

ФОТОДЕСТРУКЦИЯ СМЕСЕЙ КСЕНОБИОТИКОВ

М.Н. Устинова, К.А. Золотухина

ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», г. Белгород

Изучена деструкция смесей ксенобиотиков под действием УФ-облучения. Объектами исследования выбраны два азокрасителя (эриохром черный и эриохром синий), три лекарственных препарата (тетрацилин, доксицилин и фурацилин) и три нитропроизводных фенола (пара-нитрофенол, а также 2,4- и 2,6- динитрофенолы). Изучались смеси состава краситель - субстрат. Показано, что изучаемые субстраты уже в течение первого часа подвергаются инактивации под действием УФ-облучения. Выявлено, что при окислении смеси субстратов скорость деструкции снижается. Исключением является смесь красителя ЭС с фурацилином, который катализирует процесс деструкции самого ЭС. Для изученных процессов рассчитаны степени деструкции и начальные скорости. Полученные результаты свидетельствуют о том, что УФ-облучение, можно рассматривать как перспективный метод инактивации ксенобиотиков различного строения и назначения, а даже их смесей. Исследование взаимного влияния субстратов на процесс деструкции многокомпонентной смеси актуально, с учетом того, что в природных объектах ксенобиотики накапливаются совместно.

Ключевые слова: деструкция, ксенобиотики, УФ-облучение

Рост промышленности во всём мире неизбежно ведет к тому, что персистентные и токсичные химические соединения в силу различных обстоятельств попадают в объекты экосистемы.

На данный момент бионты испытывают внешнее и внутреннее негативное воздействие таких веществ. Внешнее влияние обусловлено факторами окружающей среды. Внутреннее негативное влияние вызывают загрязненные вредными веществами продовольственное сырье [1, 2].

Многие из этих веществ, ранее в организме не встречающиеся, получили название ксенобиотиков, то есть чужеродных [1]. Чужеродные соединения являются как органическими, так и неорганическими. Ксенобиотиками являются такие соединения как пестициды, отходы производств, лекарственные средства, пищевые добавки, красители. Данные вещества является чужеродными как по отношению к конкретному виду организмов, так и по отношению ко всей биосфере.

© Устинова М.Н.,
Золотухина К.А., 2024

На сегодняшний день проблема загрязнения окружающей среды выбросами отходов различных производств весьма актуальна [3-5].

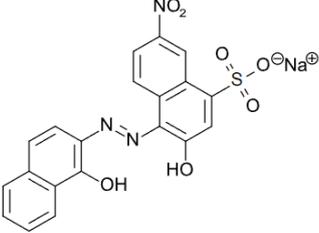
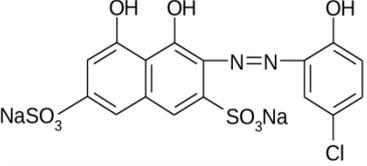
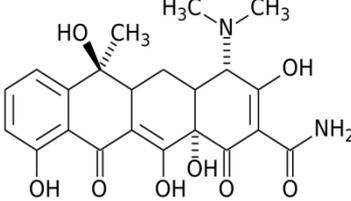
Целью данной работы являлось изучение деструктивных процессов модельных систем смесей ксенобиотиков различного назначения. Интерес представляло исследование взаимного влияния субстратов на процесс деструкции многокомпонентной смеси, с учетом того, что в природных объектах они накапливаются совместно. В качестве метода деструкции применяли УФ-облучение.

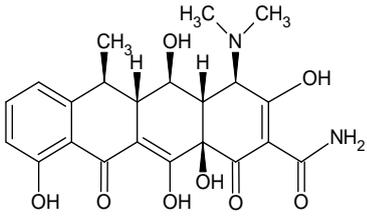
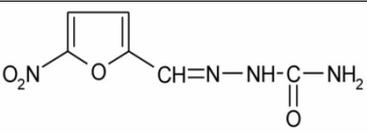
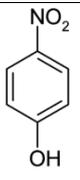
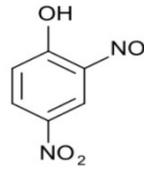
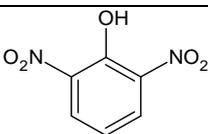
Научная новизна полученных результатов состоит в том, что выявленные закономерности УФ-деструкции данных ксенобиотиков, а также их смесей ранее не изучались. К сожалению, развитие данной проблемы идет с большей скоростью, чем поиск ее решение [6, 7].

