

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВАКУУМНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОРЕАКТИВНЫХ РАДИКАЛОВ

© 2012 г. Г. Н. Зверева, доктор физ.-мат. наук

НПК “Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”, Санкт-Петербург

Санкт-Петербургский государственный университет гражданской авиации, Санкт-Петербург

E-mail: zvereva@soi.spb.ru

Расчетным путем показана возможность генерации высокорреактивных радикалов путем фотолиза молекул воды вакуумным ультрафиолетовым излучением. Рассчитаны концентрации продуктов разложения воды, численно показана возможность деструкции ароматических хлорсодержащих соединений, находящихся в жидких и газообразных средах, продуктами ВУФ фотолиза молекул воды. Численно продемонстрирована возможность использования продуктов ВУФ фотолиза молекул воды в биологических целях.

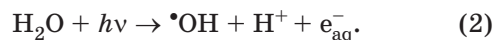
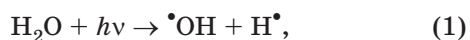
*Ключевые слова:* вакуумное ультрафиолетовое излучение, эксимерные лампы, радикалы ОН.

Коды OCIS: 260.5130, 260.7210

Поступила в редакцию 30.03.2012

В настоящее время вакуумное ультрафиолетовое (ВУФ) излучение нашло широкое применение в промышленности, в частности для сухой очистки поверхностей при производстве панелей плоских дисплеев и при изготовлении печатных плат [1]. Наряду с успешным использованием имеющихся ВУФ технологий продолжают исследования и разработки, направленные на создание новых технологий на базе ВУФ источников. Одним из таких направлений является использование ВУФ излучения для наработки высокорреактивных радикалов. Перспективными с прикладной точки зрения являются высокорреактивные кислородсодержащие продукты ВУФ фотолиза молекул кислорода и воды (ОН, О<sub>3</sub>, Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>). Среди возможных применений данных продуктов можно назвать: окислительные технологии [2, 3], безабразивную экологическую полировку [4], воздействие на биологические ткани, дезинфекцию [5, 6].

Эффективное получение высокорреактивных продуктов при ВУФ облучении молекул воды обусловлено быстрым ростом их сечения поглощения в данной области спектра. Поглощение ВУФ излучения приводит к эффективному разложению молекул воды. Основными реакциями разложения воды в жидкой фазе под действием ВУФ излучения являются [7]



Квантовый выход реакции (1) для излучения с длиной волны 172 нм равен 0,37, реакции (2) – 0,05 [7, 8]. Коэффициент поглощения для длин волн вблизи  $\lambda \approx 172$  нм, где излучают эксимеры ксенона, имеет значения порядка  $10^3$ – $10^4$  см<sup>-1</sup> [9], что обеспечивает 90%-е поглощение слоем воды толщиной в  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  см.

Облучение паров воды приводит к фоторазложению согласно реакции (1), при этом квантовый выход для длин волн  $\lambda < 190$  нм составляет 1,0 [10]. Сечение поглощения паров воды в ВУФ диапазоне длин волн имеет величину порядка  $\sigma = 10^{-18}$ – $10^{-17}$  см<sup>2</sup>. Оценка коэффициента поглощения насыщенных паров воды при температуре 24 °С ( $P = 23$  Торр), выражающегося через сечение поглощения как  $k = \sigma N$  ( $N$  – концентрация молекул воды), дает величину 1–10 см<sup>-1</sup>. Это обеспечивает поглощение в слое пара толщиной в единицы сантиметров и позволяет проводить облучение не только тонких слоев, но и объемов пара.

С прикладной точки зрения процесс разложения воды представляет интерес в связи с образованием в нем высокорреактивных радикалов  $\cdot\text{OH}$ . Радикал  $\cdot\text{OH}$  является одним из мощных окислителей (таблица, [11]). Современные окислительные технологии на основе

Окислительные потенциалы наиболее сильных окислителей [11]

Наименование окислителя	Окислительный потенциал (эВ)
F	3,6
•ОН	2,7
Cl	2,2
O <sub>3</sub>	2,1
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,8
ClO <sub>2</sub>	1,2

усовершенствованных окислительных процессов (advanced oxidation processes) используют в большинстве случаев для разложения органических загрязнителей радикал •ОН [2, 3]. В данных процессах органические загрязнители могут быть полностью разложены на углекислый газ и воду. В зависимости от вида технологии радикалы •ОН получают следующими способами: химическим окислением с использованием перекиси водорода или озона, в реакции Фентона, облучением с использованием  $\gamma$ -излучения или электронного пучка, ультразвука; фотокаталитическими методами с использованием TiO<sub>2</sub>, газоразрядными способами при помощи электрического разряда между электродом и поверхностью воды [12], разряда в водных спреях [13], высокочастотного разряда в воде [14].

Технологии, использующие ВУФ разложение воды до настоящего времени, находились на стадии разработок [15], что было связано с отсутствием приемлемых источников ВУФ излучения. Появление ВУФ эксиламп и их использование для разложения молекул воды открыло новые возможности дальнейшего совершенствования окислительных технологий.

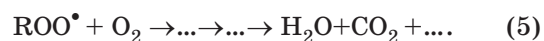
Применению продуктов ВУФ фотолиза воды для ее очистки от органических загрязнителей посвящено ограниченное количество работ. В работе [16] проведено сравнение нескольких методов очистки воды от органических загрязнителей: с использованием ВУФ излучения, солнечного света с применением катализаторов (*n*-TiO<sub>2</sub>) и ионизирующего излучения. При исследовании разложения ВУФ излучением водных растворов дихлорметана CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и тетрахлорэтилена Cl<sub>2</sub>C = CCl<sub>2</sub> квантовые выходы фоторазложения молекул составили 4 и 16 единиц соответственно. Установлено, что отрыв атомов хлора при разложении молекул происходит двумя путями: при прямом поглощении ВУФ излучения данными молекулами и при

их взаимодействии с продуктами ВУФ фотолиза воды. В работе делается прогноз на ожидаемое эффективное ВУФ разложение водных растворов фенола, имеющего как дихлорметан и тетрахлорэтилен максимумы поглощения в ВУФ области спектра.

