

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ РАДИАЦИОННЫХ ПРОБЛЕМ**

На правах рукописи

ХАГАНИ ФАРЗУЛЛА ОГЛЫ МАМЕДОВ

**РАДИОЛИТИЧЕСКОЕ И ФОТОЛИТИЧЕСКОЕ
РАЗЛОЖЕНИЕ КСЕНОБИОТИКОВ И ПРИРОДНЫХ
ТОКСИНОВ**

2305.01 – Ядерная химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

БАКУ-2015

**Работа выполнена в Институте Радиационных проблем НАН
Азербайджана**

Научные консультанты:

Академик НАН Азербайджана
Доктор химических наук, профессор

А.А. Гарибов
М.А. Курбанов

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор
Доктор химических наук
Доктор химических наук

Е.А.Ахмедов.
А.Ш.Алиев
Р.А.Джафарова

Ведущая организация:

Азербайджанский Технический Университет,
Кафедра «Химия».

Защита диссертации состоится « 29 » 12 2015 года
в _____ часов на заседании Специализированного Совета
Д01.221 при Институте Радиационных Проблем Национальной
Академии Наук Азербайджана по адресу: Az-1143, г. Баку, улица
Б. Вагабзаде 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института
Радиационных Проблем НАН Азербайджана

Автореферат разослан « » _____ 2015-го года

Ученый секретарь

Специализированного Совета Д 01.221,
к.х.н., доцент

Т.Н.Агаев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Радиационно-химическая технология в течении последних 50 лет успешно развиваясь становилась отдельной областью общей химической технологии.

С середины прошлого века начато изучение влияния различных лучей на длительность хранения продуктов. УФ лучи хорошо поглощаются белками и нуклеиновыми кислотами, являющимися структурными материалами микроорганизмов. В радиационно-химической технологии широкое применение нашли ионизирующие лучи изотопов ^{60}Co и ^{137}Cs , а также потоки ускоренных электронов.

При радиационной стерилизации высокими дозами (более 10кГр) медицинских инструментов и изделий, число микроорганизмов снижаются в миллионы раз, вероятность повторного заражения герметически упакованного объекта становится один на миллион и меньше, в результате чего такой объект считается стерильным. Распад составных компонентов объекта во время облучения и снижение показателей его качества не является целесообразным.

К сильно токсичным ксенобиотикам относятся неорганические и органические соединения (нитриты, цианиды, соли тяжелых металлов, фенолы, диоксины, полициклические ароматические углеводороды, пестициды, инсектициды, фунгициды, дефолианты и т.п.). К загрязнителям сырья пищевой промышленности, помимо ксенобиотиков относятся и природные токсины, синтезируемые патогенными бактериями и микроскопическими грибами. Для определения возможности процесса детоксикации продуктов растениеводства, загрязнённых органическими ксенобиотиками и природными токсинами, актуальным является изучение фотолиза и радиолиза водных растворов этих соединений.

Загрязнение продуктов ксенобиотиками и природными токсинами, представляют реальную угрозу для здоровья человека и его генофонда. Выявление ксенобиотиков и природных токсинов в объектах окружающей среды и в продуктах пищевой промышленности, разработка методов эффективной очистки (детоксикации) этих систем, определение оптимальных параметров процесса хранения и стерилизации продуктов имеют большое значение в решении актуальных проблем экологической и продовольственной безопасности.

Для определения возможности реализации цепного процесса очистки загрязненных природными токсинами растительных продуктов, помимо систематических исследований кинетических закономерностей процессов протекающих в этих или подобных системах (например, в водных растворах фенола), необходимо детальное описание термодинамических характеристик элементарных стадий фотолиза и радиоллиза этих смесей.

Изучение кинетических закономерностей и механизмов фотолитических и радиолитических процессов протекающих в бескислородных и кислородсодержащих водных растворах фенола, является полезным как для разработки эффективных технологических процессов очистки воды, так и для использования этих закономерностей и механизмов при изучении и разработке эффективных способов очистки (детоксикации) растительных продуктов, загрязненных природными токсинами и ксенобиотиками.

В связи со строительством в Азербайджане установок радиационной стерилизации проведение систематических исследований для определения оптимальных параметров дезинфекции и стерилизации выращиваемых и производимых в стране фруктов, зерен и других продуктов растениеводства, инфицированных микроорганизмами, определения возможности радиолитической детоксикации являются целесообразными. Проведенные исследования в рамках данной диссертационной работы направлены на разработку эффективных процессов улучшения потребительских свойств загрязненных ксенобиотиками продуктов растениеводства и решения экологических проблем с применением ионизирующего излучения.

Целью настоящей работы является:

Изучение кинетических закономерностей и механизмов радиолитических и фотохимических процессов превращения ксенобиотиков и природных токсинов в их водных растворах, режимов цепного разложения этих соединений и определение на основе полученных результатов оптимальных параметров процессов стерилизации и детоксикации растительных продуктов.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- изучение кинетики образования продуктов при радиоллизе и УФ фотолизе бескислородных и кислородсодержащих водных растворов фенола;

-изучение кинетики разложения фенола в их кислородсодержащих водных растворах в присутствии растворенного хлора;

-фотохимическое инициирование цепной реакции полимеризации (теломеры, олигомеры) фенола в его кислородсодержащих водных растворах;

-изучение цепной реакции радиационно-химического окисления фенола в его кислородсодержащих водных растворах;

-определение оптимальных параметров стерилизации жиродержащих растительных продуктов;

- изучение кинетики и механизма радиолитического и фотолитического разложения природных токсинов в растительных продуктах с разной влажностью;

- изучение кинетики и механизма радиолитического и фотолитического разложения природных токсинов в водных растворах;

- изучение кинетики и механизма радиолитического и фотолитического разложения полициклических ксенобиотиков в растительных продуктах с разной влажностью и в водных растворах;

-- изучение кинетики и механизма образования нитритов в отстаиваемой хлорированной воде облучаемой УФ излучением.

На защиту выносятся следующие основные положения:

-кинетические закономерности радиолитического и фотохимического разложения природных токсинов и органических ксенобиотиков в кислородсодержащих водных растворах и в растительных продуктах с различной влажностью;

-обоснованные механизмы радиолитического и фотохимического разложения органических ксенобиотиков и природных токсинов в бескислородных и кислородсодержащих водных растворах и в растительных продуктах с разной влажностью;

-оптимальные параметры радиолитических и фотолитических процессов цепного разложения ксенобиотиков, протекающие в водных растворах, газовой и твердой фазах;

Научная новизна:

-впервые обоснован механизм фотолитической цепной полимеризации (теломеры, олигомеры) фенола в его кислородсодержащих водных растворах и изложены принципиальные отличия этого механизма от радиолитического цепного окисления

фенола в его идентичных растворах, приведено обоснование механизмов фотохимических и радиолитических процессов, протекающих в бескислородных и кислородсодержащих водных растворах фенола;

-впервые предложены механизмы фотолитического и радиолитического превращения природных токсинов и органических ксенобиотиков в растительных продуктах с различной влажностью и в кислородсодержащих водных растворах. Определены, что поглощенная доза ионизирующего излучения 10кГр снижает встречаемые в загрязненных растительных продуктах концентрации микотоксинов (4-400 мкг/кг) до значений намного ниже, чем предельно допустимые их концентрации. Это значение поглощенной дозы одновременно обеспечивает и полную стерилизацию указанных растительных продуктов;

-проведенные исследования позволили развивать научное направление разработки высокоэффективных процессов разложения ксенобиотиков и природных токсинов в водных растворах и растительных продуктах.

Практическая значимость:

-изученные радиолитические и фотолитические процессы и полученные результаты могут быть использованы для разработки эффективных технологий очистки водных растворов от ксенобиотиков;

-разработанный радиолитический способ детоксикации позволяет определить оптимальные параметры процессов очистки растительных продуктов от ксенобиотиков и природных токсинов;

-полученные результаты могут быть использованы с целью стерилизации и детоксикации растительных продуктов в стерилизационных установках, строящихся в нашей республике;

-определенные оптимальные технологические параметры (поглощенная доза, скорость процесса, значения радиационно-химического выхода) являются основой для радиолитической и фотохимической очистки объектов окружающей среды от ксенобиотиков.

Структура и объем работы: Работа состоит из введения, 7-и глав, выводов и списка цитируемой литературы из 312 наименований. Каждая глава завершается оценкой производительности изученного радиационно-химического или фотохимического процесса,

обоснованием составленного механизма или заключением. Диссертация изложена на 320 страницах, содержащих 41 таблиц и 47 рисунков.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на нижеперечисленных мероприятиях республиканского и международного научного сообщества:

- Конференция «Теоретическая и прикладная радиационная химия», Москва, 1990г;

- Семинар «Актуальные проблемы радиационных исследований», Баку, 1991г,

- Республиканская конференция «Экологические проблемы Азербайджана», Баку, 1992г;

- Республиканская научная конференция «Физика-93», Баку, 1993г;

- Международная конференция «50 лет радиационной химии», Обнинск, 2004г,

- The Fourth Eurasian Conference on Nuclear Science and its Application, Azerbaijan, Baku, 2006y;

- International conference to the 150th anniversary of V.I. Vernadsky. Applied Physico-inorganic chemistry, Sevastopol, 2011y;

- Республиканская научная конференция, посвященная академику Т.Н. Шахтагинскому, Баку, 2011г;

- XII Международная научно-практическая конференция «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности и экономике», Санкт-Петербург, 2011г;

- XIII Международная научно-практическая конференция «Высокие технологии, экономика, промышленность», Санкт-Петербург, 2012г;

- International Conference on European science and technology, Wiesbaden, Germany, 2012y;

- XIV Международная научно-практическая конференция «Высокие технологии, исследования, образование, экономика», Санкт-Петербург, 2012г;

- 12th World congress on environmental health» IFEH, Vilnius, 2012y;

- 7th Euroasian Conference «Nuclear science and its application», Baku, 2014y.

