

## Применение новых источников УФ-излучения для утилизации устойчивых токсичных соединений

О.Н. Чайковская<sup>1</sup>, И.В. Соколова<sup>1</sup>, Г.В. Майер<sup>1</sup>, Е.А. Каретникова<sup>2</sup>,  
Л.В. Нечаев<sup>1</sup>, В.Ф. Тарасенко<sup>3</sup>, Э.А. Соснин<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

<sup>2</sup>Институт водных и экологических проблем ДВО РАН  
680000, г. Хабаровск, ул. Ким Ю-Чена, 65

<sup>3</sup>Институт сильноточной электроники СО РАН  
634055, г. Томск, пр. Академический, 2/3

Поступила в редакцию 4.08.2009 г.

Изучено влияние ультрафиолетового излучения КгСl-эксилампы ( $\lambda_{\text{изл}} \sim 222$  нм) на биоразложение смеси полициклических ароматических углеводородов (ПАУ): антрацен, фенантрен и нафталин, микробензоном активного ила методами спектроскопии электронного поглощения, флуоресценции и хроматографии. Обнаруженные конечные фотопродукты хиноновой структуры указывают на то, что в механизме фоторазложения ПАУ включена реакция гидроксирования. Определена убыль отдельных ПАУ в гексане после воздействия КгСl-эксилампы. Предварительное облучение увеличило эффективность биodeградации ПАУ микробензоном активного ила по сравнению с биоразложением.

*Ключевые слова:* полициклические ароматические углеводороды, биodeградация, УФ-излучение; polycyclic aromatic hydrocarbons, biodegradation, UV-irradiation.

### Введение

Вовлечение в производственную сферу огромного количества природных ресурсов привело к усилению антропогенного пресса, испытываемого водными экосистемами. Среди разнообразия веществ, поступающих в водные экосистемы со стоками, имеется значительное число органических соединений, устойчивых к биологической деградации, которые длительное время сохраняются в водной среде [1, 2]. Загрязнение гидросферы делает актуальным не только изучение состояния водных экосистем, разработку новых методов мониторинга, но и создание новых технологий утилизации отходов и доочистки воды.

Одной из современных и эффективных технологий водоочистки является применение ультрафиолетового (УФ) излучения для разложения различных органических примесей [3]. Для такого рода задач подходят импульсные лазерные источники излучения, которые позволяют селективно возбуждать определенные электронные состояния изучаемых соединений и изменять длительность импульса возбуждения. К недостаткам лазерных источников излучения следует отнести сложность техники, что приводит к большим эксплуатационным затратам и требует высокой квалификации обслуживающего персонала.

Как для научных исследований, так и для промышленного использования требуются простые и надежные источники облучения с большим ресурсом работы. Таким источником являются эксилампы, которые, имея узкий спектр излучения, так же как и эксиплексные лазеры, позволяют селективно возбуждать молекулу. Эксилампы начинают все шире использоваться в научных и прикладных целях, в том числе и в задачах, связанных с охраной окружающей среды [4, 5], например для фоторазложения фенола [6], метилфенолов [7], нитробензола [8], нитрофенолов [9], гербицидов на основе хлорофеноксиланкарбонных кислот [10].

Данная статья посвящена изучению эффективности процессов фотохимического превращения ряда полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) при возбуждении эксилампами. ПАУ относятся к числу наиболее опасных загрязнителей окружающей среды. Токсичность ПАУ связана с их канцерогенными свойствами, многие из них являются тератогенами и генотоксикантами [11]. ПАУ выделяются в окружающую среду при неполном сгорании каменного угля, жидкого топлива автомобильных двигателей; накапливаются среди отходов

\* Ольга Николаевна Чайковская (tchon@phys.tsu.ru); Ирина Владимировна Соколова (sokolova@phys.tsu.ru); Георгий Владимирович Майер (rector@tsu.ru); Елена Анатольевна Каретникова (micro@iver.as.khb.ru); Лев Владимирович Нечаев (lvnechaev@rambler.ru); Виктор Федотович Тарасенко (VFT@loi.hcei.tsc.ru); Эдуард Анатольевич Соснин (badik@loi.hcei.tsc.ru).

производства кокса, пиролиза древесины и нефтеперерабатывающей промышленности; попадают в окружающую среду при утечке нефти и нефтепродуктов, а также при сжигании промышленных и бытовых отходов [12–14]. В результате всех этих процессов ПАУ накапливаются в почве и в донных осадках водных систем.