В [17] исследовался процесс деградации органических загрязнителей в водном растворе под действием излучения ксеноновой лампы (172 нм). Было показано, что первичные процессы фоторазложения и деградации загрязнителей происходят в тонком слое воды, вблизи стенки облучателя. Радикал •ОН взаимодействует с органическими добавками вида RH с образованием C-центрированных радикалов R• согласно реакции



Важную роль в дальнейшей деградации загрязняющих веществ играли реакции с участием молекул кислорода, которые приводили к полному разложению C-радикалов на углекислый газ и воду



Разложению загрязняющих веществ с использованием продуктов ВУФ-фотолиза паров воды посвящена работа [18], в которой исследовалась деградация галогенсодержащих соединений (тетрахлорида углерода, хлороформа и трихлорфторэтана) в струе влажного воздуха под действием ВУФ излучения ксеноновых эксиламп (172 нм). Была показана эффективность применения ВУФ фотолиза для разложения галогенсодержащих загрязнителей. Разложение 95% вещества достигалось за 25 минут для тетраоксида углерода, за 16 минут для хлороформа и за 238 минут для трихлорфторэтана.

В работе [19] проводилось исследование деградации водных растворов, содержащих анатоксин-а, различными методами: под действием ВУФ излучения (172 нм), при облучении ртутными лампами среднего давления (200–370 нм), при УФ облучении ртутными лампами низкого давления (254 нм) с добавлением перекиси водорода. Для 70% разложения раствора с концентрацией 0,6 мг/л анатоксина-а потребовалась доза ВУФ излучения равная 100–200 мДж/см<sup>2</sup> (в зависимости от чистоты воды) и доза УФ излучения в 200 мДж/см<sup>2</sup> при условии добавления в рас-

твор  $\text{H}_2\text{O}_2$ . В работе [12] наработка радикалов  $\cdot\text{OH}$  проводилась с помощью газового разряда. С этой целью использовался плазменный генератор, вырабатывающий озонно-гидроксильную смесь при прохождении импульсного разряда между электродом и поверхностью воды. Под действием разряда в парах воды нарабатывался озон и радикал  $\cdot\text{OH}$ . При их смешивании с загрязненной фенолом водой начинались реакции окисления типа (3–5), приводящие к разрушению фенола.

Целью данной работы являлся расчет эффективности наработки радикала  $\cdot\text{OH}$  и других продуктов разложения воды, находящейся в жидкой и газообразной фазах, под действием ВУФ излучения, а также численная демонстрация возможности применения продуктов ВУФ фотолиза воды для окисления галогенсодержащих ароматических соединений и воздействия на биологические молекулы. В ходе вычислений была исследована одна из основных проблем, возникающая при ВУФ фотолизе жидкой воды: увеличение толщины поглощающего слоя. С этой целью было рассмотрено движение среды по отношению к облучателю.

### Исследование фоторазложения молекул воды в жидкой фазе

Известно, что при разложении жидкой воды появляются следующие основные продукты:  $\text{H}\cdot$ ,  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{e}_{\text{aq}}^-$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{OH}\cdot$ ,  $\cdot\text{O}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $\text{HO}_2\cdot$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{O}_3^-$  [20–22]. Для нахождения неизвестных концентраций данных компонент решалась система кинетических уравнений. В качестве облучаемой среды рассматривалась дистиллированная вода, в которой растворен кислород, концентрация молекул которого составляла  $1,7 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Предполагалось, что облучение проводится постоянным во времени излучением с длиной волны 172 нм (Xe эксциллампа) с поверхностной интенсивностью  $I(0)$ . Для увеличения толщины облучаемого слоя, предполагалось, что вода движется относительно облучающей поверхности со скоростью  $v$ . На рис. 1 приведена схема облучения среды.

Неизвестные концентрации продуктов ВУФ фотолиза воды находились из решения системы дифференциальных уравнений

$$\frac{\partial N_i(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial(N_i(x, t)v)}{\partial x} = S_i(x, t) \quad i = 1, \dots, L, \quad (6)$$

где  $N_i(x, t)$  – концентрация  $i$ -й компоненты разложения воды,  $S_i(x, t) = \sum_l F_{il}^+ - \sum_m F_{im}^-$  – сум-

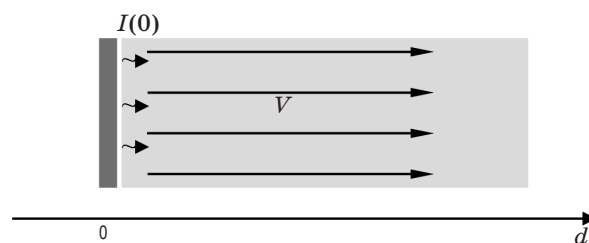


Рис. 1. Схема облучения:  $v$  – скорость движения воды от облучающей поверхности,  $I(0)$  – поверхностная интенсивность излучения ВУФ источника.

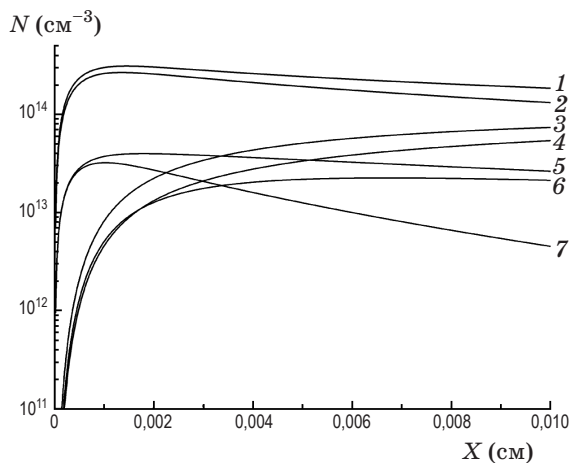
ма источников рождения и гибели  $i$ -й компоненты,  $v$  – скорость движения среды относительно облучающей поверхности,  $L = 12$  – число компонент. Изменение концентрации частиц в результате фото процессов учитывалось членом вида  $F = -\Phi(1/h\nu)dI(x)/dx$ , где  $\Phi$  – квантовый выход реакции,  $I(x) = I(0)10^{-kx}$  – интенсивность света в точке  $x$  среды,  $k$  – коэффициент поглощения,  $h\nu$  – энергия кванта.

