67.
16. Yuan M.-H., Watanabe T., and Chang C.-Y. // *Environ. Sci. Technol.* – 2010. – V. 44. – P. 4710–4715.
17. Sun B., Sato M., and Clements J.S. // *Environ. Sci. Technol.* – 2000. – V. 34. – P. 509–513.
18. Dang T.H., Denat A., Lesait O., and Teissedre G. // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2008. – V. 17. – P. 024013–024021.

*Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова
Томского государственного университета, г. Томск, Россия

**Томский государственный университет, г. Томск, Россия

***Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, г. Москва, Россия

****Институт оптики атмосферы и океана им. В.Е. Зуева СО РАН, г. Томск, Россия

E-mail: tchon@phys.tsu.ru

Поступила в редакцию 03.02.11.

Чайковская Ольга Николаевна, д.ф.-м.н., ведущ. науч. сотр. СФТИ ТГУ, профессор ТГУ;
Чайковский Станислав Анатольевич, к.ф.-м.н., зам. зав. отделом физической электроники;
Светличный Валерий Анатольевич, к.ф.-м.н., доцент, ст. науч. сотр.;
Лапин Иван Николаевич, мл. науч. сотр.;
Соколова Ирина Владимировна, д.ф.-м.н., профессор, гл. науч. сотр.;
Майер Георгий Владимирович, д.ф.-м.н., профессор, ректор ТГУ;
Мальцев Анатолий Николаевич, к.ф.-м.н., ведущ. науч. сотр. лаб. когерентной и адаптивной оптики.