Публикация: По результатам работы опубликованы 49 научных трудов, в том числе 1 монография на 419 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность решаемой проблемы и ее место в современной науке, сформулирована цель и поставлены задачи исследования, указана научная новизна и практическая значимость. Дано краткое содержание глав диссертации и приведен список научных конференций, конгрессов и семинаров, где докладывались результаты работы.

В первой главе диссертационной работы изложен литературный обзор, в котором анализируются подробно описанные в научной литературе способы очистки воды от токсичных компонентов и изученные технологические процессы фотолитической и радиолитической очистки воды от фенола. Изложены традиционные способы дезинфекции инфицированных микроорганизмами растительных продуктов, а также традиционные методы детоксикации загрязненных природными токсинами растительных продуктов. С целью изучения возможности разработки высокоэффективных процессов, утилизации ксенобиотиков, вкратце рассмотрен процесс становления фундаментальной теории цепных реакций, приведен краткий обзор радиационно-химических процессов, протекающих в водных растворах органических ксенобиотиков и изложен способ оценки безопасности химического состава питьевой воды.

Во второй главе изложены условия проведения экспериментов по фотохимической очистке воды от фенола, химические изменения, протекающие в бескислородных и кислородсодержащих водных растворах фенола при УФ фотолизе, кинетика превращения фенола и образования продуктов.

В качестве источника ультрафиолетового излучения использовали ртутную лампу высокого давления ДРК-120 с пускорегулирующей аппаратурой. При облучении растворов лампой ДРК-120 мощность поглощенной дозы УФ излучения (при фиксированном положении реакционной ячейки), измеренная ферриоксалатным актинометром и по образованию моноокси углерода из ацетона ($T=413^0\text{K}$, $P_{\text{CH}_3\text{COCCH}_3}=5,3 \text{ кПа}$, $\Phi_{\text{CO}}=1$) составлял $3,2 \cdot 10^{15} \text{ эВ/г.сек}$.

Для оценки эффектов возможного термического превращения исходных веществ в водных растворах, после поддержания растворов при соответствующих температурах и в течение необходимого

времени, проводили контрольные количественные анализы. Проведенные измерения при всех экспериментах показали отсутствие термической составляющей, т.е. при нагреве водных растворов фенола до 60°C в течение нескольких часов какие-либо изменения в концентрации фенола не обнаружили.

Фотолиз жидких систем проведен в стеклянной ячейке снабженной окошком из LiF и вакуумным краном и в ячейке из очищенного кварца.

В качестве модельной системы изучено превращение фенола в насыщенный молекулярным кислородом водном растворе (раствор в ячейке с открытым краном) и без кислорода (обезгаженный раствор в ячейке с закрытым вакуумным краном). При этом в 10 мл водном растворе ячейки с открытым краном в течении всего эксперимента растворяется не менее 0,3мл кислорода (0,0003М). Для получения 0,02М растворов фенола в 1л дистиллированной воде растворяли 1,9г фенола. В течение всего процесса облучения раствора ячейки с открытым краном, приблизительно 0,0003М кислорода всегда находится в растворенном состоянии в 10мл воде, т.е. в течении всего эксперимента по мере расходования кислорода в реакционной жидкой среде происходит поступление адекватного количества кислорода в эту среду.

Воздух (O₂) барботировали через раствор во время облучения (расход воздуха 600 мл/мин). Содержание перекиси водорода в исследуемых растворах определяли фотоколориметрически по интенсивности окраски соединений перекиси водорода с Ti(SO₄)₂.

Качественное и количественное определение исходных и конечных компонентов в облучаемых водных растворах, проводили с использованием ВЭЖХ, ГХ, ГХ/МС, ЖХ/МС/МС (хроматографы LC-10AVP, LCMS-8040, GC-2010, GCMS-QP 2010, GCMS-TQ8030, GCMS-TQ8040 фирмы Shimadzu).

Лёгкие фенолы, испаряющиеся с парами воды, более токсичны, чем сложные фенолы и их предельно допустимая концентрация (0,001 мг/л) в водоёмах очень низкая.

Изучение, выделение и идентификация фенолов, фенольных димеров и теломеров проводили и с применением ВЭЖХ.

На рис.1 и 2 приведены кинетические кривые превращения фенола в водных растворах.

Скорость снижения концентрации фенола в насыщенных кислородом и барботируемых воздухом водных растворах многократно превышает его скорость уменьшения в бескислородных водных растворах, т. е. процесс приобретает цепной характер.

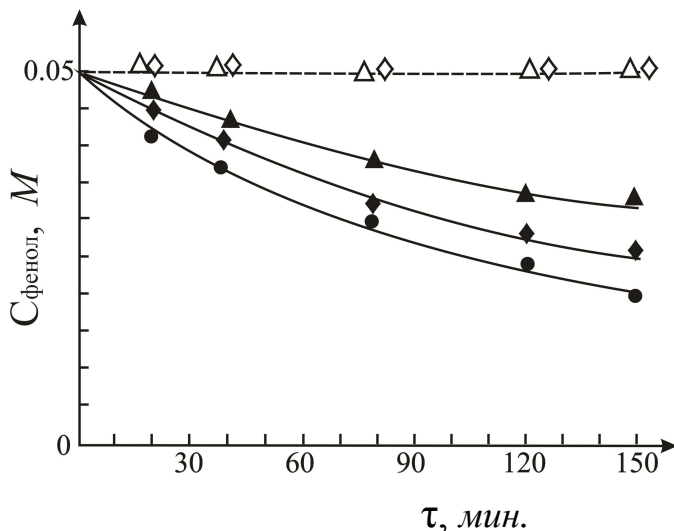


Рис.1 Кинетика снижения концентрации фенола при УФ облучении растворов 0,05М фенол-Н₂О, 0,05М фенол-0,025М СаОСл₂*-Н₂О и 0,05М фенол-0,012М СаОСл₂*-Н₂О с одновременным барботированием воздухом (расход воздуха 600мл/мин).

Примечание:1). ● - барботаж раствора 0,05М фенол-Н₂О воздухом и его УФ облучение;

2). ▲ - барботаж раствора 0,05М фенол-0,025М СаОСл₂-Н₂О воздухом и его УФ облучение;

3). ◆ - барботаж раствора 0,05М фенол-0,012М СаОСл₂-Н₂О воздухом и его УФ облучение;

4). Δ, ◇ - изменение концентрации фенола в разных растворах при нагреве этих растворов до 60°C (без облучения).

* - количество активного хлора в СаОСл₂ составляет 32-35 %.

Замедление скорости снижения концентрации фенола в присутствии активного хлора объясняется тем, что реакция продолжения цепи (1) замедляется (частично подавляется) конкурирующей реакцией (1а):

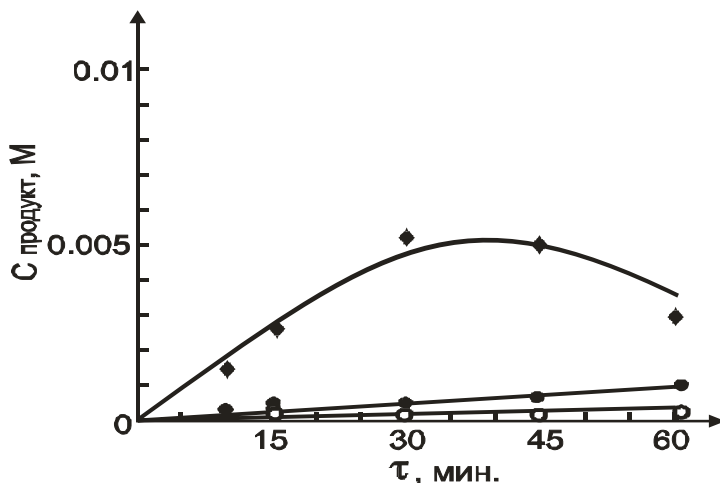
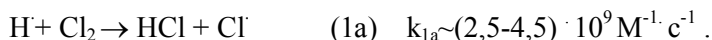
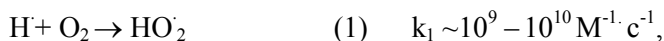


Рис.2 Кинетика образования димеров (теломеров) при УФ облучении растворов «Фенол (0,02М)-H₂O» и «Фенол (0,02М)-H₂O-O₂ (0,0003М)».

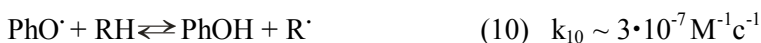
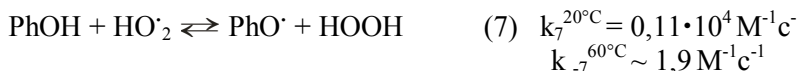
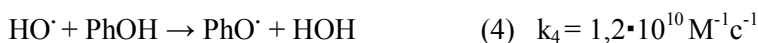
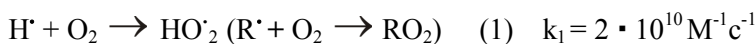
Прмечание:1). o - образование димеров в растворе фенол (0,02М)-H₂O,
 2). ◆ - образование димеров в растворе фенол (0,02М)-H₂O-O₂ (0,0003М),
 3). ● – образование теломеров в растворе фенол (0,02М)-H₂O-O₂ (0,0003М).

Известно, что область поглощения ксенобиотиков и природных токсинов частично охватывает область УФ излучения.

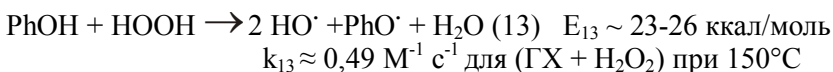
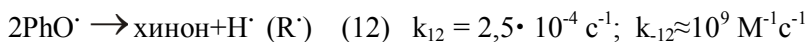
Энергия одного кванта УФ света с длиной волны 254нм составляет 4,88эВ, а с длиной волны 365нм составляет 3,4эВ.

УФ-кванты (соответствующие длине волн 254нм) способны отрывать атомы водорода из гидроксильной группы фенола, т.е. могут образовать первичные радикалы, которые способствуют протеканию химической реакции.