Расчеты проводились для облучаемых слоев толщиной  $d \approx 10^{-2} \text{ см}$  и временных интервалов  $\Delta t \approx 10^{-2} \text{ с}$ , что позволяло не учитывать диффузию частиц. Действительно, характерное время диффузии  $\tau \approx d^2/D$  для основных продуктов фотолиза ( $\text{e}_{\text{aq}}^-$ ,  $\text{H}\cdot$ ,  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), коэффициент диффузии  $D$  которых имеет величину  $10^{-5} - 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$  [20], составит 1–10 с и поэтому в пределах временных промежутков  $\Delta t < \tau$  диффузией продуктов можно пренебречь. Реакции, использовавшиеся в расчетах и их скорости, приведены в работе [23].

Пространственное распределение концентраций основных продуктов ВУФ разложения жидкой воды при скорости ее движения относительно ВУФ источника  $v = 100 \text{ см/с}$  и при облучении с постоянной во времени поверхностной интенсивностью излучения  $100 \text{ мВт/см}^2$  приведено на рис. 2.

Характерной особенностью результатов являются: доминирование на данных пространственно-временных интервалах концентрации радикалов  $\cdot\text{OH}$  и выраженное падение концентрации гидратированных электронов  $\text{e}_{\text{aq}}^-$ , обусловленное более высокими скоростями их гибели по сравнению с другими продуктами фотолиза.

Достоверность проведенных расчетов можно проверить, проведя оценку сверху значений максимальных концентраций радикалов  $\cdot\text{OH}$ . Максимальные значения первичных продуктов



**Рис. 2.** Пространственное распределение концентраций  $N(\text{см}^{-3})$  продуктов ВУФ разложения жидкой воды: 1 –  $\cdot\text{OH}$ , 2 –  $\text{H}^\cdot$ , 3 –  $\text{H}_2$ , 4 –  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 5 –  $\text{H}^+$ , 6 –  $\text{OH}^-$ , 7 –  $e_{\text{aq}}^-$ , скорость среды 100 см/с, интенсивность 100 мВт/см<sup>2</sup>.

фотолиза нарабатываются в начальный момент времени при поглощении излучения, когда концентрация вторичных продуктов еще мала и уходом первичных продуктов в реакциях с ними можно пренебречь. Тогда, при интенсивности излучения  $I(0) = 100 \text{ мВт/см}^2$ , энергии кванта  $h\nu = 1,15 \times 10^{-18} \text{ Дж}$  ( $\lambda = 172 \text{ нм}$ ), квантовом выходе  $\Phi = 0,42$ , величине облучаемого объема  $\Delta V = 10^{-2} \text{ см}^3$ , времени облучения данного объема  $\Delta t = 10^{-4} \text{ с}$  ( $v = 100 \text{ см/с}$ ) и предположении полного поглощения в нем излучения для максимальных значений концентраций радикалов имеем

$$N_{\text{OH}}^{\text{max}} = \Phi \frac{I(0)\Delta t}{h\nu\Delta V} \cong 3 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}.$$

Полученное значение соответствует расчетному.

### Исследование фоторазложения паров воды

Известно, что при ВУФ облучении воды, находящейся в газообразной фазе, начинает эффективно идти ее разложение с образованием следующих продуктов:  $\text{H}^\cdot$ ,  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{O}(^1\text{D})$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  [10, 24]. В расчетах неизвестные концентрации продуктов фотолиза находили из решения системы дифференциальных уравнений

$$\frac{\partial N_i(x, t)}{\partial t} = S_i(x, t), \quad (i = 1 - 9), \quad (7)$$

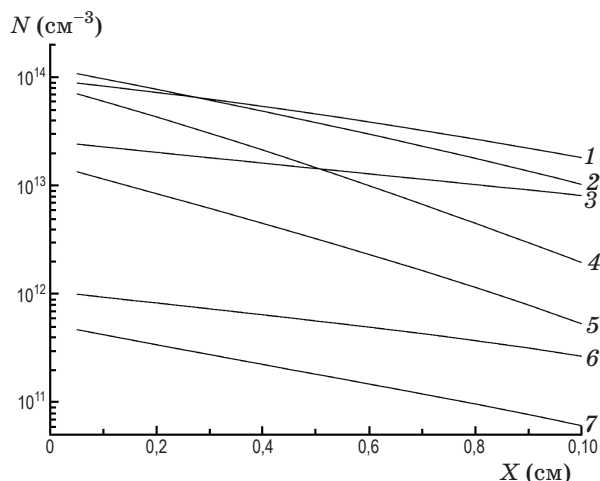
где  $N_i$  – концентрация  $i$ -й компоненты разложения воды,  $S_i(x, t) = \sum_l F_{il}^+ - \sum_m F_{im}^-$ ,  $F_{il}^+$  и  $F_{im}^-$  –

потоки заселения и разрушения  $i$ -й компоненты в химических реакциях  $l$  и  $m$ .

Изменение концентрации частиц в результате фото процессов учитывалось членом вида:  $F = -\Phi(1/h\nu) dI(x)/dx$ , где  $\Phi$  – квантовый выход реакции,  $I(x) = I(0)e^{-kx}$  – интенсивность прошедшего света в точке  $x$  среды,  $k$  – коэффициент поглощения,  $h\nu$  – энергия кванта. Предполагалось, что проводится облучение насыщенных паров воды при температуре  $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$  излучением с длиной волны 172 нм и поверхностной интенсивностью  $I(0)$ . Длительность облучения  $\Delta t$  не превышала  $10^{-1} \text{ с}$ , что позволяло не учитывать диффузию частиц. Действительно, характерное время диффузии  $\tau \approx d^2/D$  в слое толщиной  $d = 1 \text{ см}$  для основных продуктов фотолиза  $\text{H}^\cdot$  и  $\cdot\text{OH}$ , значение коэффициентов диффузии  $D$  которых лежит в интервале  $10^{-2} - 1 \text{ см}^2/\text{с}$ , составит  $\tau = 1 - 10^2 \text{ с}$  и в пределах временных промежутков  $\Delta t < \tau$ , диффузией продуктов можно пренебречь. В случае паров, в связи с достаточной глубиной проникновения ВУФ излучения, рассматривалась стационарная среда.