Устойчивость ПАУ к биодegradации возрастает при увеличении числа ароматических колец в молекуле, поэтому значительное число данных соединений устойчиво к микробиологическому разложению [15, 16].

Стабильность, устойчивость к окислению, а также очень малая растворимость в воде и высокая токсичность ПАУ создают немалые трудности для их естественной биодegradации. В целом, можно утверждать, что ПАУ устойчивы к большинству природных механизмов очистки и регенерации [16, 17]. Так как на практике при загрязнении окружающей среды чаще всего имеют дело со сложной многокомпонентной системой органических экотоксикантов, то наша задача заключалась в исследовании влияния УФ-излучения эксилампы на биодegradацию смеси ПАУ (нафталин, фенантрен, антрацен).

## Экспериментальная часть

**УФ-облучение.** В качестве источника УФ-излучения для фотохимических исследований использовалась импульсная эксилампа [4] барьерного разряда U-типа на рабочих молекулах  $KrCl$  ( $\lambda_{изл} \sim 222$  нм) с параметрами:  $\Delta\lambda = 5 \div 10$  нм,  $W_{пик} = 18$  мВт/см<sup>2</sup>,  $f = 200$  кГц, длительность импульса 1 мкс. Выбор источника облучения обусловлен тем, что УФ-излучение с длиной волны  $\lambda_{изл} \sim 222$  нм эффективно поглощается высоколежащими электронно-возбужденными состояниями исследуемых молекул [18]. Из этих состояний посредством фотофизических процессов, протекающих в молекулах после возбуждения, возможно заселение триплетных состояний. Следствием этого является увеличение эффективности фотохимических превращений молекул [19]. Для изучения влияния УФ-облучения на последующую утилизацию токсикантов исследуемые соединения растворяли в гексане до концентрации  $7 \cdot 10^{-4}$  М, смешивали полученные растворы отдельных соединений до концентрации  $2 \cdot 10^{-3}$  М, помещали в стеклянный стакан и облучали при постоянном перемешивании с помощью механической мешалки. Время облучения составляло 1–60 мин ( $E = 0,6 \div 3,3$  Дж/см<sup>3</sup>).

**Биодegradация.** Для изучения биодegradации растворов ПАУ был использован активный ил (АИ), отобранный на очистных сооружениях Томского нефтехимического комбината. Биодegradацию смеси ПАУ оценивали по дыхательной активности сообщества микроорганизмов АИ методом газовой хроматографии. Предварительно облученную в гексане смесь ПАУ переносили в стерильные флаконы вместимостью 250 мл (для изучения дыхательной активности) и колбы вместимостью 500 мл (для

определения концентрации ПАУ после биодegradации) и оставляли до полного удаления растворителя под током воздуха. Затем во флаконы и колбы вносили 50 мл раствора минеральных солей следующего состава (г/л):  $KNO_3 - 1$ ,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O - 0,2$ ,  $NaCl - 1$ ,  $K_2HPO_4 - 1$  и добавляли 50 мл АИ. Для контроля использовали пробы, содержавшие 50 мл АИ и 50 мл минерального фона. Культивирование проводили в стационарных условиях при температуре 24–26 °С.

**Физико-химические исследования.** Спектры поглощения и флуоресценции исследуемых растворов до и после УФ-облучения и микробиологического воздействия получены на спектрофотометре «UV-VIS Spectrometry UNICAM» (Thermo Evolution 600, США) и спектрофлуориметре CM2203 (Solar, Беларусь). Для определения концентрации ПАУ после биодegradации пробы фильтровали через мембранный фильтр (0,45 мкм) вакуумным насосом (Sartorius, Германия) для удаления частиц ила, затем подщелачивали фильтрат и экстрагировали ПАУ гексаном. Для выделения метаболитов водные растворы подкисляли HCl и экстрагировали диэтиловым эфиром. Полученные экстракты «упаривали» в токе воздуха до объема 0,5 мл. Хромато-масс-спектрометрический анализ образцов проводили на приборе «Finnigan», модель Trace DSQ (Thermo Electron Chromatography and Mass Spectrometry Division, США). Условия для определения соединений после биологического разложения ПАУ: температура испарителя 275 °С, колонка Trace TR-5MS, деление потока 50 : 1, температура 100 °С (5 мин), нагрев со скоростью 10 °С/мин до 180 °С (5 мин), нагрев со скоростью 100 °С/мин до 300 °С (1 мин), газ-носитель – гелий. Условия для определения ПАУ, метаболитов и продуктов фотолиза ПАУ: колонка Trace TR-5MS, деление потока 40:1, температура 50 °С (1 мин), нагрев со скоростью 10 °С/мин до 300 °С (5 мин), газ-носитель – гелий. Определение содержания углекислого газа проводили на хроматографе «Chromatron GCHF 18.3», снабженном детектором теплопроводности. Условия определения: колонка длиной 9 мм и диаметром 3 мм, заполненная сферохромом, импрегнированным неподвижной фазой дибутираттриэтиленгликоля, газ-носитель – гелий (3 дм<sup>3</sup>/ч), температура колонки 35 °С, температура детектора 50 °С, температура испарителя 50 °С, объем пробы 1 мл.