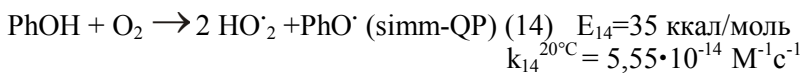
Основные процессы, протекающие при облучении УФ светом кислородсодержащих и бескислородных растворов фенола или других органических соединений, могут состоять из нижеследующих элементарных стадий:



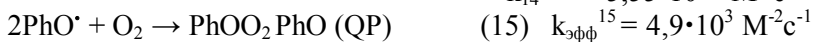
$$k_{-10} = 12 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1} \text{ для фенола, } 50^\circ\text{C}.$$



$$k_{13} \approx 0,49 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1} \text{ для (ГХ + H}_2\text{O}_2) \text{ при } 150^\circ\text{C}$$



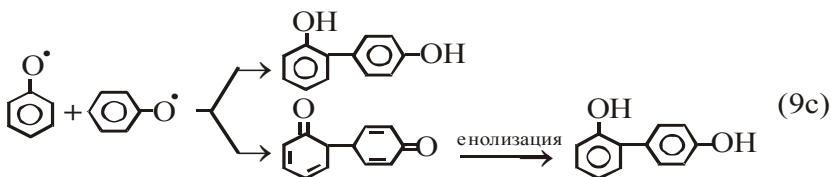
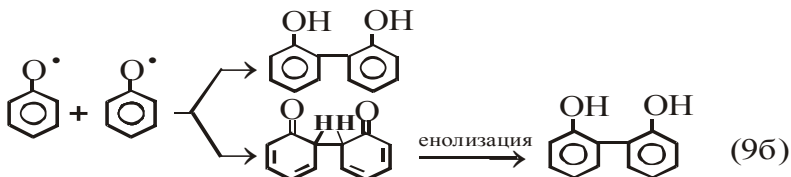
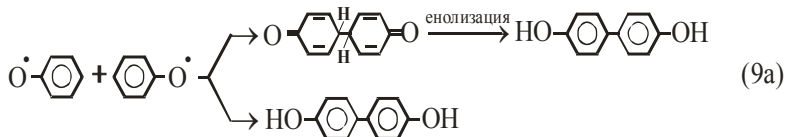
$$k_{14}^{20^\circ\text{C}} = 5,55 \cdot 10^{-14} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$$





Принципиальная схема фотолитических процессов протекающих в бескислородных водных растворах фенола включает элементарные реакции (0), (4), (5), (17), (18'), (18), (19), (23), (24) и (9).

Протекание реакции (9) возможны для незамещенных и монозамещенных фенолов.



Образовавшиеся атомы водорода в основном участвуют в реакции (18), что приводит к образованию феноксильных радикалов. В реакции (18') феноксильные радикалы превращаются в молекулы фенола, в реакции (9) феноксильные радикалы рекомбинируя выходят из реакционной зоны.

Таким образом, при фотолизе бескислородных водных растворов фенола доминирующим направлением процесса является димеризация и теломеризация.

Как видно, скорость процесса предопределяется скоростью фотоиницирования феноксильных радикалов.

Принципиальная схема фотолитических процессов протекающих в кислородсодержащих водных растворах фенола включает элементарные реакции (0), (1-26), т.е. всевозможные элементарные реакции, за исключением реакций (2), (10), (27) и (1а), которые имеют места в присутствии макромолекулярной растительной матрицы или активного хлора в водном растворе.

С целью более точной оценки вероятных направлений протекания процесса, важно сравнение скоростей элементарных

реакций из вышеуказанной схемы фотолиза кислородсодержащих водных растворов фенола.

В таблице 1 приведено сравнение скоростей элементарных реакций УФ фотолиза кислородсодержащих водных растворов фенола.

Таблица 1
Сравнение скоростей элементарных реакций при УФ фотолизе кислородсодержащих водных растворов фенола

N:	Реакции	W_i/W_{18}
(0)	$\text{PhOH} \xrightarrow{-h\nu} \text{PhO}^{\cdot} + \text{H}^{\cdot}$	10^{-8}
(18)	$\text{H}^{\cdot} + \text{PhOH} \longrightarrow \text{PhO}^{\cdot} + \text{H}_2$	1
(18')	$\text{H}^{\cdot} + \text{PhO}^{\cdot} \longrightarrow \text{PhOH}$	10^{-6}
(23)	$\text{H}^{\cdot} + \text{H}^{\cdot} \longrightarrow \text{H}_2$	10^{-6}
(19)	$\text{H}^{\cdot} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}_2$	$5,6 \cdot 10^{-6}$
(17)	$\text{PhO}^{\cdot} + \text{PhOH} \rightleftharpoons \text{PhOH} + \text{PhO}^{\cdot}$	$10^{-7} - 10^{-9}$
(9)	$\text{PhO}^{\cdot} + \text{PhO}^{\cdot} \longrightarrow \text{продукты (полимеры)}$	10^{-7}
(4)	$\cdot\text{OH} + \text{PhOH} \longrightarrow \text{PhO}^{\cdot} + \text{H}_2\text{O}$	10^{-5}
(5)	$\cdot\text{OH} + \text{PhO}^{\cdot} \longrightarrow \text{НОРPhOH}$	$10^{-11} - 10^{-12}$
(24)	$\text{H}^{\cdot} + \cdot\text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	$10^{-11} - 10^{-12}$
(1)	$\text{H}^{\cdot} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}_2^{\cdot}$	0,2-3
(7)	$\text{PhOH} + \text{HO}_2^{\cdot} \longrightarrow \text{PhO}^{\cdot} + \text{H}_2\text{O}_2$	$10^{-6} - 10^{-7}$
(6)	$2\text{HO}_2^{\cdot} \longrightarrow 2\cdot\text{OH} + \text{O}_2 (\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2)$	10^{-10}
(3)	$\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{-h\nu} 2\cdot\text{OH}$	$10^{-14} - 10^{-15}$
(8)	$\text{PhO}^{\cdot} + \text{HO}_2^{\cdot} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{хинон} (\text{HO}_2\text{PhO}^{\cdot})$	$10^{-7} - 10^{-8}$
(13)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{PhOH} \longrightarrow \text{PhO}^{\cdot} + \cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$10^{-17} - 10^{-19}$
(14)	$\text{PhOH} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{PhO}^{\cdot} + \text{HO}_2^{\cdot}$	$10^{-15} - 10^{-17}$
(15)	$2\text{PhO}^{\cdot} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{симм-QP}$	$10^{-6} - 10^{-7}$
(16)	$\text{PhO}^{\cdot} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{НОРPhO}^{\cdot} + \cdot\text{OH}$	$10^{-21} - 10^{-23}$
(20)	$\text{H}^{\cdot} + \text{HO}_2^{\cdot} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 (2\cdot\text{OH})$	10^{-6}
(21)	$\text{H}^{\cdot} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$10^{-14} - 10^{-15}$
(22)	$\cdot\text{OH} + \text{HO}_2^{\cdot} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	10^{-12}
(25)	$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	10^{-18}
(26)	$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}_2^{\cdot} + \text{H}_2\text{O}$	10^{-21}
	$W_{18} = 1 \text{ М/сек}, W_0 = 10^{-8} \text{ М/сек}$	

Учитывая, что значение мощности поглощенной дозы УФ излучения равно $3,2 \cdot 10^{15}$ эВ/г·сек, то значение скорости превращения фенола (0,05М) по реакции (0) составить 10^{-8} М/сек.

Используя значения для констант скорости элементарных реакций фотолиза фенольных растворов и значения концентраций

исходных и промежуточных компонентов процесса, оценивали соотношение скорости каждой элементарной реакции к значению скорости реакции 18 (W_i/W_{18}).

Как видно из таблицы 1 элементарные реакции (0), (18), (1), (7), (19), (4), (9) и (15) являются реакциями, протекание которых необходимы для образования конечных продуктов процесса при УФ фотолизе кислородсодержащих водных растворов фенола. Отношение скоростей указанных элементарных реакций к скорости элементарной реакции (18) при УФ фотолизе кислородсодержащих водных растворов фенола показывают, что скорости реакций (9) и (15), образующие новые органические соединения, соответственно, минимум в 10^4 и 10^{15} раз выше скоростей конкурирующих реакций (5) и (16). Таким образом, конечными продуктами процесса УФ фотолиза кислородсодержащих водных растворов фенола являются димеры, теломеры, олигомеры, скорости образования которых, более высокие, чем при УФ фотолизе бескислородных водных растворов фенола.

Реакции (18), (1), (7), (4), (20), (21) являются реакциями продолжения цепи. Образующиеся в реакции (8) хиноны реагируя с $\cdot\text{OH}$ по реакции (5') превращаются в хинолидные перекиси, при рекомбинации которых, образуются H_2O_2 (или две $\cdot\text{OH}$ группы) и симм-QР, т.е. $\cdot\text{OH}$ группы преобразуя хиноны в симм-QР вновь возвращаются в реакционную зону. Реакция (9) является процессом состоящий из стадий образования изомерных кетодимеров (9а,б,с) и енолизация. Последний процесс в присутствии молекулярного O_2 можно представить не как самопроизвольную перегруппировку с образованием димеров, а как последовательность элементарных реакций (-12) и (17). В реакции (-12) атомарного водорода с симм-QР или кетодимером образуются соответствующие димерные феноксирадикалы (в дальнейшем превращаются в димеры по реакции 17), а отрывающиеся на местах связи двух колец атомы водорода в быстрой реакции (1) конвертируются в $\text{HO}_2\cdot$, которые участвуют в продолжении цепного процесса. Даже при очень высоких концентрациях O_2 , т.е. когда все атомы Н конвертируются на $\text{HO}_2\cdot$, скорость реакции (7) превалирует над скоростью реакции (6). Таким образом радикалы $\text{HO}_2\cdot$ погибают не во взаимной рекомбинации, а расходятся на образование феноксильных радикалов и молекул перекиси водорода.

Оценка скоростей элементарных реакций фотолиза фенольных растворов и виды конечных продуктов фотолиза свидетельствует о том, что скорость реакции (9) превалирует над скоростью реакции (5), при фотолизе кислородсодержащих фенольных растворов, т.е. при фотолизе фенольных водных растворов скорость взаимной рекомбинации феноксильных радикалов существенно выше скорости реагирования феноксильных радикалов с гидроксильными группами. Следовательно, основными продуктами фотолитических процессов являются фенольные теломеры и олигомеры (в виде белых тонких пленок).