Сечения поглощения для молекул  $\text{H}_2\text{O}$  были взяты из работы [25], для молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{O}_3$  – из [10], для молекул  $\text{O}_2$  – из [26]. Реакции, использовавшиеся в расчетах, приведены в работе [23].

На рис. 3 представлены результаты расчетов пространственных распределений концентраций продуктов разложения, из которых



**Рис. 3.** Пространственное распределение концентрации основных продуктов ВУФ разложения насыщенных паров воды ( $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I(0) = 10 \text{ мВт/см}^2$ ,  $\Delta t = 10^{-3} \text{ с}$ ): 1 –  $\text{H}^\cdot$ , 2 –  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 3 –  $\cdot\text{OH}$ , 4 –  $\text{H}_2$ , 5 –  $\text{O}_2$ , 6 –  $\text{O}$ , 7 –  $\text{HO}_2$ .

видно, что радикалы  $\cdot\text{OH}$  являются одним из основных продуктов ВУФ фотолиза паров.

### Деструкция полихлорированных бифенилов под действием продуктов разложения воды

В качестве примера применения продуктов разложения воды рассматривалось их использование для деградации ароматических хлорсодержащих соединений – полихлорированных бифенилов (ПХБ). ПХБ являются одними из сильных загрязнителей окружающей среды и включены UNEP (United Nations Environmental Project) в список 12-ти самых токсичных соединений, в так называемую “грязную дюжину”. Исследования показывают, что продукты разложения воды эффективно взаимодействуют с ПХБ [27–29]. Скорость взаимодействия радикалов  $\cdot\text{OH}$  с ПХБ в газофазных реакциях измерялась в работе [28] и составила  $(2\text{--}6)\times 10^{-12} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$  в зависимости от степени хлорирования (наблюдалось уменьшение скорости с увеличением количества атомов хлора). Высокие скорости делают данные реакции одними из основных в выводе ПХБ из атмосферы, особенно на географических широтах с высоким содержанием  $\cdot\text{OH}$  (тропики) [28]. В работе [27] проводились измерения концентрации ПХБ в зависимости от содержания  $\cdot\text{OH}$  в атмосфере, которые показали строгую корреляцию в поведении ПХБ и  $\cdot\text{OH}$ : рост концентрации радикалов всегда сопровождался снижением концентрации ПХБ. Для случая жидкой фазы оценку скорости взаимодействия продуктов разложения воды с ПХБ можно сделать по имеющимся данным для сходного по строению с ПХБ соединения – хлорбензола, скорость взаимодействия которого с  $\cdot\text{OH}$  составляет величину  $0,9\times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$  [8].

Приведенный выше анализ литературы показывает, что одним из эффективных способов разрушения ПХБ при ВУФ облучении является их взаимодействие с продуктами ВУФ фотолиза молекул воды.

Проведем для иллюстрации расчет разложения молекул ПХБ, находящихся в водном растворе, облучаемом ВУФ излучением. В качестве среды будем рассматривать дистиллированную воду с концентрацией ПХБ порядка  $10^{13} \text{ см}^{-3}$ , соответствующей степени растворимости конгенера ПХБ № 153 – 5 мг/л. Скорость взаимодействия молекул ПХБ с радикалами  $\cdot\text{OH}$  примем равной  $k = 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ . Для

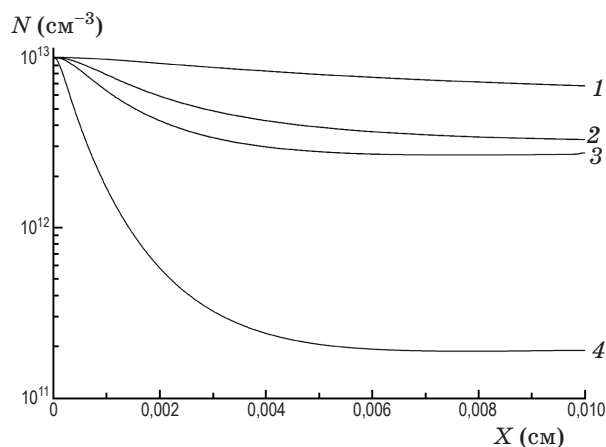


Рис. 4. Пространственное распределение концентрации молекул ПХБ в потоке среды: 1 –  $I(0) = 100 \text{ мВт/см}^2$ ,  $v = 100 \text{ см/с}$ , 2 –  $I(0) = 1000 \text{ мВт/см}^2$ ,  $v = 100 \text{ см/с}$ , 3 –  $I(0) = 100 \text{ мВт/см}^2$ ,  $v = 20 \text{ см/с}$ , 4 –  $I(0) = 1000 \text{ мВт/см}^2$ ,  $v = 20 \text{ см/с}$ .  $\lambda = 172 \text{ нм}$ .

увеличения объема облучаемой среды предположим, что среда движется от поверхности ВУФ источника ( $X$ е лампа,  $\lambda = 172 \text{ нм}$ ) со скоростью  $v$  (рис. 1).

Для нахождения неизвестных концентраций продуктов разложения раствора решалась система уравнений аналогичная (6). На рис. 4 приведены установившиеся пространственные распределения концентраций молекул ПХБ для случаев облучения источниками с поверхностной интенсивностью излучения 100 и 1000 мВт/см<sup>2</sup> при относительных скоростях раствора 20 и 100 см/с. Наибольшая эффективность деструкции ПХБ наблюдается при 1000 мВт/см<sup>2</sup> и 20 см/с (кривая 4). Это объясняется высокой концентрацией радикалов  $\cdot\text{OH}$   $N_{\text{OH}} \approx 5\times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , обеспечивающих время деструкции  $\tau_d = 1/(k_{\text{OH}}N_{\text{OH}})$  много меньшее по сравнению со временем прохождения средой рассматриваемого пространственного интервала  $\Delta t = \Delta x/v$ .