В качестве объектов исследования использовали модельные вещества различного назначения: красители, пестициды и лекарственные препараты (таблица 1).

Таблица 1

Характеристики изучаемых модельных растворов

Модельный раствор, обозначение	Структурная формула	λ_{\max} , нм
Краситель		
Эриохром чёрный, ЭХЧТ		540
Эриохром синий, ЭС		310, 530
Лекарственный препарат		
Тетрациклин, Т		365

Доксициклин, Д		270, 350
Фурацилин, Ф		260, 375
Пестицид		
п-Нитрофенол, ПНФ		320
2,4-динитрофенол, 2,4-ДНФ		215, 360
2,6-динитрофенол, 2,6-ДНФ		205, 350, 435

Модельными растворами отходов текстильной и лакокрасочной промышленности выбраны два азокрасителя: эриохром чёрный и эриохром синий, классификации ЧДА [8, 9].

Модельными растворами отходов фармацевтической промышленности выбраны лекарственные препараты тетрациклинового ряда: тетрациклин [10, 11] и доксициклин, а также производное нитрофурана - фурацилин [12].

В работе использовали коммерческие лекарственные препараты, при этом изучали только изменение концентрации действующего вещества. Превращения, которые могут претерпевать вспомогательные вещества, в данной работе не рассматривались, поскольку фармацевтические препараты попадают в окружающую среду со вспомогательными веществами, то их присутствие и влияние на

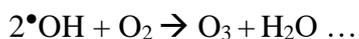
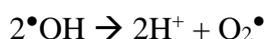
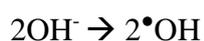
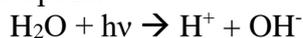
деструкцию основного действующего вещества исключать нецелесообразно.

Модельными растворами отходов химической промышленности и производства пестицидов были выбраны 4-нитрофенол, а также 2,4 и 2,6-динитрофенолы, классификации ЧДА [13, 14].

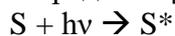
Деструкцию субстратов изучали при температуре 20°C в водных растворах. За изменением концентрации субстратов следили спектрофотометрическим методом по изменению интенсивности поглощения. Максимум поглощения определяли на спектрофотометре Spесord Plus 210 в диапазоне волн от 200 до 600 нм с шагом 1 нм.

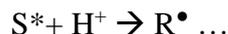
Фотодеструкцию выполняли в фотолизной камере Вольта ФК-12М, оснащенной ртутной лампой ДРТ-1000 мощностью 1000 Вт, с лучистым потоком 128 Вт, поток излучения которой лежит в области спектра 240-320 нм. Помещали 25 мл водного раствора исследуемого образца в специальной кварцевой пробирке и подвергали облучению в течение 5 минут. По истечении времени облучения раствору давали охладиться, отбирали пробу и регистрировали спектр поглощения. Отобранную пробу возвращали в раствор. Фотолиз проводили в течение 60 минут.

Фотолиз – это процесс, в результате которого, под действием мощных световых излучений на систему можно получить такие реакционноспособные частицы, как свободные радикалы, ионы, различные промежуточные продукты и состояния [15]. Механизм УФ-облучения водных растворов субстратов можно предположить следующий: на первом этапе происходит генерация электронной пары за счет поглощения фотона. На следующем этапе свободные электроны реагируют с водой, с образованием заряженных частиц, которые в дальнейшем способны образовывать гидроксильный и супероксидный радикалы, благодаря высокой активности которых происходит деструкция молекулы субстрата:



Сам субстрат также может поглощать фотоны, переходя в возбужденное состояние, генерируя активные частицы и радикалы. Так, при облучении бензофенола в углеводородном растворителе образуются триплетные молекулы бензофенона, которые отрывают атом водорода от растворителя и образуют кетильный радикал [16]:





Изначально изучали деструкцию чистых компонентов для трех значений концентраций 0,04, 0,08 и 0,12 ммоль/л [17]. Стоит отметить, что инактивация смесей проводилась для среднего значения концентрации (0,08 ммоль/л).

Для количественного определения субстратов в двухкомпонентной смеси использовали метод спектрофотометрии с наложением спектров поглощения, основанном на законе аддитивности оптической плотности. Поскольку спектры поглощения перекрываются частично, поэтому использовали максимум поглощения длинноволнового диапазона для определения содержания красителя, при котором нет поглощения света другим компонентом, а длину волны, при которой поглощают свет оба компонента смеси использовали для расчета вклада субстрата с вычитанием - красителя, определенного по градуировочному графику.