В третьей главе изложены условия экспериментов, изучены радиолитические процессы превращения фенола в его бескислородных и кислородсодержащих водных растворах и влияние активного хлора на скорость превращения фенола (см.Рис.3, 4).

При γ -радиолизе (см.Рис.3), радиационно-химический выход расщедования (снижения концентрации) фенола при мощности дозы 0,71 Гр/с составляет $G_{\text{-PhOH}} = 2,3, 11, 68, 51, 28$ молекула/100эВ для бескислородного, кислородсодержащего и барботируемого воздухом растворов H_2O -фенол (0,05М), а также барботируемого воздухом растворов с добавками 0,012М CaOCl_2 и 0,025М CaOCl_2 соответственно, и при мощности дозы 0,33 Гр/с $G_{\text{-PhOH}} = 3, 24, 140$ молекула/100эВ для бескислородного, кислородсодержащего и барботируемого воздухом растворов фенола (0,05М), соответственно. Как видно, приблизительная зависимость $G_{\text{-PhOH}} \sim J^{-1/2}$, указывающая на квадратичный обрыв цепи наблюдается при радиолизе растворов фенола содержащий воздух и барботируемых растворов.

Как указано выше (глава 2), замедление скорости снижения концентрации фенола в присутствии активного хлора объясняется возникновением конкурирующей реакции 1а.

Скорость снижения концентрации фенола в кислородсодержащих и барботируемых воздухом водных растворах многократно превышает его скорость уменьшения в бескислородных водных растворах, т. е. процесс приобретает цепной характер.

При γ -радиолизе барботируемого воздухом раствора H_2O -фенол (0,05М) (см.Рис.4) радиационно-химический выход образования продуктов составляет $G_{\text{(Гидрохинон)}} = 31, G_{\text{(Пирокатехин)}} = 21, G_{\text{(Гидроксигидрохинон)}} = 10, G_{\text{(H}_2\text{O}_2)}} = 1,1, G_{\text{(Резорцин)}} = 1,1, G_{\text{(Флороглюцин)}} = 0,25$ молекула/100 эВ.

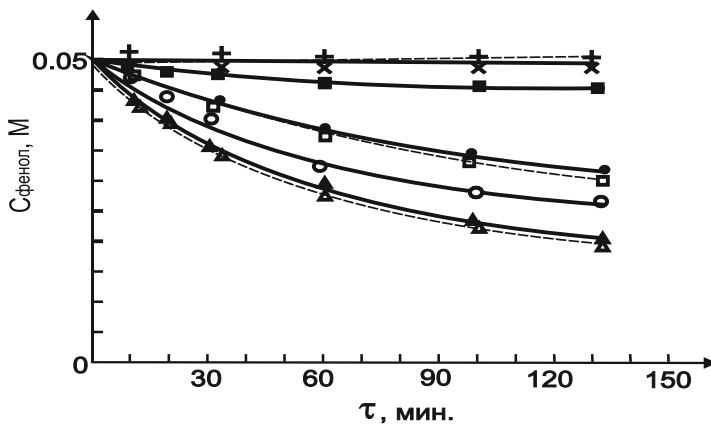


Рис.3 Кинетика снижения концентрации фенола при γ -облучении фенольных растворов в присутствии и отсутствии O_2 , а также в присутствии $CaOCl_2$ и при барботаже воздухом.

Примечание:

- 1). \times - γ -облучение раствора 0,05M фенол + H_2O при отсутствии O_2 (0,71 Гр/с),
- 2). \square - γ -облучение раствора 0,05M фенол + H_2O в открытой ампуле(0,71 Гр/с),
- 3). $+$ - γ -облучение раствора 0,05M фенол + H_2O при отсутствии O_2 (0,33 Гр/с),
- 4). \blacksquare - γ -облучение раствора 0,05M фенол + H_2O в открытой ампуле(0,33 Гр/с),
- 5). \bullet - γ -облучение раствора 0,05M фенол + 0,012M $CaOCl_2$ + H_2O при барботаже воздухом,
- 6). \circ - γ -облучение раствора 0,05M фенол + H_2O + 0,025M $CaOCl_2$ + H_2O при барботаже воздухом,
- 7). Δ - γ -облучение раствора 0,05M фенол + H_2O при барботаже воздухом (0,71 Гр/с),
- 8). \blacktriangle - γ -облучение раствора 0,05M фенол + H_2O при барботаже воздухом (0,33 Гр/с).

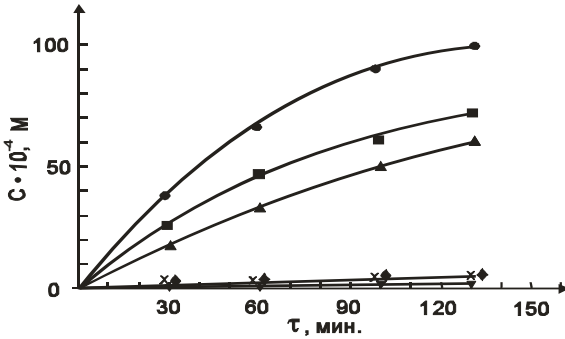
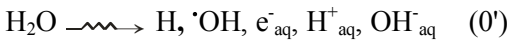


Рис.4 Кинетика образования продуктов при радиоллизе раствора $\text{H}_2\text{O} + \text{фенол (0,05M)}$ барботируемый воздухом.

Примечание: 1). ● – гидрохинон (*пара*- или 1,4-диоксибензол),
 2). ■ – пирокатехин (*орто*- или 1,2-диоксибензол),
 3). ▲ – гидроксигидрохинон (1,2,4-триоксибензол),
 4). × – резорцин (*мета*- или 1,3-диоксибензол),
 5). ◆ – H_2O_2 ,
 6). ▼ – следы флуороглюцина (1,3,5-триоксибензол).

При γ -радиоллизе кислородсодержащих водных растворов фенола кроме реакций (0)-(27) (см. глава 2) имеют места реакции (0'), (28) – (42), т.е. учитывается поглощения энергии излучения и водой:



$$G_{e_{\text{aq}}^-} = 2,8 \div 2,9$$

$$G_{\text{H}} = 0,6$$

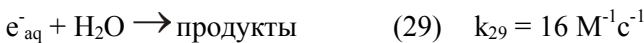
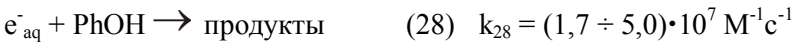
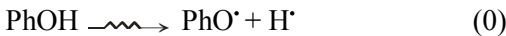
$$G_{\cdot\text{OH}} = 2,8 \div 2,9$$

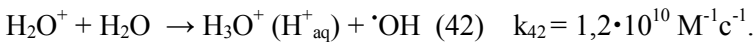
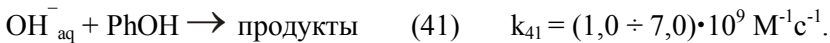
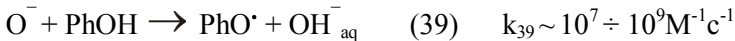
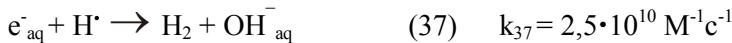
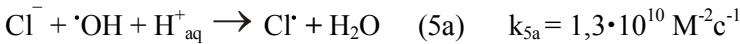
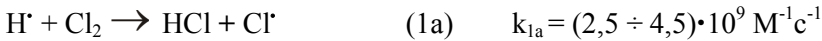
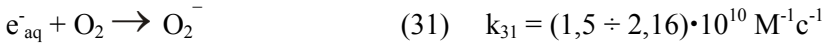
$$G_{\text{H}_2} = 0,45$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,75$$

$$G_{\text{H}_{\text{aq}}^+} = 3,3 \div 3,4$$

$$G_{\text{OH}_{\text{aq}}^-} = 0,5 \div 0,6$$





В присутствии хлорсодержащих или органических добавок (куски растительных продуктов) могут иметь место и реакции: (1a), (5a), (5b), (10), (27), (34).

С учетом первичного радиационно-химического выхода образования атомов водорода в воде ($G_H \sim 0,6$ атом/100 эВ) и мощности дозы ионизирующего излучения ($I_\gamma = 0,33$ Гр/с = $2 \cdot 10^{15}$ эВ/Г·с = $2 \cdot 10^{18}$ эВ/л·с) можно оценить скорость генерирования атомов водорода ($[H] \rightarrow 0,6 \cdot 2 \cdot 10^{16}$ атом/л·с $\rightarrow \sim 2 \cdot 10^{-8}$ М·с $^{-1}$). Атомы

водорода в основном расходуются в быстрых реакциях (1) и (18). С учетом произведения констант скоростей и концентрации исходных компонентов, реакции (19), (20), (21), (23), (24) характеризуются низкими скоростями. Скорости реакции (1) и (18) могут принимать сравнимые значения в зависимости от концентрации O_2 . Даже при очень высоких концентрациях O_2 , т.е. когда все атомы Н конвертируются на HO_2^{\cdot} , скорость реакции (7) превалирует над скоростью реакции (6), т.к. $PhOH \sim 10^{-2}M$ или $[PhOH]/[HO_2^{\cdot}]_{ст.} \sim 10^4$. Таким образом радикалы HO_2^{\cdot} погибают не во взаимной рекомбинации, а расходуются на образование феноксильных радикалов и молекул перекиси водорода.

Оценка скоростей реакций (0), (1), (7), (21), (18), (19), (4), (5), (6), (9) и виды конечных продуктов радиолиза свидетельствует о том, что скорость реакции (5) превалирует над скоростью реакции (9), как при радиолизе бескислородных водных растворов фенола, так и при радиолизе кислородсодержащих растворов. При радиолизе фенольных водных растворов скорость реакции феноксильных радикалов с гидроксильными группами (образование гидроксизамещенных фенолов, т.е. оксизамещенных бензолов) существенно выше скорости реакции взаимной рекомбинации феноксильных радикалов. Эти данные согласуются с результатами фотолиза и радиолиза водных растворов фенола, т.к. при радиолизе водных растворов фенола образуются в основном гидроксизамещенные фенолы, а при фотолизе водных растворов фенола образуются в основном фенольные теломеры и олигомеры.

