

РАДИОЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ТХДД В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И ВО ВЛАЖНЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПРОДУКТАХ

Х.Ф. Мамедов, А.Г. Алиев, Н.А. Мамедова, А.Р. Бадалова
Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
Департамент комплексных исследований, Баку, Азербайджан
E-mail: xagani06@mail.ru; тел. +994-50-337-34-11

Изучена кинетика разложения 2,3,7,8-тетрахлордibenзопарадиоксина (ТХДД) в разбавленных водных растворах и во влажных растительных продуктах под действием ионизирующего излучения ^{60}Co . Значения радиационно-химического выхода разложения ТХДД в исследуемых растворах равны $(0,3 \dots 1,5) \cdot 10^{-5}$ мол./100 эВ (для растворов с концентрациями ТХДД 0,2...2 мкг/л в открытых реакционных ячейках) и $2,4 \cdot 10^{-5}$ мол./100 эВ в барботируемом воздухом растворе (для раствора с концентрацией ТХДД 2 мкг/л). Поглощенная доза ионизирующего излучения, равная 25 кГр, в присутствии молекулярного кислорода приводит к снижению исследуемых количеств ТХДД практически до нуля.

Диоксины являются полициклическими соединениями, обладающими сильными мутагенными, иммунодепрессантными, канцерогенными, тератогенными и эмбриотоксикогенными действиями. Летальная доза диоксинов (на каждый килограмм живого организма 10^{-6} г) в тысячу раз меньше летальной дозы таких военных отравляющих веществ (ВОВ), как зарин, зоман, табун (летальная доза ВОВ на каждый килограмм живого организма 10^{-3} г). Проникнув в рецепторы, диоксины ослабляют жизненно важные функции [6, 7]. Известны сотни их представителей с двумя внутренними циклами, образованными соединениями двух бензольных колец одной или двумя С–О–С-связями, а иногда только одной прямолинейной С–С-связью. Они являются сопутствующими компонентами производства пластмасс, пестицидов, бумаги, дефолиантов. Загрязнения диоксины встречаются в отходах заводов по сжиганию мусора, целлюлозно-бумажной промышленности и обработки дерева. Диоксины способны аккумулироваться в биосфере, воде, продуктах и слабо разрушаться в пищеварительной системе живого организма. Недопустимым является их содержание в детских продуктах питания, в молоке и воде.

Предельно допустимая концентрация в пищевых продуктах составляет 0,000001...0,000003 мг/кг. Велика вероятность нахождения диоксинов в растениях и их корнях, поэтому возникает опасность появления их в мясе и молочных продуктах [1–7].

Целью данной исследовательской работы является изучение возможности разложения ТХДД в разбавленных водных растворах и в экстрактах ТХДД из растительных продуктов под действием ионизирующего излучения.

Экстракцию ТХДД из загрязненных корней кукурузы проводили по схеме: экстрагирование хлороформом – очистка хлороформного экстракта – удаление хлороформа выпариванием – щелочной гидролиз раствором КОН в водно-спиртовой смеси – концентрирование раствора. Для сравнения приготовили водный раствор ТХДД с

концентрацией 2 мкг/л (10 мл раствора концентрацией 500 мг/л подвергали 500-кратному разбавлению, 10 мл из полученного раствора подвергали следующему 500-кратному разбавлению).

Качественное и количественное определения компонентов в облучаемых растворах и анализ экстрактов анализируемых продуктов проводили с использованием хроматографий: высокоэффективной жидкостной (ВЭЖХ), газовой (ГХ) и жидкостной масс-спектрометрии (ЖХ-МС) (LCsolution, GC-2010, GCMS-QP 2010 системы фирмы Shimadzu). При ВЭЖХ-анализах использовались флуоресцентный детектор RF-10AXL и детектор на фотодиодной матрице SPD-M10AVP, колонки типа Supelco, подвижные фазы – вода и ацетонитрил [8–11].

Мощность дозы от источника ^{60}Co радиационно-химической установки составляла 0,33 Гр/с [9–11].

Радиолитическое разложение ТХДД практически не изучено.

Облучение растворов проводили в открытой стеклянной реакционной ячейке с открытым краном. В растворе растворяется 0,001 М атмосферного кислорода, количество его пополняется по мере расходования в реакции окисления ТХДД. Барботирование воздухом (600 мл/мин) проводили непосредственно при облучении раствора в реакционной ячейке. Параллельно ВЭЖХ изучали изменения на инфракрасном спектре облученного раствора (Specord-IR, Carl-Zeiss). Содержание перекиси водорода в исследуемых растворах определяли фотоколориметрическим методом по интенсивности окраски перекиси водорода с $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ [12, 13]. С целью изучения возможности радиолитического превращения ТХДД проводили облучение разбавленного водного раствора ТХДД (2 мкг/л) и экстракта из загрязненных кукурузных корней (0,2 мкг/л) поглощенными дозами ионизирующего излучения ^{60}Co -источника, равными 1; 2,5; 10 и 25 кГр.