Было получено два градуировочных графика (рисунок 1 и 2) для расчета вклада оптической плотности красителей при различных длинах волн. Далее данные графики использовали для вычета вклада красителей в оптическую плотность субстратов в составе смесей.

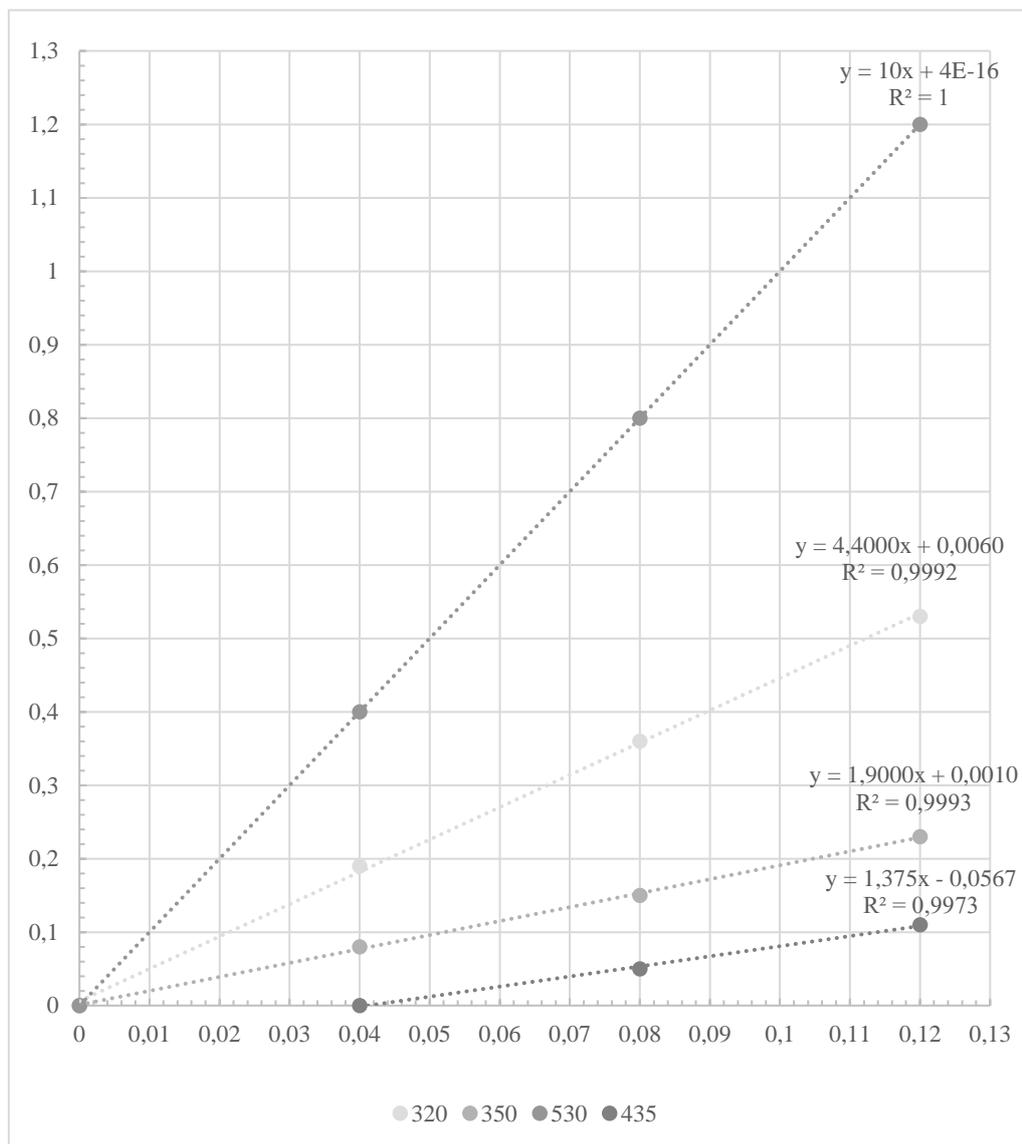
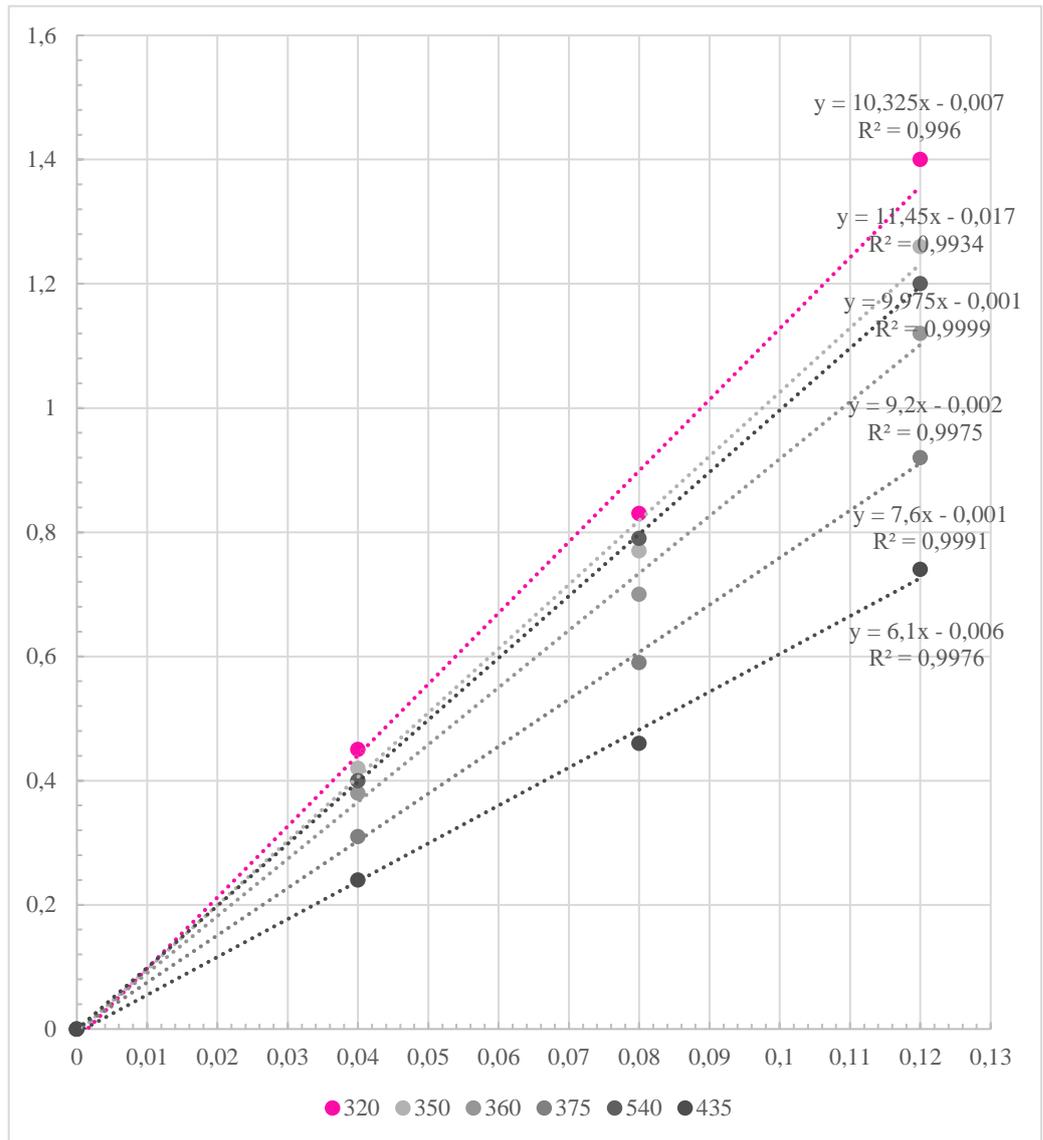
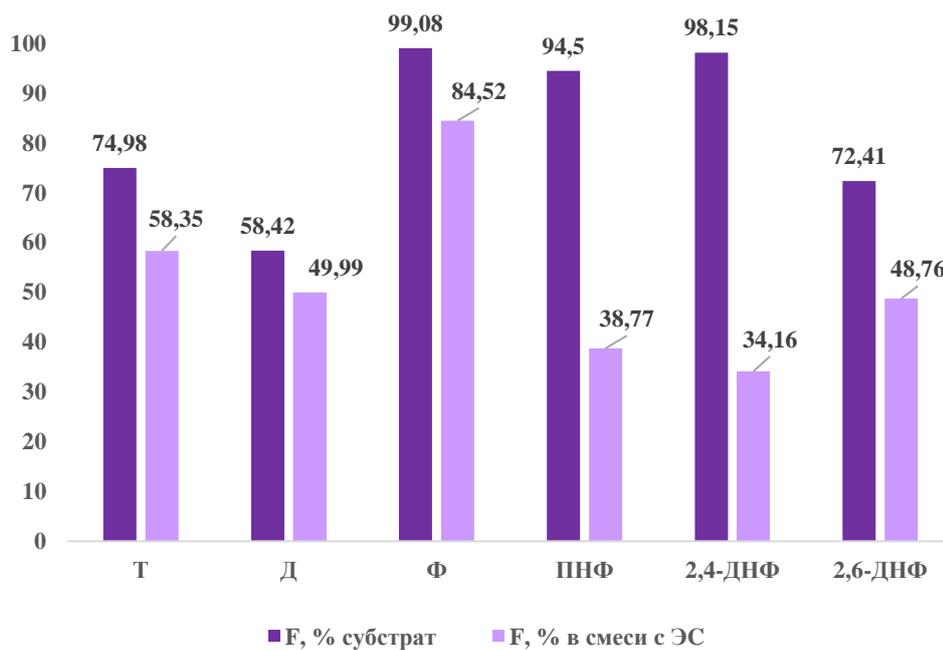