## Результаты и обсуждение

**Фотолит смеси ПАУ.** Для разрыва бензольных колец микроорганизмами необходимо, чтобы кольцо содержало по крайней мере два гидроксильных заместителя в *орто*- и *пара*-положениях [20]. Гидроксирование микроорганизмами кольцевых систем полиароматических структур сильно затруднено из-за их высокой токсичности. Для облегчения биоразложения и была предпринята попытка перевести молекулы ПАУ в другие структуры с помощью фотолиза. На рис. 1 и 2 приведены

спектры поглощения и флуоресценции смеси ПАУ до и после облучения.

Видно, что интенсивности поглощения и флуоресценции ПАУ в смеси ниже, чем для отдельных молекул. Вероятно, это связано с тем, что молекулы в смеси находятся в комплексах.

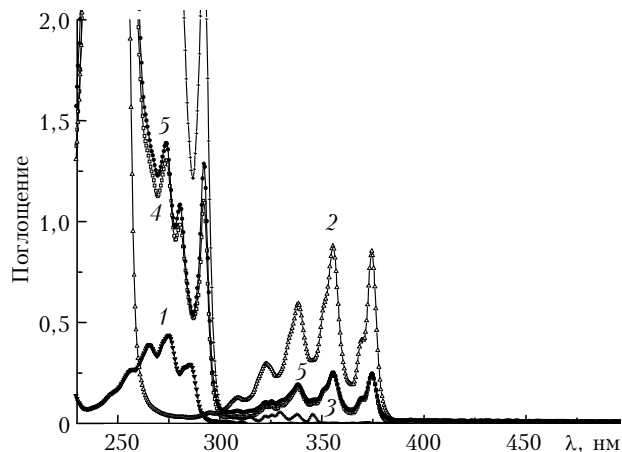


Рис. 1. Спектры поглощения ПАУ в гексане (концентрация  $C = 7 \cdot 10^{-4}$  М, длина кюветы  $l = 1$  мм): нафталин (1); антрацен (2); фенантрен (3); смесь ПАУ ( $2 \cdot 10^{-3}$  М) (4); смесь ПАУ после УФ-облучения КгСl-эксилампой в течение 60 мин (5)

Стоит отметить, что интенсивнее всего поглощение излучения в области  $\lambda \sim 222$  нм в смеси ПАУ происходит молекулами нафталина [18]. Согласно [21] между молекулами нафталина и антрацена существует эффективный синглет-синглетный перенос энергии, причем в качестве мостика в бихро-

моформном комплексе выступает молекула растворителя, поэтому в спектрах поглощения мы не наблюдаем аддитивности, а в спектрах флуоресценции фиксируется испускание только антрацена.

Под действием УФ-излучения КгСl-эксилампы в спектрах флуоресценции (рис. 2) происходит увеличение интенсивности полосы в области с максимумом 405 нм. При увеличении времени облучения интенсивность этой полосы незначительно падает. После 60 мин облучения в спектре флуоресценции появляется полоса с максимумом в области 395 нм. Такое поведение ПАУ под действием УФ-излучения связано с тем, что незамещенные полиароматические соединения сильно фотодимеризуются [22]. Авторы статьи также указывают на то, что наличие кислорода в растворе слабо влияет на степень фотопревращений ПАУ, а механизм распада молекул происходит через образование под действием излучения активных промежуточных частиц — эксимеров, с последующим их фотоокислением и фотодимеризацией.