Результаты аналогичных расчетов для случая облучения насыщенных паров воды ( $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$ ), содержащих ПХБ-приведены на рис. 5, где рассматривался неподвижный относительно источника пар, начальная концентрация ПХБ составляла  $10^{13} \text{ см}^{-3}$ , время облучения  $10^{-2} \text{ с}$ , скорость взаимодействия молекул ПХБ с радикалами  $\cdot\text{OH}$  принималась равной  $k = 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  [27].

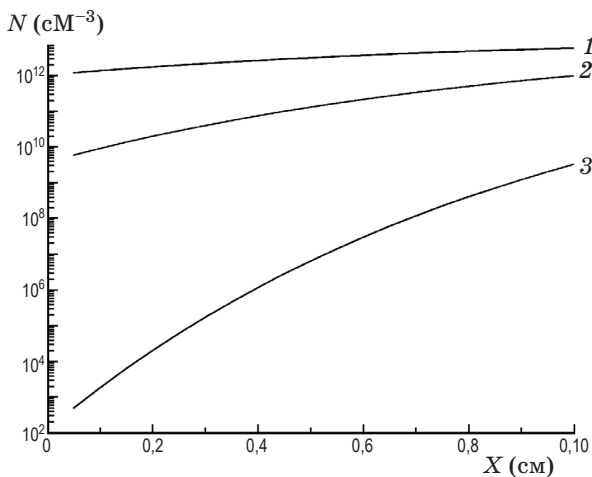


Рис. 5. Пространственное распределение концентрации молекул ПХБ в парах воды при облучении источником с интенсивностью: 1 – 10 мВт/см<sup>2</sup>, 2 – 100 мВт/см<sup>2</sup>, 3 – 1000 мВт/см<sup>2</sup>.

### Использование продуктов ВУФ фотолиза для воздействия на биологические объекты

Одним из быстроразвивающихся в последние годы на стыке медицины и физики направлений исследований является воздействие на биологические объекты (молекулы, клетки, ткани) активных частиц и радикалов. В большинстве случаев для их формирования используют газовый разряд. Исследования ведутся в широком диапазоне проблем медицины: от заживления ран до онкологии. В работе [5] приводится обзор плазменных источников, применяемых в медицине, и указывается важная роль ВУФ излучения плазмы в формировании высокорективных радикалов в биологической среде. В работе [6] исследовался механизм воздействия высокорективных кислородсодержащих частиц плазмы на живые клетки млекопитающих. Было показано, что в зависимости от интенсивности воздействие активных частиц может приводить к разным последствиям: от увеличения скорости размножения клеток до их апоптоза (самоликвидации). В основе механизма воздействия лежит образование в межклеточной среде высокорективных кислородсодержащих частиц.

Роль продуктов разложения молекул воды в деструкции ДНК изучалась в работах [30–34]. В [30, 31] водные растворы тимина облучались ртутной лампой на длинах волн 185 и 254 нм.

Было найдено, что квантовый выход разрушения тимина излучением с длиной волны 254 нм не зависит от концентрации кислорода в растворе и составляет величину  $\Phi = 4 \times 10^{-4}$ . При облучении на длине волны 185 нм растворов, не содержащих кислород, квантовый выход составлял пренебрежимо малую величину [30]. При облучении растворов ДНК в присутствии кислорода излучением на длине волны 185 нм квантовый выход возрастал более чем на два порядка и достигал значений  $\Phi = 0,25$  при концентрации  $O_2$   $2,5 \times 10^{-5}$  моль и  $\Phi = 0,14$  при  $1 \times 10^{-4}$  моль  $O_2$  в растворе. Данный эффект объяснялся двумя причинами: появлением при ВУФ облучении продуктов фоторазложения воды (радикалов  $\cdot OH$ ,  $H\cdot$ ) и их взаимодействием с основаниями в присутствии кислорода с образованием устойчивых продуктов и, в меньшей степени, прямым фотолизом тимина при поглощении ВУФ излучения. Было найдено, что продукты фоторазложения появляются в результате присоединения к тимину радикалов  $\cdot OH$ ,  $H\cdot$  и  $O_2$  с разрывом двойной связи 5,6. В работах [32, 33] было продолжено исследование ВУФ разложения водных растворов тимина. Растворы насыщались азотом или воздухом и облучались на длинах волн 185 и 254 нм. При облучении на длине волны 185 нм квантовые выходы разрушения тимина составили 0,3 для  $N_2$  и 0,4 для воздуха. На длине волны 254 нм квантовые выходы имели величину порядка  $10^{-4}$ . Было найдено, что деструкция тимина в растворах, насыщенных  $N_2$ , происходит в результате присоединения продуктов разложения воды в 5,6 двойную связь. В растворах, насыщенных воздухом, основные продукты (40%) появлялись в результате разрыва двойной связи 5,6 при взаимодействии с радикалами  $\cdot OH$  и молекулами  $O_2$ . Отличие в продуктах фоторазложения в присутствии воздуха было связано с блокировкой активности радикала  $H\cdot$  за счет его присоединения к молекуле  $O_2$ .

В работе [34] изучалась деструкция ДНК при радиоактивном облучении в зависимости от степени гидратации молекул. Указывалось, что молекула ДНК по своей природе является сильно гидратированным объектом: даже в вакууме, при отсутствии воды, степень гидратации (количество молекул воды на один нуклеотид) равна  $\Gamma = 2,5$ , а при 100% влажности –  $\Gamma = 33$ . Отмечалось, что ближайшие к молекуле ДНК 12–15 молекул воды сильно связаны с ней и проявляют отличные свойства, чем в обыч-

ных условиях: при их радиоактивном облучении основными продуктами распада являются ионы  $H_2O^+$  и негидратированные электроны, приводящие в процессах передачи заряда к разрушению ДНК. При радиоактивном облучении молекул воды, находящихся на больших расстояниях от молекулы ДНК ( $\Gamma > 15$ ) и менее связанных с ней, одним из основных продуктов распада являлся радикал  $\bullet OH$ , взаимодействие которого с ДНК приводит к росту деструкции в 3 раза [34]. Таким образом, при облучении нуклеиновых кислот ВУФ излучением большую роль в видоизменении оснований играют высокореактивные продукты фотолиза молекулы воды.