Рис. 1. Зависимость концентрации от оптической плотности для красителя ЭС при разных длинах волн



Р и с . 2 . Зависимость концентрации от оптической плотности для красителя ЭХЧТ при разных длинах волн

Сравнение степени деструкции (F) чистого субстрата под действием УФ-облучения с этим же субстратом, но уже в смеси с красителем ЭС представлено на рисунке 3. Видно, что для всех изучаемых систем эффективность процесса деструкции в смеси снижается.



Р и с . 3 . Степень деструкции чистого субстрата и субстрата в смеси с красителем ЭС

Сравнение степени деструкции самого красителя ЭС и его же степень деструкции, но уже в различных смесях с другими субстратами представлено на рисунке 4. Эффективность деструкции красителя в смеси также снижается.

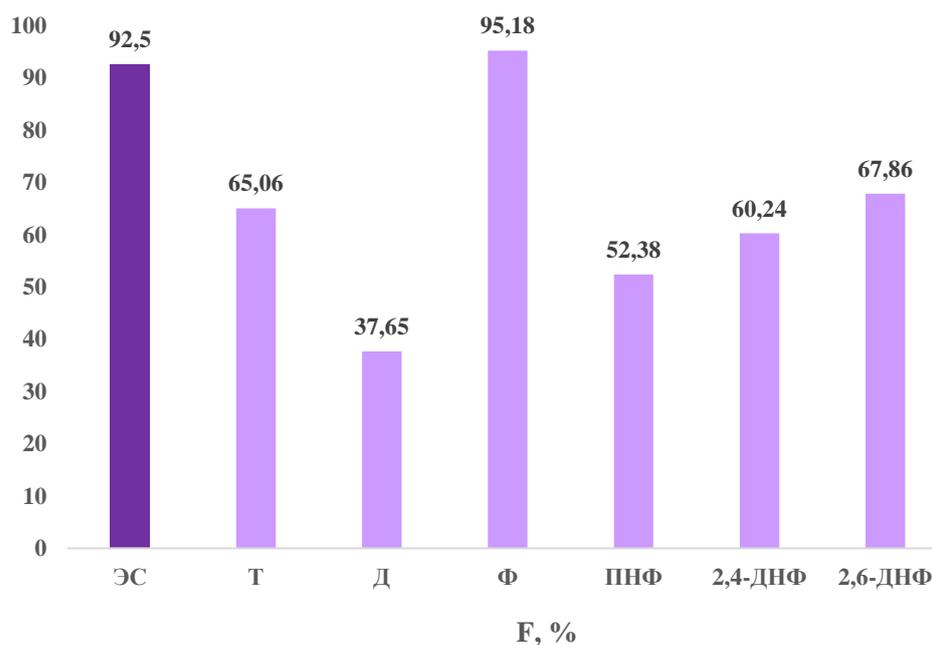
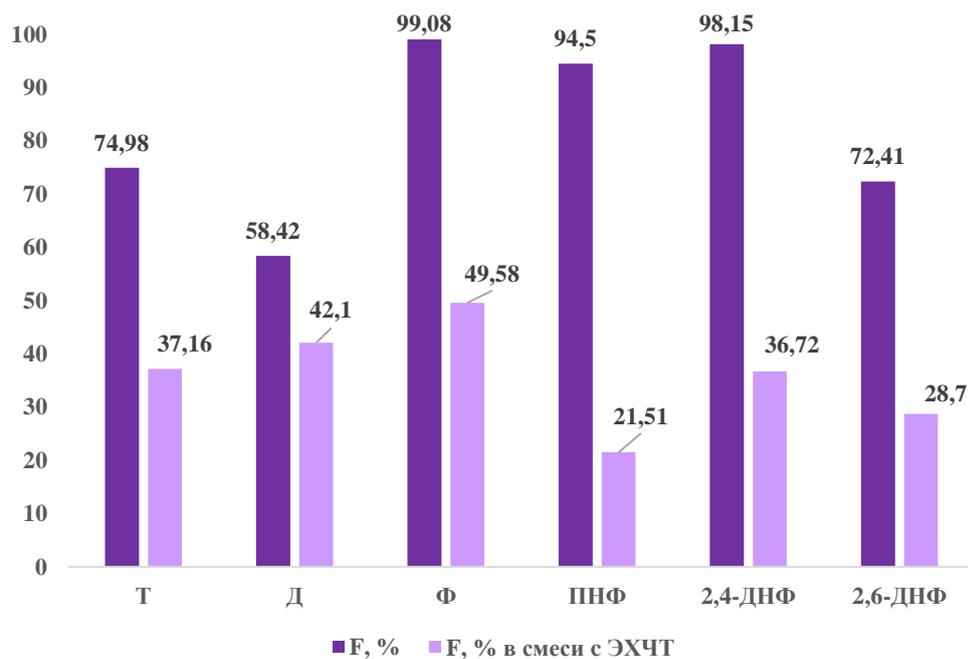