Спектрально-люминесцентное исследование облученных растворов отдельных молекул ПАУ показало, что фотопревращения в смеси в основном связаны с фотолизом антрацена. Полосы поглощения и флуоресценции незамещенных ПАУ в неполярных растворителях носят структурный характер и являются проявлением колебательной структуры электронных переходов, которая наблюдается у молекул с высокой степенью симметрии. В спектре флуоресценции антрацена (рис. 3) после облучения зафиксированы не только падение интенсивности в максимуме полосы, но и сдвиг полосы колебательного перехода по сравнению со спектром необлученного раствора.

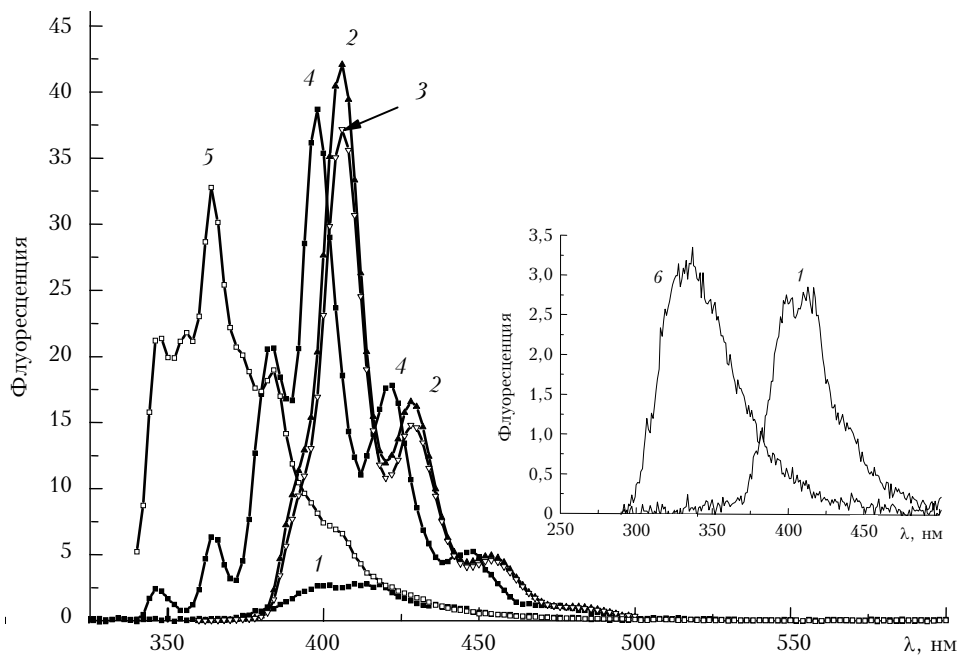


Рис. 2. Спектры флуоресценции смеси ПАУ в гексане ( $2 \cdot 10^{-3}$  М) до (1) и после УФ-облучения КгСl-эксилампой в течение 5 (2); 30 (3) и 60 мин (4). Спектры флуоресценции фенантрена (5) и нафталина (6) в гексане ( $7 \cdot 10^{-4}$  М). Длина волны возбуждения флуоресценции 350 (1–4); 330 (5) и 270 нм (6)

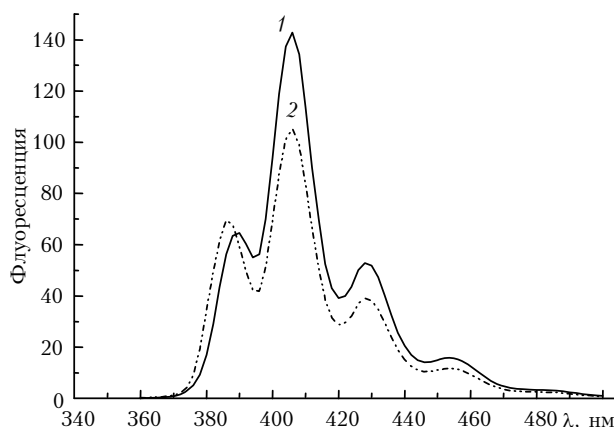


Рис. 3. Спектры флуоресценции антрацена в гексане ( $7 \cdot 10^{-4}$  М) до (1) и после 30 мин УФ-облучения КгСl-эксилампой (2). Длина волны возбуждения флуоресценции  $\lambda = 350$  нм

Возможно, это связано с тем, что молекула антрацена претерпевает конформационные изменения после возбуждения и, вероятнее всего, трансформация происходит без нарушения ароматической структуры колец исходных молекул.