В качестве иллюстрации к представленному выше обзору проведем моделирование воздействия ВУФ излучения на молекулы ДНК, расположенные в ядре клетки. На рис. 6 приведена упрощенная схема клетки, рассматриваемая в расчетах. Клетка представлялась состоящей из двух слоев: слоя 1 – цитоплазмы и слоя 2 – ядра клетки, содержащего ДНК. Предполагалось, что цитоплазма полностью состоит из воды с  $pH = 7$  [35], что допустимо, в связи с 80% -м содержанием в ней воды, являющейся основным поглотителем ВУФ излучения [35, 36]. Толщина слоя 1 предполагалась равной 1 мкм [37], более толстый слой не рассматривался в связи с сильным поглощением ВУФ излучения и его малым воздействием на клетки таких размеров. В качестве слоя 2 рассматривалась однородная субстанция с плотностью нуклеотидов в начальный момент времени равной их плотности в самой ДНК ( $\rho_n(x, 0) = 2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ,  $x > x_2$ ). Из-за сложности строения ядра его пространственная структура не рассматривалась, а толщина слоя 2 предполагалась малой ( $\Delta x_2 \approx 10^{-6} \text{ см}$ ), что действительно соответствует воздействию на поверхностные слои ядерных ДНК. Предпо-

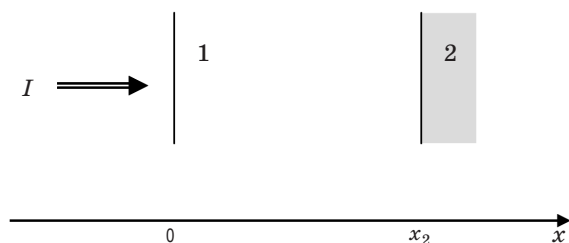


Рис. 6. Упрощенная схема клетки, использованная в расчетах. 1 – цитоплазма, 2 – ядро. I – интенсивность ВУФ излучения.

лагалось, что через мембрану клетки в слой 1 проникает ВУФ излучение интенсивностью I, которое поглощается по мере продвижения к ядру с образованием продуктов разложения воды, которые проникают в слой 2 и взаимодействуют с ДНК. Расчет концентраций продуктов разложения воды в слое 1 проводился при помощи уравнения

$$\frac{\partial N_i(x, t)}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left( D_i \frac{\partial N_i(x, t)}{\partial x} \right) = S_i(x, t), \quad (8)$$

$$i = 1, \dots, L,$$

где  $N_i(x, t)$  – концентрация  $i$ -й компоненты разложения воды,  $S_i(x, t) = \sum_l F_{il}^+ - \sum_m F_{im}^-$  – сумма источников рождения и гибели  $i$ -й компоненты,  $D_i$  – коэффициент диффузии частиц  $i$ -й компоненты,  $L = 12$  – количество компонент разложения воды. Изменение концентрации частиц в результате фотопроцессов учитывалось членом вида:  $F = -\Phi(1/h\nu)dI(x)/dx$ , где  $\Phi$  – квантовый выход реакции,  $I(x) = I(0) \times 10^{-kx}$  – интенсивность прошедшего света в точке  $x$  среды,  $k$  – коэффициент поглощения,  $h\nu$  – энергия кванта

Из приведенного обзора литературы следует, что устойчивые продукты разложения нуклеотидов образуются при облучении в присутствии кислорода, поэтому совместно с системой уравнений (8) решались уравнения относительно: а) концентрации нуклеотидов в слое 2 –  $\rho_n(x, t)$ , неповрежденных продуктами разложения воды и б) концентрации устойчивых продуктов разложения нуклеотидов  $\rho_f(x, t)$ , образующихся в результате взаимодействия поврежденных нуклеотидов с  $O_2$

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho_n(x, t)}{\partial t} = - \sum_i F_i(x, t) \\ \frac{\partial \rho_f(x, t)}{\partial t} = - \sum_j F_j(x, t), \end{cases} \quad (9)$$

где  $F_i(x, t) = \rho_n(x, t)N_i(x, t)k_i$  ( $\text{см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ ) – количество нуклеотидов в единице объема подвергшихся деструкции при взаимодействии с  $i$ -й компонентой разложения воды в единицу времени,  $F_j(x, t) = (\rho_n(x, 0) - \rho_n(x, t))k_jN_{O_2}$  ( $\text{см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ ) – количество устойчивых продуктов деструкции нуклеотидов, образующихся при взаимодействии видоизмененных нуклеотидов с  $O_2$ . На концентрацию кислорода накладывались условия:  $N_{O_2}(x, 0) = N_{O_2}(0, t) = 1,7 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$  (предполагалось,

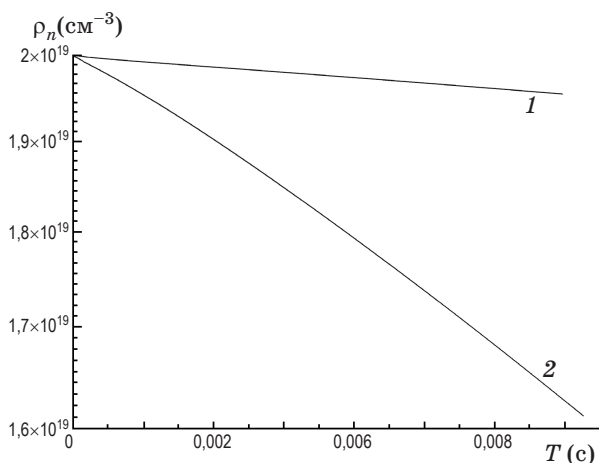


Рис. 7. Зависимость концентрации неповрежденных нуклеотидов от времени при облучении ВУФ источником с интенсивностью: 1 – 10 мВт/см<sup>2</sup>, 2 – 100 мВт/см<sup>2</sup>.

что кислород проникает во время облучения в приповерхностный слой через мембрану клетки).