Рис. 4. Степень деструкции чистого красителя и красителя ЭС в смеси с субстратом

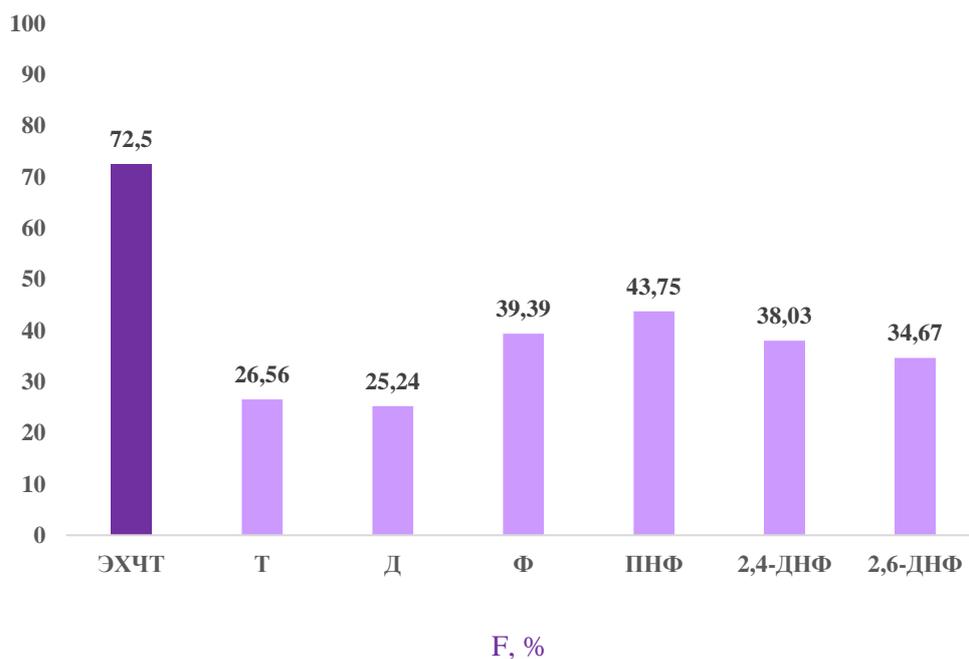
Обращает на себя внимание, что деструкция субстратов в смесях с красителем ЭС снижается на 15-20%, по сравнению с чистыми компонентами, за исключением ПНФ и 2,4-ДНФ, их степень деструкции в смеси с красителем снижается более чем на 50%. В то время как деструкция самого красителя в смесях снижается на 25-40%. Исключением является смесь с ПНФ, где снижение достигает более 50%, и смесь с фурацилином, в этом случае наблюдается рост деструкции на 3%

Сравнение степени деструкции (F) чистого субстрата под действием УФ-облучения с этим же субстратом, но уже в смеси с красителем ЭХЧТ представлено на рисунке 5.