По данным хромато-масс-спектрометрического анализа УФ-облучение КгСl-эксилампой привело к снижению концентрации ПАУ в гексане (табл. 1).

Таблица 1

**Изменение концентрации ПАУ в процессе фотолиза**

Соединение	Снижение концентрации, %	
	Индивидуальные соединения	Смесь
Нафталин	68	80
Фенантрен	64	70
Антрацен	60	74

Эффективное разрушение ПАУ в смеси после УФ-воздействия по сравнению с отдельными молекулами может быть связано как с более низкими концентрациями отдельных компонентов, так и с синергическим эффектом. Анализ облученного раствора антрацена и смеси ПАУ показал с большой вероятностью наличие антрахинона в среде. То есть фототрансформация исходного соединения происходит через присоединение гидроксильных групп с образованием 9,10-дигидроксиантрацена и его дальнейшим окислением в антрахинон. Анализ раствора фенантрена после воздействия УФ-излучением показал отсутствие в хроматограмме хиноновых структур и присутствие дигидрофенантрена.

**Биодеградация смеси ПАУ.** В первые 5 сут культивирования АИ отмечен ингибирующий эффект необлученной смеси ПАУ на дыхательную активность микробного сообщества. Зафиксировано слабое увеличение дыхательной активности микроорганизмов АИ в присутствии необлученных ПАУ по сравнению с контролем на 10-е и 15-е сут культивирования (табл. 2).

Таблица 2

**Содержание CO<sub>2</sub> (объемные %) в воздухе над системой АИ + раствор с ПАУ**

Раствор	Время микробиологического разложения, сут			
	5	10	15	20
Контроль	1,83	2,71	3,62	5,98
Смесь ПАУ: необлученная	1,50	2,99	4,49	5,67
облученная	2,12	4,36	5,82	7,38

Увеличение времени культивирования до 20 сут приводило к снижению темпов биодеградации по сравнению с контролем. Дыхательная активность микроорганизмов, напротив, увеличивается в процессе культивирования на облученной смеси ПАУ. Очевидно, это связано с образованием в процессе фотолиза соединений, относительно легко подвергающихся биодеградации (табл. 2). Это согласуется с литературными данными, которые указывают, что антрахинон более эффективно разрушался морскими микроорганизмами по сравнению с антраценом [11].

**Заключение**

Облучение смеси ПАУ КгСl-эксилампой приводит к снижению концентрации исходных соединений на 60–80%. Эффективность фотопревращений зависит от концентрации ПАУ и состава смеси. Фототрансформация ПАУ происходит за счет присоединения как ОН-групп, так и протонов водорода и приводит к образованию соединений, не оказывающих токсического эффекта на микробный комплекс активного ила и подвергающихся дальнейшей биодеградации.

Таким образом, при правильном подборе источника УФ-возбуждения можно применением комплексной фото- и биодеградации достичь наилучших результатов для решения актуальной задачи разрушения устойчивых токсичных соединений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 09-08-90705-моб\_ст) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (проект НК-346П в рамках мероприятия 1.4, госконтракт № П 1128 в рамках мероприятия 1.2.1, госконтракт № 02.740.11.0444 в рамках мероприятия 1.1).

1. Елин Е.С. Натурализация и ксенолизация систем в биосфере // VII науч. совещ. по прикладной географии. Иркутск: ИГ СО РАН, 2001. С. 118–119.
2. Трифонова Т.А., Селиванова Н.В., Мищенко Н.В. Прикладная экология. М.: Изд-во «Академический проект», 2005. 384 с.
3. Legrini O., Oliveros E., Braun A.M. Photochemical processes for water treatment // Chem. Rev. 1993. V. 93. N 2. P. 671–698.
4. Tarasenko V.F., Chernov E.B., Erofeev M.V., Lomaev M.I., Panchenko A.N., Skakun V.S., Sosnin E.A., Shitz D.V. UV and VUV excilamps excited by glow, barrier and capacitive discharges // Appl. Phys. A. 1999. V. 69. P. 327–329.
5. Sosnin E.A., Sokolova I.V., Tarasenko V.F. Development and Applications of Novel UV and VUV Excimer and Exciplex Lamps for the Experiments in Photochemistry // Photochemistry Research Progress (Eds. by