Коэффициенты диффузии продуктов разложения воды взяты из работ [20, 21, 38]. Для расчета концентраций продуктов разложения воды использовали реакции, представленные в работе [23]. Значения скоростей реакций ДНК с радикалами  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{H}\cdot$  и  $\text{e}_{\text{aq}}^-$  при нейтральных рН и рассчитанные на один нуклеотид, брались равными  $k = 1,3 \times 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ ,  $1,2 \times 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  и  $2,2 \times 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  соответственно. Скорость взаимодействия видоизмененных нуклеотидов с  $\text{O}_2$  составила  $k = 1,6 \times 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$  [36].

На рис. 7 приведены результаты расчетов для случая облучения Хе лампами с длиной волны 172 нм, интенсивностью  $I = 10 \text{ мВт/см}^2$  и  $100 \text{ мВт/см}^2$ , вызывающими за промежуток времени  $\Delta t = 0,014 \text{ с}$  деструкцию 0,5% и 20% нуклеотидов соответственно.

Полученные результаты можно проверить, сделав оценку сверху концентрации нуклеотидов, участвующих в реакциях с радикалами  $\cdot\text{OH}$ . При интенсивности излучения  $I(0) = 100 \text{ мВт/см}^2$ , энергии кванта  $h\nu = 1,15 \times 10^{-18} \text{ Дж}$  (172 нм), квантовом выходе  $\Phi = 0,42$ , величине облучаемого объема  $\Delta V = 10^{-4} \text{ см}^3$ , времени облучения данного объема  $\Delta t = 1,4 \times 10^{-2} \text{ с}$  и учете поглощения в данной толщине среды 10% излучения, для максимальных значений концентраций радикалов имеем

$$N_{\text{OH}}^{\text{max}} = \Phi \frac{I(0)\Delta t}{h\nu\Delta V} \approx 5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}.$$

Характерные времена изменения концентрации радикалов  $\cdot\text{OH}$  в реакциях с нуклеотидами много меньше времени облучения

$$\tau = \frac{1}{\rho_n k} \approx 10^{-7} \text{ с} \ll \Delta t.$$

Это позволяет предположить, что большая часть радикалов провозимодействует и уйдет из объема в течение времени  $\Delta t$ , а концентрация подвергшихся деструкции нуклеотидов возрастет на величину  $N_{\text{OH}}^{\text{max}}$ , что соответствует результатам рис. 7.

Необходимо отметить, что в проведенных расчетах не учитывалось наличие в плазме клетки антиоксидантов, снижающих концентрацию свободных радикалов. Данный подход оправдан тем, что концентрация антиоксидантов быстро снижается в результате взаимодействия с радикалами. Расчеты, учитывающие наличие в плазме клетки глутатиона при концентрации 5 М, показывают, что при облучении ВУФ источником 172 нм с интенсивностью 100 мВт с<sup>-1</sup> его концентрация снижается до нуля за время порядка  $10^{-2} \text{ с}$ .

## Выводы

В работе расчетным путем показана возможность получения высокорективных продуктов разложения при воздействии ВУФ излучения на потоки воды и на неподвижные объемы с паром. Рассчитаны концентрации продуктов разложения воды, составившие для радикалов  $\cdot\text{OH}$  значения порядка  $N = 10^{14} \text{ см}^{-3}$  для жидкой воды, для паров воды  $N = 10^{13} \text{ см}^{-3}$ , при облучении источником с длиной волны 172 нм и поверхностной интенсивностью 100 и 10 мВт/см<sup>2</sup> соответственно. Численно показана возможность деструкции молекул ПХБ, находящихся в движущихся водных растворах и в стационарных парах воды при ВУФ облучении ( $\lambda = 172 \text{ нм}$ ,  $I = 10\text{--}1000 \text{ мВт/см}^2$ ). Численные расчеты показали возможность деструкции поверхностного слоя ДНК в ядре под действием продуктов ВУФ фотолиза молекул воды цитоплазмы толщиной  $r = 10^{-4} \text{ см}$  при облучении источником с длиной волны 172 нм, интенсивностью  $I = 10$  и  $100 \text{ мВт/см}^2$ , с характерными временами деструкции  $t = 2 \text{ с}$  и  $0,05 \text{ с}$  соответственно.