Сравнением скоростей и констант скоростей элементарных реакций процесса установлено направление протекания радиолитического процесса и предложен механизм цепного процесса превращения фенола в его кислородсодержащих водных растворах.

По окончании глав 2 и 3 приведен подробный сравнительный анализ полученных результатов с изложенными в литературе данными.

В четвертой главе рассмотрены причины инфицирования растительных продуктов и детально изучены радиолитический и фотолитический способы стерилизации растительных продуктов.

В качестве источника ультрафиолетового излучения использовали бактерицидный облучатель ОБПе-450 (с лампами низкого давления). При облучении растительных продуктов

бактерицидным облучателем ОБПе-450, поглощенная доза УФ света, измеренная по образованию моноокси углерода из ацетона ($T=413^0\text{K}$, $f_{\text{CO}}=1$), а также ферриоксалатным актинометром составляла $1,41 \cdot 10^{15}$ квант/г·с, что эквивалентна поглощенной энергии 4 Дж/г·час ($6,8 \cdot 10^{18} \text{эВ/кг} \cdot \text{с} : 6,24 \cdot 10^{18} \text{эВ/Дж} = 1,1 \text{ Дж/кг} \cdot \text{с} = 4 \text{ кДж/кг} \cdot \text{час}$).

Бактерицидный облучатель ОБПе-450 создает интенсивность излучения $3,6 \text{ Вт/м}^2 = 3,6 \text{ Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ на расстоянии 1метр. В гранулах комбикорма массой 1 кг, распределенным в форме монослоя на поверхности облучаемой полки площадью 3000 см^2 в течении 30 мин, поглощается энергия УФ излучения равная 2 кДж.

Смеси яблочных ломтиков и кормового силоса, инфицированных E_c -кишечными палочками и микроскопическими грибами *Penicillium expansu*, были облучены ионизирующим излучением ^{60}Co и УФ светом.

На рисунке 5 показаны зависимость числа выживших микроорганизмов в инфицированных ломтиках яблока и кормового силоса в зависимости от поглощенной дозы.

Облучение инфицированной смеси ломтиков яблока и кормового силоса УФ светом не обеспечивает полноту дезинфекции, однако, поглощенная доза 5кГр ионизирующего излучения полностью уничтожает как бактерии, так и микроскопические грибки *Penicillium expansu*.

Причиной поражения плодов микроскопическими грибами *Aspergillus flavus*, *Fusarium* и *Penisillum*, является их хранение в течение долгого времени в бетонном, непрветриваемом складском помещении, со средней температурой 20^0C и высокой относительной влажностью воздуха.

Для определения оптимальной дозы, необходимая для дезинфекции и стерилизации инфицированных растительных продуктов, после облучения разными поглощенными дозами, каждый раз была оценена полнота стерилизации.

Облучения пораженных кишечными палочками и грибами комбикормов УФ светом и ионизирующими лучами показали что, применение УФ света обеспечивает стерилизацию только облученных тонких слоев (2мм) комбикорма. В то же время, ионизирующее излучение обеспечивает равномерную по всему объему стерилизацию больших масс комбикормов (см. таблицы 2, 3 и 4).

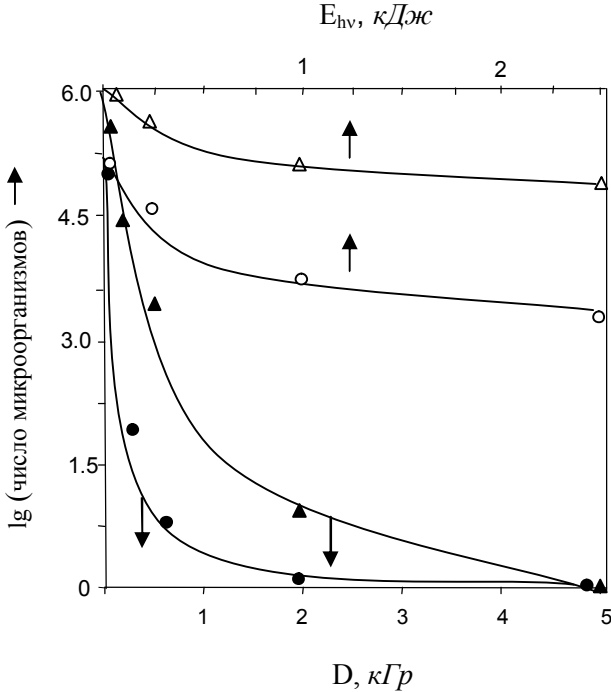


Рис.5 Графики зависимостей числа микроорганизмов в 1 грамме массы смеси яблочных ломтиков и кормового силоса, инфицированная *E.c.*-кишечными палочками и микроскопическими грибами *Penicillium expansu* от поглощенной дозы.

Примечание: о - снижение числа *Escherichia coli* при УФ-облучении;
 Δ - снижение числа *P.expansu* при УФ-облучении;
 \bullet - снижение числа *E.coli* при облучении ионизирующим излучением;
 \blacktriangle - снижение числа *P.expansu* при облучении ионизирующим излучением.

Таблица 2

Зависимость числа кишечных палочек и грибов *Aspergillus* от экспозиции УФ света, облучающая поверхность дециметровой толстой массы измельченного комбикорма.

Энергия поглощенного УФ-света, кДж	0	0,1	1,0	2,0
Число кишечных палочек в 1 гр. комбикорма	3400	3350	2200	2000
Число грибов <i>Aspergillus</i> в 1 гр. комбикорма	680	630	550	500

Таблица 3

Зависимость числа кишечных палочек и грибов *Aspergillus* от экспозиции УФ света, облучающая поверхность тонкого слоя измельченного комбикорма

Энергия поглощенного УФ-света, кДж	0	0.1	1.0	2.0
Число кишечных палочек в 1 гр. комбикорма	3400	2500	600	0
Число грибов <i>Aspergillus</i> в 1 гр. комбикорма	680	440	80	2-5

Таблица 4

Зависимость числа кишечных палочек и грибов *Aspergillus* от дозы ионизирующего излучения ^{60}Co , поглощенная в дециметровой толстой массе измельченного и гранулированного комбикорма

Поглощенная доза ионизирующего излучения ^{60}Co , кГр	0	1	5	10	25
Число кишечных палочек в 1 гр. комбикорма	3400	40	0	0	0
Число грибов <i>Aspergillus</i> в 1 гр. комбикорма	680	22-60	1-3	0*	0

Примечание: После облучения дозой 10кГр в 9 образцах из десяти не были обнаружены грибки, в 1-м образце были обнаружены 2 слабо вирулентные грибки. После облучения дозой 1кГр в 5 образцах из десяти были обнаружены 30-60 не вирулентные грибки, в 5-и образцах их количество составляло 22-35.

Поглощенная экспозиция УФ света равная 2 кДж, стерилизуя зараженные кишечными палочками и грибами *Aspergillus* тонкие слои комбикорма, обеспечивает их дальнейшее двухмесячное хранение без потерь. При облучении относительно толстой массы растительных продуктов наблюдается малая эффективность дезинфекции УФ облучением.

Оценкой полноты стерилизации было определено минимальное значение поглощенной дозы (1кГр при дезинфекции и стерилизации продуктов, инфицированные бактериями, 10кГр при дезинфекции и стерилизации продуктов, инфицированные микроскопическими грибами), которое обеспечивает снижение потери и увеличение срока хранения комбикормов.

В пятой главе данной работы изложены результаты проведенной фотолитической детоксикации загрязненных микотоксинами растительных продуктов, изучены кинетические

закономерности процесса превращения микотоксинов в бескислородных и кислородсодержащих водных растворах.

На рис.6 показаны кинетические кривые превращения микотоксинов во влажных и сухих пшеничных зернах, а также кинетика превращения микотоксинов в водных растворах.

Большая подвижность молекул в водном растворе ускоряет протекание процесса, однако, не обеспечивает протекание фотохимического процесса превращения микотоксинов, с участием кислорода в разветвленно-цепном режиме, из-за эндотермичности соответствующих элементарных реакций. Определение влажности во время химического контроля проводится методом сушки пищевых продуктов до стабильного веса в сушильном шкафу при температуре 105°C. В процессе сушки термогравиметрическим методом, частым взвешиванием на электронных весах, определяется область с постоянной скоростью высушивания (свободная влага) и область с резко пониженной скоростью высушивания (связанная влага).

Исходя из полученных результатов видно, что скорость деструкции микотоксинов в водных растворах в среднем в 2 раза выше, чем в сухих зернах пшеницы. Скорость деструкции микотоксинов во влажных зернах пшеницы имеют промежуточные значения между этими двумя значениями. Скорость деструкции микотоксинов растет в среднем в 2-3 раза при барботировании водных растворов микотоксинов.

Для оценки доминирующего направления процесса был проведен сравнительный анализ не только констант скоростей, а также и скоростей всех основных элементарных реакций изучаемого фотолитического процесса.

Скорости реакций (5), (15b) и (15c), образующие новые органические соединения, имеют сравнимые значения и намного превышают скорости других продукт образующих реакций. Следовательно, основными каналами фотохимического превращения микотоксинов является образование их гидроксизамещенных производных, органических перекисей и взаимная димеризация макрорадикалов, в основном через кислородные мостики. AgH или AgOH – молекулы микотоксина, RH органические соединения.