Р и с . 5 . Степень деструкции чистого субстрата и субстрата в смеси с красителем ЭХЧТ

Сравнение степени деструкции самого красителя ЭХЧТ и его же степень деструкции, но уже в различных смесях с другими субстратами представлено на рисунке 6. Видно, что в смесях ЭХЧТ подвергается деструкции слабее.



Р и с . 6 . Степень деструкции чистого красителя и красителя ЭХЧТ в смеси с субстратом

Обращает на себя внимание, что деструкция субстратов в смесях с красителем ЭХЧТ снижается значительно больше чем в смесях с ЭС, достигая 50%, по сравнению с чистыми компонентами, за исключением ПНФ и доксицилина, их степень деструкции в смеси с красителем ЭХЧТ снижается более чем на 70% и 15%, соответственно. В то время как деструкция самого красителя ЭХЧТ в смесях снижается на 30-40%.

В таблице 2 представлены кинетические характеристики для смесей субстратов и их сравнение с чистыми компонентами.

Таблица 2
Кинетические характеристики субстратов и их смесей

№	Система	Степень деструкции, час			Начальная скорость деструкции, мкмоль/л* мин		
		чистый субстрат S	чистый краситель K	смесь S / K	чистый субстрат S	чистый краситель K	смесь S / K
Смеси с ЭС							
1	Т	74,98		58,35 / 65,06	1,9		1,6 / 3,1
2	Д	58,42		49,99 / 37,65	1,4		1,6 / 1,3
3	Ф	99,08		84,52 / 95,18	5,1		4,4 / 1,5

4	ПНФ	94,50	92,50	38,77 / 52,38	0,9	1,6	1,3 / 0,8
5	2,4-ДНФ	98,15		34,16 / 60,24	1,5		0,3 / 1,3
6	2,6-ДНФ	72,41		48,76 / 67,86	0,5		0,7 / 1,5
Смеси с ЭХЧТ							
7	Т	74,98	72,50	37,16 / 26,56	1,9	1,8	1,1 / 1,0
8	Д	58,42		42,1 / 24,24	1,4		1,4 / 1,2
9	Ф	99,08		49,58 / 39,39	5,1		3,9 / 1,0
10	ПНФ	94,5		21,51 / 43,75	0,9		0,3 / 1,8
11	2,4-ДНФ	98,15		36,72 / 38,03	1,5		0,5 / 1,1
12	2,6-ДНФ	72,41		28,7 / 34,67	0,5		0,2 / 1,5

Таким образом, в ходе длительных измерений различных растворов и их смесей, были выявлены различные закономерности инактивации субстратов. Выявлено, что окисление субстратов в смеси происходит медленнее, чем для чистых компонентов.

Исключением является смесь красителя ЭС с фурацилином. В этом случае фурацилин катализирует процесс деструкции красителя: степень деструкции ЭС в смеси выше, чем для чистого компонента.

Заключение

Проведено изучение деструктивных процессов модельных систем ксенобиотиков различного назначения и их смесей.

Показано, что изучаемые субстраты уже в течение первого часа подвергаются инактивации под действием УФ-облучения более чем на 70%, исключением является доксициклин, его степень деструкции 58% за час облучения.

Выявлено, что при окислении смеси субстратов скорость их деструкции снижается по сравнению с чистым компонентом. Исключением является смесь красителя ЭС с фурацилином, который катализирует процесс деструкции самого ЭС.

Рассчитаны кинетические характеристики изучаемых процессов.

Результаты, полученные в данной работе, указывают на то, что УФ-облучение, можно рассматривать как перспективный метод инактивации ксенобиотиков различного строения и назначения, а также их смесей.

Список литературы

1. Парк В.Ф. Биохимия чужеродных соединений. М.: Медицина. 1973. 288 с.
2. Машанов А.И., Речкина Е.А., Губаненко Г.А. Биологическая безопасность пищевых продуктов. Красноярск: КГАУ. 2016. 117 с.