На рисунке приведены снижения концентрации ТХДД в зависимости от значения поглощенной дозы.

Как видно, наблюдается повышение скорости превращения (приблизительно в 1,5 раза) ТХДД при барботировании раствора воздухом. Ниже приведены оценки значений радиационно-химических выходов разложения ТХДД в облученных водных растворах:

– поглощенная доза ионизирующего излучения, равная 1,0 кГр, эквивалентна $6,24 \cdot 10^{21}$ эВ/кг;

– за время поглощения этой дозы (3000 с) концентрация ТХДД уменьшается на 0,5 мкг/л (при облучении раствора с концентрацией ТХДД 2 мкг/л в открытых ячейках), что соответствует разложению $9,3 \cdot 10^{14}$ молекул ТХДД в 1 л водного раствора (относительная молекулярная масса ТХДД равна 322 г/моль);

– из вышеуказанного значения легко получить значения радиационно-химического выхода разложения молекул ТХДД при поглощении растворами энергии в 100 эВ.

Эти значения равны соответственно $1,5 \cdot 10^{-5}$ и $2,4 \cdot 10^{-5}$ мол./100 эВ для раствора с концентрацией ТХДД 2 мкг/л в открытой ячейке и при барботировании раствора воздухом, $3 \cdot 10^{-6}$ мол./100 эВ для раствора с концентрацией ТХДД 0,2 мкг/л в открытой ячейке.

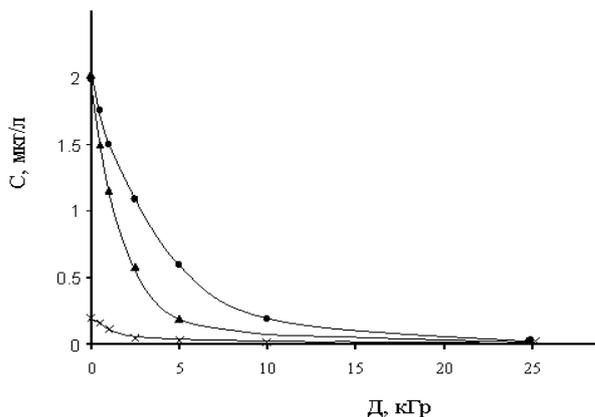
Оцененная масса образовавшихся полимеров приблизительно соответствует снижению концентрации ТХДД.

В процессе разложения ТХДД могут принимать участие все свободнорадикальные продукты радиолитического разложения воды (e^-_{aq} , H, OH, O, H^+_{aq} , OH^-_{aq}).

Механизм радиолитического превращения галогенсодержащих ароматических соединений и радиационно-химические выходы образовавшихся продуктов (H_2 , Cl_2 , HCl, C_6H_6 , $C_6H_4Cl_2$, $C_6H_5C_6H_5$, $C_6H_5C_6H_4Cl$ и др. мультимеры) подробно изложены в работе [14].

В отличие от изложенного механизма для самих галогенсодержащих ароматических соединений, в наших экспериментах проведен радиолитический разложение кислородсодержащих водных растворов

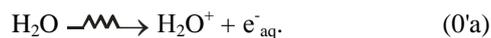
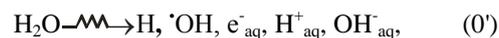
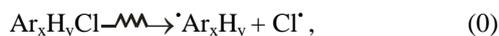
микроколичеств органических ксенобиотиков (ТХДД).



Снижение концентрации ТХДД в его водных растворах и во влажных растительных продуктах в зависимости от величины поглощенной дозы:

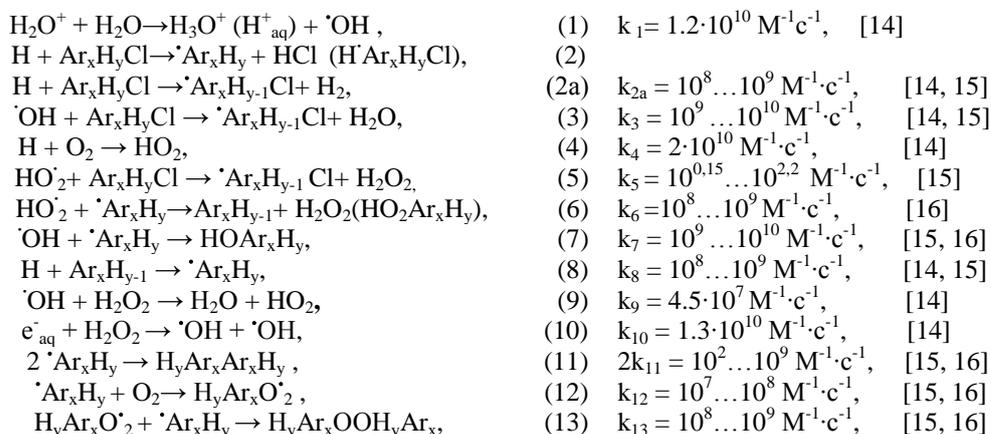
●, ▲ – облучение водного раствора ТХДД (2 мкг/л) в открытой ячейке и при барботировании воздухом;
× – облучение ТХДД (0,2 мкг/л) в водном растворе в открытой ячейке и в загрязненных (0,2 мкг/л ТХДД) влажных корнях кукурузы

С учетом констант скоростей основных элементарных реакций и изучения расходования ТХДД, образования полимерных продуктов нами предложен следующий механизм радиолитического разложения ТХДД в разбавленных водных растворах. Для оценки роли элементарных реакций учтены первичные концентрации свободнорадикальных продуктов. В нижеприведенной схеме ТХДД для краткости обозначен формулой Ar_xH_yCl :



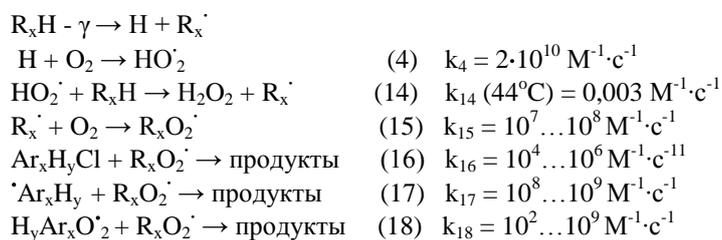
$$\begin{aligned} G_H &= 0,6 \text{ ат./100 эВ} && \text{или } 2 \cdot 10^{-8} \text{ М/с,} \\ G_{H_2} &= 0,45 && \text{или } 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ М/с,} \\ G_{e^-_{aq}} &= 2,8 \dots 2,9 && \text{или } 10^{-7} \text{ М/с,} \\ G_{OH^-_{aq}} &= 0,5 \dots 0,6 && \text{или } 2 \cdot 10^{-8} \text{ М/с,} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G_{OH} &= 2,8 \dots 2,9 && \text{или } 10^{-7} \text{ М/с,} \\ G_{H_2O_2} &= 0,75 && \text{или } 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ М/с,} \\ G_{H^+_{aq}} &= 3,3 \dots 3,4 && \text{или } 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ М/с,} \\ G_{-H_2O} &= 4,3 \dots 4,4 && \text{или } 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ М/с.} \end{aligned}$$



Наблюдения всех экспериментов только следовых количеств перекиси водорода объясняются существованием конкурирующих реакций (2), (2а), (3)–(5).

При облучении влажных растительных продуктов кроме вышеуказанных основных реакций



Под действием ионизирующего излучения и при участии свободнорадикальных продуктов радиолиза воды и молекулярного кислорода образовавшиеся радикалы ТХДД помимо окисления подвергаются взаимной рекомбинации или же рекомбинации через кислородные мостики. Также радикалы ТХДД растительного продукта образуют более тяжелые (полимерные) продукты с макрорадикалами органической матрицы.

Токсичность и канцерогенные свойства образованных полимерных продуктов, в зависимости от степени полимеризации, значительно ниже токсичности ТХДД [2, 5, 6, 9–11]. Поглощенная доза ионизирующего излучения, равная 25 кГр, приводит к снижению изученных концентраций ТХДД практически до нуля.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. В.А. Афанасьев. *Научно-практические основы тепловой обработки зерновых компонентов и технологии комбикормов*: Дис. ... д-ра. техн. наук. М., 2003, с. 31-230.
2. ГОСТ Р 51899-2002. *Комбикорма гранулированные. Общие технические условия*. М.: «Издательство стандартов», 2002, с. 1-7.
3. В.А. Русанов. Микробиоты и их токсины в зерне кукурузы // *Иммунопатология, аллергология, инфектология*. 2010, №1, с. 204.
4. IAEA-TECDOC-1337. Radiation processing for safe, shelf-stable and ready-to-eat food [Text] / *Proceedings of a final Research Co-ordination Meeting held, Montreal, Canada, 10.07.2000*. Austria: «Printed by the IAEA», 2003, p. 1-37.
5. В.И. Кулинский. Обезвреживание ксенобиотиков // *Соросовский образовательный журнал*. 1999, №1, с. 8-12.
6. П.А. Нечаев, С.Е. Траубенберг, А.А. Кочеткова и др. *Пищевая химия*. Санкт-Петербург: «ЗАО ГИОРД», 2007, с. 512-515.