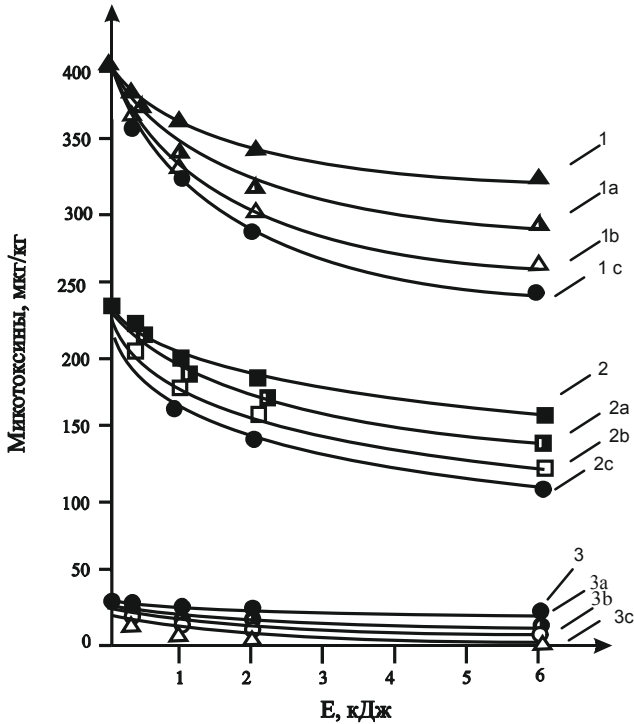
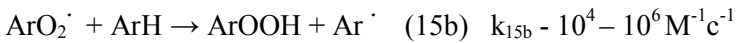
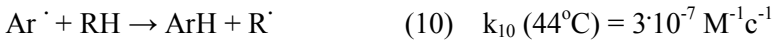


Рис.6 Зависимость концентрации микотоксинов от энергии УФ света, поглощенной сухой и влажной зернами, а также водными растворами микотоксинов.

- 1. – концентрация зеараленона в сухих зернах пшеницы, мкг/кг;
- 1а – концентрация зеараленона во влажных зернах пшеницы (20%), мкг/кг;
- 1б – концентрация зеараленона в водном растворе, мкг/кг;
- 1с – барботируемый воздухом (расход 600 мл/мин.) водный раствор зеараленона;
- 2 – концентрация охратоксина в сухих зернах пшеницы, мкг/кг;
- 2а – концентрация охратоксина во влажных зернах пшеницы (20%), мкг/кг;
- 2б – концентрация охратоксина в водном растворе, мкг/кг;
- 2с – барботируемый воздухом (расход 600 мл/мин.) водный раствор охратоксина;
- 3 – концентрация афлатоксина в сухих зернах пшеницы, мкг/кг;
- 3а – концентрация афлатоксина во влажных зернах пшеницы (20%), мкг/кг;
- 3б – концентрация афлатоксина в водном растворе, мкг/кг;
- 3с – барботируемый воздухом водный раствор афлатоксина.



Скорость взаимной рекомбинации радикалов микотоксинов во влаге растительных продуктов по реакции (9) ниже, чем их димеризации через кислородные мостики (15b, 15c).

В шестой главе рассмотрен процесс радиолитической детоксикации загрязненных микотоксинами растительных продуктов, предложен механизм радиолитического процесса превращения микотоксинов в кислородсодержащих водных растворах.

В таблице 5 показаны зависимость степеней разложения природных токсинов в загрязненных растительных продуктах от величины поглощенной дозы ионизирующего излучения.

Сравнивая кинетику гибели микроорганизмов под действием ионизирующего излучения (см. табл.3) с кинетикой деструкции природных токсинов под действием γ -излучения ^{60}Co (см. табл.5) выяснили, что скорость деструкции микотоксинов гораздо ниже, чем скорость гибели микроорганизмов, а полнота стерилизации и детоксикации достигается, только при облучении исследуемых продуктов дозами до 10кГр ионизирующего излучения ^{60}Co . Значения радиационно-химических выходов деструкции микотоксинов слишком низкие и варьируются в интервале $(5 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-5})/100$ эВ, в зависимости от концентрации микотоксинов в продуктах. Этот низкий показатель радиационно-химического выхода и большая устойчивость токсинов к действию внешних инициаторов объясняется тем, что эти соединения являются стабильными химическими соединениями.

Таблица 5

Радиолитическое разложение природных токсинов в зернах и плодах, в сушеных и кислых фруктах и в водных растворах

Поглощенная энергия ионизирующего излучения ⁶⁰ Co, кГр	0	1	2,5	10	25
Охратоксин в пшенице, мг/кг	0,23	0,13	0,09	0,02	0
Охратоксин в водном растворе, мг/кг	0,23	0,10	0,05	0	0
Зеараленон в пшенице, мг/кг	0,40	0,32	0,20	0,05	0
Зеараленон в водном растворе, мг/кг	0,40	0,30	0,17	0	0
Охратоксин в гречке, мкг/кг	22,0	11,0	4,6	0	0
Охратоксин в водном растворе, мкг/кг	22,0	10,2	3,5	0	0
Зеараленон в рисе, мкг/кг	15	10	6	2	0
Зеараленон в водном растворе, мкг/кг	15	7	3	0	0
ДОН-токсин в сое, мг/кг	0,20	0,11	0,07	0,02	0
ДОН-токсин в водном растворе, мг/кг	0,20	0,10	0,04	0	0
Афлатоксин в орехах, мкг/кг	15,0	9,0	6,0	2,5	0
Афлатоксин в водном растворе, мкг/кг	15,0	8,0	4,7	0	0
Зеараленон в орехах, мкг/кг	45	25	12	3	0
Зеараленон в водном растворе, мкг/кг	45	22	9	0	0
Охратоксин в сушеных фруктах, мкг/кг	5,0	2,0	0,8	0	0
Охратоксин в водном растворе, мкг/кг	5,0	1,7	0,5	0	0
Патулин в кислой яблоке, мкг/кг	20	13	8	2,9	0
Патулин в водном растворе, мкг/кг	20	10	5	1,2	0

Несмотря на сравнительно низкие значения радиационно-химического выхода, поглощенная доза 10кГр приводит к уменьшению концентрации микотоксинов до значений ниже ПДК.

Поглощенные дозы 10кГр и ниже не приводят к каким-либо отрицательным изменениям в исследуемых продуктах, в их органолептических и физико-химических свойствах. Органолептические и потребительские свойства продуктов, загрязненных природными токсинами, после «радиолитической детоксикации» не ухудшаются.

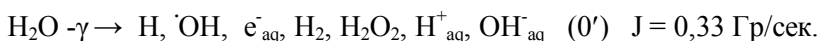
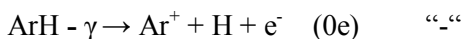
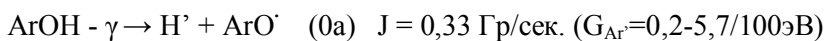
Установлены, что по мере увеличения влажности облучаемых загрязненных растительных продуктов, а также при присутствии кислорода в водных растворах, скорость радиолитической деструкции существенно увеличивается.

Процесс радиолиза водных растворов микотоксинов является более сложным и многоступенчатым процессом. При радиолизе этих растворов, помимо образования ион, электронных пар и разрыва связей Н-Н, R-R природных микотоксинов, молекулы воды также

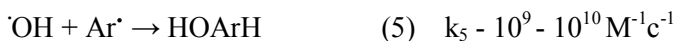
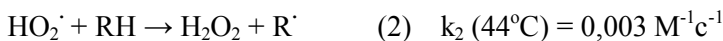
разлагаются на электронно-ионные пары, на атомы водорода, кислорода, гидроксильные группы, а также протекают реакции этих частиц с растворенным кислородом.

Предложены описывающие экспериментальные результаты механизмы фотолитического и радиолитического превращений природных токсинов.

С учетом значения скоростей и констант скоростей элементарных реакций и кинетических закономерностей реакций, протекающих между макрорадикалами микотоксинов, а также реакций атомов водорода с молекулами микотоксинов, их радиолиз можно представить системой нижеуказанных элементарных стадий (ArH или ArOH – микотоксины, RH – макромолекулы органической матрицы растительных продуктов, J – мощность поглощенной в облучаемых объектах дозы - 0,33 Гр/сек.):



($G_{\text{e}^-_{\text{aq}}} = 2,8 \div 2,9 \rightarrow 10^{-7} \text{ М/сек}$; $G_{\text{H}} = 0,6 \rightarrow 2 \cdot 10^{-8} \text{ М/сек}$; $G_{\text{OH}^\bullet} = 2,8 \rightarrow 10^{-7} \text{ М/сек}$; $G_{\text{H}_2} = 0,45 \rightarrow 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ М/сек}$; $G_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,75 \rightarrow 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ М/сек}$; $G_{\text{H}^+_{\text{aq}}} = 3,3 \rightarrow 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ М/сек}$; $G_{\text{OH}^-_{\text{aq}}} = 0,5 \div 0,6 \rightarrow 2 \cdot 10^{-8} \text{ М/сек}$; $G_{\text{H}_2\text{O}} = 4,3-4,4 \text{ молек/100эВ} \rightarrow 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ М/сек}$).



- $$\text{HO}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \quad (6) \quad k_6 - 10^2 - 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$\text{HO}_2\cdot + \text{ArH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ar}\cdot \quad (7) \quad k_7 - 10^{0,15} - 10^{2,2} \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$\text{Ar}\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{ArOOH} (\text{ArH} + \text{O}_2) \quad (8) \quad k_8 - 10^8 - 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$\text{Ar}\cdot + \text{Ar}\cdot \rightarrow \text{продукты} \quad (9) \quad 2k_9 - 10^2 - 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$\text{Ar}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{ArH} + \text{R}\cdot \quad (10) \quad k_{10} (44^\circ\text{C}) = 3 \cdot 10^{-7} \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$\text{ArOOAr} \rightarrow 2\text{ArO}\cdot \quad (11) \quad k_{11} - 10^{-5} \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$\text{ArO}\cdot \rightarrow \text{Ar}=\text{O} + \text{H}\cdot \quad (12) \quad k_{-12} - 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$\text{ArH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Ar}\cdot + \text{HO}\cdot + \text{H}_2\text{O} \quad (13) \quad k_{13} - 0,49 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$\text{ArH} (\text{ArOH}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ar}\cdot + \text{HO}_2\cdot \quad (14) \quad k_{14} - 5,55 \cdot 10^{-10} \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$\text{Ar}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{ArO}_2\cdot (\text{Ar} + \text{HO}_2\cdot) \quad (15a) \quad k_{15a} - 10^7 - 10^8 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$\text{ArO}_2\cdot + \text{ArH} \rightarrow \text{ArOOH} + \text{Ar}\cdot \quad (15b) \quad k_{15b} - 10^4 - 10^6 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$\text{Ar}\cdot + \text{ArO}_2\cdot \rightarrow \text{продукты} \quad (15c) \quad k_{15c} - 10^8 - 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$\text{ArO}_2\cdot + \text{ArO}_2\cdot \rightarrow \text{продукты} \quad (15e) \quad k_{15e} - 10^2 - 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$2\text{Ar}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{ArOOAr} \quad (15j) \quad k_{15j} - 5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$\text{ArO}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{ArOOH} + \text{O}_2 \quad (15f) \quad k_{15f} - 10^8 - 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$\text{Ar}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{ArH} + \text{HO}_2\cdot \quad (16) \quad k_{16} - 10^{-2} - 10^1 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$\text{Ar}\cdot + \text{ArH} \rightarrow \text{продукты} \quad (17) \quad k_{17} - 10^{-5} - 10^3 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$\text{Ar}\cdot + \text{H}\cdot\text{ArH} \rightarrow \text{продукты} \quad (17a) \quad k_{17a} - 10^5 - 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$\text{H} + \text{ArH} \leftrightarrow \text{H}\cdot\text{ArH} (\text{Ar}\cdot + \text{H}_2) \quad (18) \quad k_{18} - 10^8 - 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$