3. Юркова А.А. Химическое загрязнение окружающей среды // *Colloquium-journal*. 2021. №18-1(105). С. 9-12.
4. Баренбойм Г.М. Загрязнение природных вод лекарственными препаратами. М.: Наука, 2015. 283 с.
5. Водяницкий Ю.Н., Яковлев А. С. Загрязнение почв и почвенно-грунтовых вод новыми органическими микрополлютантами // *Почвоведение*. 2016. №5. С. 609-619.
6. Погачук В.С. Ксенобиотики «бытового применения» // *Медицина катастроф: обучение, наука и практика сборник материалов научно-практической конференции 2015*. М.: Российский национальный исследовательский медицинский университет имени Н.И. Пирогова. 2015. С. 171-172.
7. Лебедева Е.Г., Шарапова Н.В., Свиридов О.А., Ревкова Е.Г., Ветеркова З.А., Красиков С.И. Методы защиты человека от воздействия приоритетных поллютантов. Оренбург: ОГИ менеджмента. 2011. 141с.
8. Аммар Шалбак, Иванцова Н.А. Окислительная деструкция красителей // *Успехи в химии и химической технологии*. 24 Т. № 11 (116). 2010. С. 53-57.
9. Takacs E., Wojnarovits L., Palfi T. Azo dye degradation by high-energy irradiation: kinetics and mechanism of destruction // *Nukleonika*. 2007. V. 52. № 2. P. 69-75.
10. Устинова М.Н., Филиппова К.А. Окислительная деструкция тетрациклина различными пероксидными системами // *Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия*. 2021. № 4 (46). С. 68–79.
11. Немченко М.Н., Лебедева О.Е. Окислительная деструкция лекарственных веществ // *Вода: химия и экология*. №6. 2011. С.30-34.
12. Ustinova M.N., Volobuyeva V.V. Oxidative degradation of nitrofurans derivatives // *Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского Биология. Химия. Том 7 (73)*. 2021. № 3. P.323-329.
13. Рогозин, М. Ю., Бекетова М.Ю. Экологические последствия применения пестицидов в сельском хозяйстве // *Молодой ученый*. 2018. № 25 (211). С. 39-43.
14. What Happens to Pesticides Released in the Environment? // *National Pesticide Information Center*. 2017. [Electronic resource]. URL: <http://npic.orst.edu/envir/efate.html> (дата обращения 02.06.2024).
15. Зайцева С.Г. УФ-излучение: Экологически чистый метод обеззараживания // *Экология производства*. 2007. № 4. С.52-26.
16. Экспериментальные методы химической кинетики. Гл.Импульсный фотолиз. Под ред. Н.М. Эмануэля, М.Г. Кузьмина. М.: изд. Моск-во ун-та. 1985. 325с.
17. Устинова М.Н., Золотухина К.А. Инактивация ксенобиотиков: некоторых азокрасителей, нитропроизводных фенола и тетрациклинов. // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология*. 23. 4. 2023. С.382-391.

Об авторах:

УСТИНОВА Мария Николаевна, доцент, к.х.н., доцент кафедры общей химии, НИУ «БелГУ» (308015, г. Белгород, ул. Победы, 85); e-mail: ustinova@bsuedu.ru

ЗОЛОТУХИНА Ксения Андреевна, студентка 2 курса магистратуры специальности 04.04.01 Химия, НИУ «БелГУ» (308015, г. Белгород, ул. Победы, 85); e-mail: 1389050@bsuedu.ru

PHOTODESTRUCTION OF XENOBIOTIC MIXTURES

M.N. Ustinova, K.A. Zolotukhina

*Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education
«Belgorod National Research University», Belgorod*

The destruction of xenobiotic mixtures under the action of UV irradiation has been studied. The objects of the study were two azo dye (eriochrome black and eriochrome blue), three drugs (tetracycline, doxycycline and furacilin) and three nitro derivatives of phenol (4-nitrophenol, 2,4- and 2,6-dinitrophenols). Mixtures of the dye-substrate composition were studied.

It has been shown that the studied substrates are inactivated by UV radiation within the first hour. It was revealed that the rate of destruction decreases during the oxidation of the substrate mixture. The exception is a mixture of eriochrome blue with furacilin, which catalyzes the destruction of eriochrome blue itself. The degrees of destruction and initial velocities are calculated for the studied processes.

The results obtained indicate that UV irradiation can be considered as a promising method of inactivation of xenobiotics of various structures and purposes, and even their mixtures. The study of the mutual influence of substrates on the process of destruction of a multicomponent mixture is relevant, taking into account the fact that xenobiotics accumulate together in natural objects.

Keywords: *destruction, xenobiotics, UV irradiation*

Дата поступления в редакцию: 25.09.2024.

Дата принятия в печать: 01.10.2024.