\* \* \* \* \*



## ЛИТЕРАТУРА

1. Morimoto Y., Sumitomo T., Yoshioka M., Takemura T. Recent progress on UV lamps for industries // Proc. of IAS (IEEE Industry application society). 2004. С. 24–31.
2. Oppenlander Th. Photochemical Purification of Water and Air. Wiley-VCH. 2003. Weinheim. 368 p.
3. Handbook of Environmental Engineering / Ed. By Wang L.K., Hung Y.-T. and Shammas N.K. Human Press Inc. NY. 2006. 481 p.
4. Kirino O., Enomoto T. Ultra-flat and ultra-smooth Cu surfaces produced by abrasive-free chemical-mechanical planarization/polishing using vacuum ultraviolet light // Precision Engineering. 2011. V. 35. С. 669–676.
5. Weltmann K.D., Kindel E., Woedtke T., Hähnel M., Stieber M., Brandenburg R. Atmospheric-pressure plasma sources: Prospective tools for plasma medicine // Pure Appl. Chem. 2010. V. 82. P. 1223–1237.
6. Kalghatgi S., Kelly C.M., Cerchar E., Torabi B., Alekseev O., Fridman A., Friedman G., Azizkhan-Clifford J. Effects of Non-Thermal Plasma on Mammalian Cells / PLoS One. 2011. V. 6(1). P. 1–11.
7. Heit G., Neuner A., Saugy P.-Y., Braun A.M. Vacuum-UV Actinometry. The Quantum Yield of the Photolysis of Water // J. Chem. Phys. A. 1998. V. 102. P. 5551–5561.
8. Пикаев А.К., Кабакчи С.А. Реакционная способность первичных продуктов радиолитической воды М.: Энергоиздат, 1982. 201 с.
9. Weeks J.L., Meaburn G.M.A.C., Gordon S. Absorption Coefficient of Liquid Water and Aqueous Solutions in the Far Ultraviolet // Rad. Research. 1963. V. 19. P. 559–567.
10. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Crowley J.N., Hampson R.H., Hynes R.G., Jenkin M.E., Rossi M.J., Troe J. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I – gas phase reactions of O<sub>x</sub>, HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> species // Atmos. Chem. Phys. 2004. V. 4. P. 1461–1738.
11. Wardman P. Reduction Potentials of One-Electron Couples Involving Free Radicals in Aqueous Solutions // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1989. V. 18. № 4. P. 1637–1756.
12. Аристова Н.А., Пискарев И.М. Очистка воды в больших водоемах за счет цепных реакций, инициированных гидроксильными радикалами // Современ. наукоемк. технологии. 2008. № 2. С. 42–46.
13. Locke B.R. Electrical discharge with water spray // Proceedings of 4<sup>th</sup> International Congress On Cold Atmospheric Pressure Plasmas: Sources and Applications (CAPPSSA 2009). Ghent, Belgium, 2009. P. 62–65.
14. Maehara T., Nimura S., Toyota H. Radio frequency plasmas in water // Abstracts Of 18<sup>th</sup> Topical Conference on Radio Frequency Power in Plasmas, Ghent, Belgium, 2009. P. 13.
15. Handbook on advanced photochemical oxidation processes, EPA/625/R-98/004. 1998. С. 97.
16. Gettoff N. Purification of drinking water by irradiation. A review // Proc. Indian Acad. Sci. (Chem/ Sci.). 1993. V. 105. № 6. P. 373–391.
17. Heit G., Braun A.M. VUV-photolysis of aqueous systems: spatial differentiation between volumes of primary and secondary reactions // Wat. Sci. Tech. 1997. V. 35. № 4. P. 25–30.
18. Loraine G.A., Glaze W.H. Destruction of vapor phase halogenated methanes by means of ultraviolet photolysis // 47<sup>th</sup> Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publishers, Inc., Chelsea. 1992. P. 309–316.
19. Afzal A., Oppenlander Th., Bolton J.R., El-Din M.G. Anatoxin-a degradation by Advanced Oxidation Processes: Vacuum-UV at 172 nm, photolysis using medium pressure UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> // Water Research. 2009. V. XXX. P. 1–9.
20. Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals (<sup>•</sup>OH/<sup>•</sup>O) in Aqueous Solution // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. № 2. P. 513–531.
21. H. Bielski J.B., Cabelli D.E., Arudi R.L. Reactivity of HO<sub>2</sub>/<sup>•</sup>O<sub>2</sub> radicals in aqueous solution // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14. № 4. P. 1041–1051.
22. Бугаенко В.Л., Бяков В.М. Количественная модель радиолитической жидкой воды и разбавленных растворов водорода, кислорода и перекиси водорода. I. Формулировка модели // Химия высоких энергий. 1998. Т. 32. № 6. С. 407.
23. Зверева Г.Н. Исследование разложения воды вакуумным ультрафиолетовым излучением // Опт. и спектр. 2010. Т. 108. № 6. С. 963–970.
24. Пискарев И.М. Модель реакций при коронном разряде в системе O<sub>2</sub>(г)–H<sub>2</sub>O // Ж. Физ. Хим. 2000. Т. 74. № 3. С. 546–551.

25. *Watanabe K., Zelikoff M.* Absorption Coefficient of Water Vapor in the Vacuum Ultraviolet // *J. Opt. Soc. Am.* 1953. V. 43. № 9. P. 753–755.
  26. *Watanabe K., Inn E.C.Y., Zelikoff M.* Absorption Coefficients of Oxygen in the Vacuum Ultraviolet // *Chem. Phys.* 1953. № 6. P. 1026–1030.
  27. *Mandalakis M., Berresheim H., Stephanou E.G.* Direct Evidence for Destruction of Polychlorobiphenyls by OH Radicals in the Subtropical Troposphere // *Envir. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 542–547.
  28. *Anderson P.N., Hites R.A.* OH Radical Reactions: The Major Removal Pathway for Polychlorinated Biphenyls from the Atmosphere // *Environ. Sci. Technol.* 1996. V. 30. P. 1756–1763.
  29. *Sehested K., Hart E.J.* Formation and Decay of the Biphenyl Cation Radical in Aqueous Acidic Solution // *J. Phys. Chem.* 1975. V. 79. P. 1639–1642.
  30. *Daniels M., Grimison A.* Photochemistry of Thymine // *Nature.* 1963. V. 197. P. 484.
  31. *Daniels M., Grimison A.* Photolysis of the aqueous thymine system // *Biochim. Biophys. Acta.* 1967. V. 142. P. 292–303.
  32. *Ohtani B., Nagasaki H., Nishimoto S., Sakano K., Kagiya T.* Far ultraviolet induced decomposition of thymine in deaerated and aerated aqueous solutions // *Can. J. Chem.* 1986. V. 64. P. 2297–2300.
  33. *Ohtani B., Nagasaki H., Sakano K., Nishimoto S., Kagiya T.* Photoinduced oxygenation of thymine in an aqueous suspension of titanium dioxide // *J. Photochem. Photob. A.* 1987. V. 41. P. 141–143.
  34. *Swarts S.G., Sevilla M.D., Becker D., Tokar C.J., Wheeler K.T.* Radiation-Induced DNA Damage as a Function of Hydration // *Rad. Res.* 1992. V. 129. P. 333–344.
  35. *Ito T., Ito A., Hieda K., Kobayashi K.* Wavelength Dependence of Inactivation and Membrane Damage to *Saccharomyces cerevisiae* Cells by Monochromatic Synchrotron Vacuum-uv Radiation (145–190 nm) // *Rad. Research.* 1983. V. 96. P. 532–548.
  36. *Бенассон Р., Лэнд Э., Траккот Т.* Флэш фотолиз и импульсный электролиз. М.: Наука, 1987. 398 с.
  37. *Coohill T.P., Sutherland J.C.* Free-electron laser in ultraviolet photobiology // *J. Opt. Soc. Am. B.* 1989. V. 6. № 5. P. 1079–1082.
  38. *Radiation Research.* Ed. By G. Slimi. 1967. 927 с.
-