- $$\text{H} + \text{Ar} \cdot \leftrightarrow \text{ArH} \quad (18') \quad \frac{k_{18}}{k_{18'}} \gg k_{18} \quad k_{18'} = 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}^{\cdot} + \text{H}_2 \quad (19) \quad k_{19} = 10 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$\text{H} + \text{HO}_2^{\cdot} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \quad (20) \quad k_{20} = 2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^{\cdot} + \text{H}_2 \quad (21) \quad k_{21} = 5,8 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$\cdot\text{OH} + \text{HO}_2^{\cdot} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \quad (22) \quad k_{22} = 1,0 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 \quad (23) \quad 2k_{23} = 2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} \quad (24) \quad k_{24} = 2,2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \quad (25) \quad 2k_{25} = 1,06 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^{\cdot} \quad (26) \quad k_{26} = 4,5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$\cdot\text{OH} + \text{RH} \rightarrow \text{R}^{\cdot} + \text{H}_2\text{O} \quad (27) \quad k_{34} \approx 10^8 \div 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{ArH} \rightarrow \text{продукты} \quad (28) \quad k_{28} = (1,7 \div 5,0) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{продукты} \quad (29) \quad k_{29} = 16 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \quad (30) \quad k_{30} = 1,3 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\cdot -} \quad (31) \quad k_{31} = (1,5 \div 2,16) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$\text{H}^+_{\text{aq}} + \text{e}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O} \quad (32) \quad k_{32} = 2,4 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$\text{H}^+_{\text{aq}} + \text{OH}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{H}_2\text{O} \quad (33) \quad k_{33} = 1,4 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$\text{H}^+_{\text{aq}} + \text{O}_2^{\cdot -} \rightarrow \text{HO}_2^{\cdot} \quad (34) \quad k_{34} = 5,1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$
- $$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{e}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-_{\text{aq}} \quad (35) \quad 2k_{35} = 1,12 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$



Разложение микотоксинов при радиоллизе сухих зерен предопределяется реакциями соединения и диспропорционирования (9), (17а), (17) и (18). Согласно литературным данным основными каналами протекания реакций (9) и (17а) являются реакции диспропорционирования, т.е. распад молекул микотоксинов, являющихся в основном полициклическими ненасыщенными органическими соединениями.

Из механизма радиоллиза водных растворов микотоксинов ясно видно, что сравнительно высокие скорости деструкции токсинов определяются реакциями атомов и радикалов, а также электронов и ионов, образованные при радиолитическом разложении молекул микотоксинов и воды, а также в основном их реакциями с растворенным кислородом. Поэтому радиоллиз водных растворов микотоксинов характеризуется более высокой скоростью и высоким радиационно-химическим выходом по сравнению с их радиолитической деструкцией в сухих зернах.

В растительных продуктах, зернах и фруктах, содержащих водные кластеры и определенное количество влаги, процесс радиолитического разложения микотоксинов регулируется не только реакциями соединения и диспропорционирования (9), (17а), (17) и (18), а также в определенной мере и другими реакциями вышеуказанного механизма.

При всех экспериментах радиационно-химические выходы разложения природных токсинов в водных растворах в 2-3,4 раза, в

барботируемых воздухом (600 мл/мин) водных растворах природных токсинов в 3,8-5,6 раза (в зависимости от концентрации и вида природного токсина) выше, чем значения радиационно-химического выхода разложения микотоксинов в полностью высушенных растительных продуктах. Скорости разложения природных токсинов в облучаемых водных растворах в 2,2-2,6 раз растут при барботировании этих растворов воздухом (600 мл/мин). Полученные результаты свидетельствуют о цепном характере радиолитического разложения природных токсинов в их насыщенных воздухом водных растворах.

Большие степени превращения облученных ионизирующими лучами природных токсинов, цепной характер процесса разложения природных токсинов как в насыщенных воздухом водных растворах, так и во всем объеме загрязненных природными токсинами влажных растительных продуктов, делают процесс радиолитической детоксикации один из самых высокоэффективных способов очистки контаминированных природными токсинами растительных продуктов.

Из-за малой подвижности молекул микотоксинов и абсорбированного в «связанной влаге» молекулярного кислорода, в растительных продуктах, общая скорость радиолитического процесса детоксикации частично снижается («затормаживается»). Но, макромолекулы органической матрицы растительного продукта при этом активно включаются в цепной процесс протекания реакции посредством реакций (2), (10) и (27), которые характеризуются большими скоростями и в конечном счете гидроксизамещенные и перекисные радикалы микотоксинов (в том числе и продукты диспропорционирования) в присутствии влажных растительных продуктов присоединяются, не только к другим гидроксизамещенным радикалам микотоксинов, а в основном к макрорадикалам органической матрицы растительного продукта.

Этот важный эффект может быть учтен и при радиолитической очистке воды, загрязненной органическими ксенобиотиками, а также фенолом.

Проведенные комплексные физико-химические анализы показывают отсутствие каких-либо изменений и ухудшений в органолептических, физико-химических, микробиологических и потребительских свойствах облученных дозой 10кГр растительных продуктов.

Продукты радиолитического превращения микотоксинов, в отличие от самих молекул микотоксинов, не проявляют характерные для природных токсинов физико-химические свойства. Следовательно, продукты радиолитического превращения микотоксинов не отравляют организм и не создают перегрузок для природного естественного механизма деактивации.

В сравнении со всеми известными традиционными методами детоксикации, радиолитический способ деструкции природных токсинов является самым эффективным способом детоксикации загрязненных микотоксинами растительных продуктов.

В седмой главе анализированы способы определения режимов (областей) протекания и характерные критерии цепных процессов, протекающих в разных системах, содержащие антропогенные ксенобиотики. Вкратце изложены изученные на современном этапе цепные радиационно-химические процессы протекающие в газовых, жидких, аморфных и твердых фазах. Изучены фотолитический и радиолитический процессы детоксикации загрязненных ксенобиотиками (2,3,7,8-тетрахлордибензо-р-диоксин /ТХДД/, 3,4-бензпирен) пищевых, растительных продуктов, кинетические закономерности превращения ксенобиотиков при облучении их водных растворов УФ светом и ионизирующим излучением.

При УФ облучении существенное уменьшение концентрации ТХДД как в водном растворе, так и в комбикормах фактически не наблюдаются.

Радиационно-химический выход «радиолитической детоксикации» ТХДД в изученных системах очень низок ($1 \cdot 10^{-5}$ молекула/100 эВ). При облучении дозой 10кГр ионизирующих лучей ^{60}Co наблюдается уменьшение концентрации ТХДД как в водном растворе, так и в комбикорме, фактически до нуля.

В таблице 6 приведены кинетика радиолитического превращения ТХДД и 3,4-бензпирена в загрязненных образцах комбикормов, копченой рыбе и в водных растворах.

Радиационно-химический выход разложения бенз(а)пирена в изученных системах составляют $1-1,6 \cdot 10^{-4}$ молек/100эВ.

Поглощенная доза ионизирующего излучения, равная 10-25кГр, приводит к уменьшению концентраций бенз(а)пирена до значений ниже их ПДК, т.е. радиолитическое разложение микроколичеств токсичных примесей является эффективным методом.

Таблица 6

Радиолитическое разложение ксенобиотиков в продуктах и кислородсодержащих водных растворах.

Поглощенная энергия ионизирующего излучения ^{60}Co , кГр	0	1	2,5	10	25
Диоксины в комбикормах, мкг/кг	0,20	0,15	0,06	0	0
Диоксины в водном растворе, мкг/кг	0,20	0,13	0,03	0	0
Бенз(а)пирен в копченой рыбе, мкг/кг	8,0	6,4	4,8	1,2	0
Бенз(а)пирен в водном растворе, мкг/кг	8,0	6,2	4,4	1,0	0

В водном растворе ксенобиотиков наряду с образованием димеров происходит и рекомбинация гидроксизамещенных макрорадикалов ксенобиотиков с макрорадикалами органической матрицы влажных растительных продуктов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ РАБОТЫ:

1. Изучены кинетические закономерности фотолитических и радиолитических процессов, протекающие в бескислородных и кислородсодержащих водных растворах ксенобиотиков (фенол, 3,4-бензпирен, 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-*p*-диоксин) и природных токсинов. Установлены цепные режимы реакций (образование белых тонких пленок фенольных олигомеров, продуктов окисления и димерных соединений природных токсинов и органических ксенобиотиков) этих смесей в кислородсодержащей среде. Эти результаты составляют научную основу высокоэффективных процессов детоксикации ксенобиотиков и природных токсинов.