- A. Sanchez, S.J. Gutierrez). Nova Science Publishers, 2008. ISBN 978-1-60456-568-3. P. 225–269.
6. Соколова И.В., Чайковская О.Н., Светличный В.А., Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Майер Г.В., Соснин Э.А., Липатов Е.А., Тарасенко В.Ф. Фотопревращения фенолов в водных растворах при различном возбуждении // Химия высок. энергий. 2002. Т. 36. № 4. С. 307–310.
  7. Соколова Т.В., Чайковская О.Н., Соснин Э.А., Соколова И.В. Фотопревращения 2-метилфенола, 4-метилфенола и 2-амино-метилфенола в воде // Ж. прикл. спектроскопии. 2006. Т. 73. № 5. С. 565–572.
  8. Li Q.-R., Gu C.-Z., Di Y., Yin H., Zhang J.-Y. Photodegradation of nitrobenzene using 172 nm excimer UV lamp // J. Hazard. Mater. 2006. V. 133. N 1–3. P. 68–74.
  9. Чайковская О.Н., Соколова И.В., Каретникова Е.А., Липатникова Е.С. Спектральное и хроматографическое исследование влияния предварительного УФ-облучения на биоразложение нитрофенолов // Ж. анал. химии. 2009. Т. 64. № 10. С. 1059–1062.
  10. Чайковская О.Н., Соколова И.В., Каретникова Е.А., Мальков В.С., Кузьмина С.В. Спектральное и хроматографическое исследование фототрансформации гербицидов в воде // Ж. прикл. химии. 2009. Т. 82. № 3. С. 404–409.
  11. Guieysse B., Viklund G. Sequential UV-biological degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in two-phases partitioning bioreactors // Chemosphere. 2005. V. 59. N 3. P. 369–376.
  12. Guieysse B., Viklund G., Toes A., Mattiasson B. Combined UV-biological degradation of PAHs // Chemosphere. 2004. V. 55. N 11. P. 1493–1499.
  13. Bauer J.E., Capone D.G. Degradation and Mineralization of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Anthracene and Naphthalene in Intertidal Marine Sediments // Appl. and Environ. Microbiol. 1985. V. 50. N 1. P. 81–90.
  14. Cerniglia C.E. The environment, microbes and bioremediation: microbial activities modulated by the environment // Biodegradation. 1992. V. 3. N 2–3. P. 351–357.
  15. Zeng Y., Hong P.K.A., Wavrek D.A. Chemical-biological treatment of pyrene // Water Res. 2000. V. 34. N 4. P. 1157–1172.
  16. Suess M.J. The environmental load and cycle of polycyclic aromatic hydrocarbons // Sci. Total Environ. 1976. V. 6. N 3. P. 239–250.
  17. Tremaine S.C., McIntire P.E., Bell P.E., Siler A.K., Matolak N.B., Payne T.W., Nimo N.A. Bioremediation of water and soils contaminated with creosote: suspension and fixed-film bioreactors vs. constructed wetlands and plowing vs. solid peroxygen treatment // Bioremediation of Chlorinated and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Compounds. Lewis Publisher Inc., 1994. P. 172–187.
  18. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1974. 295 с.
  19. Майер Г.В. Фотофизические процессы и генерационная способность ароматических молекул. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1992. 265 с.
  20. Юрин М.В. Основы ксенобиологии: Учеб. пособие. Минск: Новое знание, 2002. 267 с.
  21. Артюхов В.Я., Майер Г.В. Теоретическое исследование влияния ориентации и растворителя на перенос энергии в бихромофорных системах // Оптика и спектроскопия. 2001. Т. 90. № 5. С. 755–759.
  22. Low G.K.-C., Batley G.B., Brockbank C.I. Solvent-induced photodegradation as a source of error in the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons // J. Chromatogr. A. 1987. V. 392. P. 199–210.

*O.N. Tchaikovskaya, I.V. Sokolova, G.V. Mayer, E.A. Karetnikova, L.V. Nechaev, V.F. Tarasenko, E.A. Sosnin. The use of modern UV radiation sources for remediation of the persistent toxic substances.*

The influence of UV irradiation of KrCl-excilamp ( $\lambda_{irr} = 222$  nm) on biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs: anthracene, phenanthrene, and naphthalene) by activated sludge treatment has been investigated using absorption and fluorescence spectrometry and the chromatography method. Our results show that photoreaction products: anthraquinone and phenanthraquinone indicate that hydroxylation reaction is involved. The loss of PAHs in hexane after the impact to the KrCl-excilamp irradiation has been determined. Degradation of PAHs solution was faster by integrated photo- and activated sludge treatment than biodegradation alone.