происходят также реакции образовавшихся макрорадикалов полимерной органической матрицы растительного продукта (R_xH) со свободно-радикальными продуктами радиолиза воды и ТХДД:

7. А.И. Волков, И.М. Жарский. *Большой химический справочник*. Минск: «Современная школа», 2005, с. 29-30.

8. Ю.С. Баранов, Н.Ю. Грибова. Опыт определения микроколичеств полиароматических углеводородов в объектах окружающей среды и продуктах питания // *Материалы Международной конференции «Прикладная физико-неорганическая химия»*. Севастополь, 2011, с. 121.

9. Х.Ф. Мамедов. Радиолитическое разложение ниваленола в семенах тыквы // *Ученые записки Таврического национального университета им. В.А. Вернадского. Серия «Биология, химия»*. 2012, №1, с. 289-294.

10. Х.Ф. Мамедов. Радиолитическое разложение зеараленона в пшенице // *Иммунопатология, аллергология, инфектология*. 2012, №1, с. 74-77.

11. Kh.F. Mamedov. Radiolytic destruction of aflatoxin in damp mixed fodders // *Proceedings of 12th World Congress on Environmental Health held in Lithuania. Printed by International Proceedings Division: MEDIMOND, Vilnius*. 2012, p. 23-25.

12. У. Шамб, Ч. Сеттерфилд, Р. Вентворс. *Перекись водорода*. М.: «Изд-во иностр. лит.», 1958, с. 455-470.

13. V. Wasselin-Trupin, G. Baldacchini, S. Bouffard, et al. Hydrogen peroxide yield in water radiolysis by high-energy ion beams at constant LET // *Radiat. Phys. and Chem.* 2002, v. 65, N 1, p. 53-61.

14. А.К. Пикаев. *Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей*. М.: «Наука», 1986, с. 72-95.

15. М.М. Могилевич, Е.М. Плисс. *Окислительная полимеризация непредельных соединений*. М.: «Химия», 1990, с. 188-230.

16. P. Neta, J. Grodkowski. Rate constants for Reaction of Phenoxy Radicals in Solution // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2005, v. 34, N 1, p. 109-199.

Статья поступила в редакцию 10.03.2015 г.

РАДИОЛІТИЧНЕ РОЗКЛАДАННЯ ТХДД У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ТА У ВОЛОГИХ РОСЛИННИХ ПРОДУКТАХ

Г.Ф. Мамедов, А.Р. Алієв, Н.А. Мамедова, А.Р. Бадалова

Вивчена кінетика розкладання 2, 3, 7, 8-тетрахлордобензопарадіоксину (ТХДД) у розведених водних розчинах та у вологих рослинних продуктах під дією іонізуючого випромінювання ^{60}Co . Значення радіаційно-хімічного виходу розкладання ТХДД у досліджуваних розчинах складають $(0,3...1,5) \cdot 10^{-5}$ мол./100 еВ (для розчинів з концентраціями ТХДД 0,2...2 мкг/л у відкритих реакційних клітинках) і $2,4 \cdot 10^{-5}$ мол./100 еВ у барботованому повітрям розчині (для розчину з концентрацією ТХДД 2 мкг/л). Поглинута доза іонізуючого випромінювання, що дорівнює 25 кГр, у присутності молекулярного кисню призводить до зниження досліджуваних кількостей ТХДД практично до нуля.

RADIOLYTIC DECOMPOSITION OF TCDD IN WATER SOLUTIONS AND IN DAMP PLANT PRODUCTS

Kh.F. Mamedov, A.G. Aliyev, N.A. Mamedova, A.R. Badalova

Are studied the kinetic of the decomposition of 2.3.7.8-tetrachlorodibenzoparadiioxin (TCDD) in water solution and in damp plant products under the action of ionizing radiation of ^{60}Co . The values of the radiation-chemical yield of the decomposition of TCDD in the solutions are $(0.3...1.5) \cdot 10^{-5}$ mol./100 eV (for solutions with concentrations of TCDD 0.2...2 $\mu\text{g/l}$ in open reaction cell) and in the air-bubbled solution $2.4 \cdot 10^{-5}$ mol./100 eV (for a solution with a concentration of TCDD 2 $\mu\text{g/l}$). The absorbed dose of ionizing radiation equal to 25 kGy, in the presence of molecular oxygen leads to a decrease in the studied quantities of TCDD practically to zero.