2. Установлено, что дозой 0,5кГр ионизирующего излучения, обеспечивается полная дезинфекция (полностью уничтожаются все бактерии) во всех инфицированных атипичными кишечными палочками образцах растительных продуктов, облучение УФ светом только частично уменьшает число бактерий. Поглощенная доза ионизирующего излучения, равная 10кГр обеспечивает полную дезинфекцию и стерилизацию образцов растительных продуктов, инфицированных кишечными палочками *Es* и микроскопическими грибами. Дезинфекция и стерилизация инфицированных

микроскопическими грибами комбикормов, различных растительных продуктов дозой, равная 10кГр, обеспечивает их длительное хранение (более 6-ти месяцев) и не вызывает отрицательных изменений в их органолептических, физико-химических и потребительских свойствах.

3. Установлено, что при γ -облучение кислородсодержащих водных растворов токсинов и загрязненных токсинами влажных растительных продуктов длина цепи процесса разложения токсинов достигает значений 3-6, обусловленные реакциями продолжения цепи. Эти реакции направлены на образование радикалов микотоксина, продуктов их рекомбинации, их перекисей и гидроксизамещенных производных. Образованные радикалы микотоксинов вступают также в реакцию рекомбинации с макрорадикалами органической матрицы растительных продуктов. Скорость радиолитической и фотолитической деструкции микотоксинов намного ниже скорости гибели микроорганизмов (дезинфекция). Доза, равная 10кГр, приводит к уменьшению выявленных микро количеств микотоксинов до значений ниже их предельно допустимых концентраций в растительных продуктах.

4. Впервые установлено, что γ -облучение кислородсодержащих водных растворов ксенобиотиков и загрязненных органическими ксенобиотиками растительных продуктов обеспечивает детоксикацию этих систем. Скорость процесса радиолитического разложения органических ксенобиотиков растет по мере увеличения степени влажности облучаемых продуктов. Радиолитическая детоксикация является единственным процессом очистки растительных продуктов и животноводческих кормов, загрязненных органическими ксенобиотиками (3,4-бензпирен, 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*p*-диоксин).

5. Определены области преимущественно радиационного инициирования цепных процессов превращения микропримесей, что позволяет провести соответствующих процессов в цепном режиме при оптимальных условиях (виды и форма радиационно-химической установки, мощности дозы ионизирующего излучения, концентрации и составы микропримесей).

6. Проведенные систематические исследования позволили развивать научное направление разработки высокоэффективных цепных процессов разложения ксенобиотиков и природных токсинов в водных растворах и растительных продуктах, стерилизации и детоксикации инфицированных бактериями и микроскопическими

грибками и загрязненными природными токсинами растительных продуктов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ПРЕДСТАВЛЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

1. Мамедов Х.Ф. и др. Способ очистки метана от сероводорода. Авторское свидетельство об изобретении СССР, №1632475, 08.11.1990
2. Курбанов М.А, Мамедов Х.Ф. О роли реакции $\text{CO} + \text{SH} \rightarrow \text{COS} + \text{H}$ в образовании водорода при взаимодействии CO с H_2S . // Кинетика и катализ. М., 1995, т.36, № 4, с. 498-500
3. Курбанов М.А, Мамедов Х.Ф. Кинетика термического превращения карбонилсульфида. // Кинетика и катализ. М., 1995, т. 36, № 5, с. 651-652
4. Kurbanov M.A, Mammadov Kh.F. Kinetics of H_2S destruction in the radiolysis of $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S}$ gas mixtures // J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters. 1991. V.149, №2, pp. 291-294
5. Mammadov Kh.F., Kurbanov M.A., Shafiyev Sh.M. UV-treatment of water solutions of phenol. // The Fourth Eurasian Conference on Nuclear Science and its Application, Azerbaijan, Baku, 2006, pp. 164-165
6. Mammadov Kh.F., Kurbanov M.A., Iskenderova Z.I. et al. γ -radiation of water solutions of phenol. // The Fourth Eurasian Conference on Nuclear Science and its Application, Azerbaijan, Baku, 2006, pp. 193-194
7. Мамедов Х.Ф., Абдуллаев Э.Т., Курбанов М.А. и др. УФ-фотолиз водных растворов фенола. //Химические проблемы, Баку, 2007, № 3, с. 428-435
8. Məmmədov X.F. Partlayış-texniki tədqiqatların nəzəri və təcrübi problemləri. Bakı, Xüsusi Dövlət Mühafizə Xidmətinin Mətbəəsi: Metodiki vəsait, 2009, 124 s.
9. Məmmədov X.F. Təbii politsiklik zəhərli birləşmələrlə çirklənmiş yağlı bitki meyvələrinin fotolitik və radiolitik detoksikasiyası // Kimya Problemləri, 2011, №1, s. 51-59
10. Məmmədov X.F. Fenol məhlullarının fotolizi və radiolizi. //Azərbaycan Kimya Jurnalı. 2011. № 1, s. 196-206

11. Mamedov Kh.F. Radiolytic destruction of natural toxins. / International Conference to the 150th anniversary of V.I. Vernadsky: Applied Physico-Inorganic Chemistry, Program and abstracts, Sevastopol, 2-7 Okt., 2011, p. 240
12. Мамедов Х.Ф. Фотолитическая и радиолитическая детоксикация и стерилизация сушеных фруктов, зараженных микроорганизмами и их токсинами. / Тезисы докладов научной конференции посвященной 85-летию юбилею академику Т.Н. Шахтахтинскому: Баку, 27-28 окт., 2011, с. 213-214
13. Мамедов Х.Ф. Радиолитическое разложение бенз(а)пирена в водно-спиртовых растворах и в загрязненных продуктах. / Материалы II Международной Научно-практической конференции, Теоретические и практические аспекты развития современной науки: М, 2011, с. 65-69
14. Мамедов Х.Ф. Фотолитическая и радиолитическая деструкция природных токсинов. // Высокие Технологии, Экономика, Промышленность: Сборник статей 12-ой Международной Научно-практической Конференции (Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности и экономике). / Под редакцией А.П. Кудинова, Санкт-Петербург, 2011, т.2 (2), с. 157-163
15. Məmmədov X.F. Təbii pəlitsiklik mikotoksinlərin fotolitik və radiolitik destruksiyası. // Kimya Problemləri, 2011, № 2, s.242-249
16. Qəribov A.A., Məmmədov X.F. Atipik E_c bakteriyalarına yoluxmuş tərəvəzlərin fotolitik və radiolitik sterilizasiyası və dioksinlə çirklənmiş qarışıq mal yeminin detoksikasiyası. // Kimya Problemləri, 2011, № 3, s. 405-410
17. Мамедов Х.Ф. Фотолитическая и радиолитическая детоксикация и стерилизация комбикормов, зараженные кишечными палочками и грибами *Aspergillus*. // Ученые Записки Таврического Национального Университета им. В.А. Вернадского: Серия Биология, Химия. Симферополь, 2011, т.24 (63), № 3, с. 138-142
18. Məmmədov X.F. İonlaşdırıcı radiasiya ilə sterilizasiyanın qarışıq mal yemlərinin itkisiz saxlanması rolunu. // Kimya Problemləri, 2011, № 4, s. 570-574

19. Məmmədov X.F. Mikotoksinlərlə çirklənmiş bitki mənşəli yemlərin, taxılın və meyvələrin fotolitik və radiolitik detoksikasiyası. // Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyi. Azərbaycan Texniki Universiteti. Elmi Əsərlər, fundamental elmlər. 2011, cild 10 (40), № 4, s. 177-182
20. Məmmədov X.F., Qəribov A.A. UB-işıqla və ionlaşdırıcı radiasiya ilə sterilizasiyanın yağlı bitki meyvələrinin itkisiz saxlanması rolunu. // Kimya Problemləri, 2012, № 1, s. 21-29
21. Məmmədov X.F. Qapalı su mənbələrinin xlorlanmış sularında nitritlərin yaranma kinetikasi. // Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyi. Azərbaycan Texniki Universiteti. Elmi Əsərlər, fundamental elmlər. 2012, cild 9 (41), № 1, s. 163-165
22. Mamedov Kh.F. Radiolytic destruction of mycotoxins in water solutions, cereals and fruit. / International Conference on European Science and Technology, Wiesbaden, Germany. 31 Jan. 2012, v. 1, pp. 76-79
23. Мамедов Х.Ф. Радиолитическое разложение ниваленола в семенах тыквы. // Ученые Записки Таврического Национального Университета им. В.А. Вернадского: Серия Биология, Химия. Симферополь, 2012, т. 25 (64), № 1, с. 289-294
24. Мамедов Х.Ф. Влияние влажности зерен на фотолитическое и радиолитическое разложение Афлатоксинов в пшенице. // Высокие технологии, экономика, промышленность: Сборник статей 13-ой Международной Научно-практической конференции (Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности и экономике). / Под редакцией А.П. Кудинова, Санкт-Петербург, 2012, т.1, с. 233-238
25. Мамедов Х.Ф. Радиолитическое разложение зеараленона в пшенице. // Иммунопатология, Аллергология, Инфектология. М., 2012, №1, с. 74-77
26. Mamedov Kh.F. Radiolytic destruction of ochratoxin in damp barley grains. // Ученые Записки Таврического Национального Университета им. В.А. Вернадского: Серия Биология, Химия. Симферополь, 2012, т. 25 (64), № 2, с. 233-236
27. Мамедов Х.Ф. Механизм образования нитритов в хлорированных водах бассейнов. // Высокие технологии,

- экономика, промышленность: Сборник статей 14-ой Международной Научно-практической конференции (Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности и экономике). / Под редакцией А.П. Кудинова, Санкт-Петербург, 2012, т.2, с. 272-277
28. Мамедов Х.Ф. Радиолитическое разложение охратоксина в кукурузных зернах. // Естественные и Технические Науки. М., 2012, № 2 (58), с. 76-79
 29. Mamedov Kh.F. Radiolytic destruction of aflatoxin in damp mixed fodders. / 12th Wold Congress on Environmental Health: Vilnius, Lithuania, 22-27 May, 2012. International Proceedings Division: MEDIMOND, 2012, pp. 23-25
 30. Qəribov A.A., Məmmədov X.F. Təbii politsiklik toksinlərin sulu məhlullarında fotolitik proseslər. // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Məruzələri, Bakı: Elm, 2012, cild 68, № 3, s. 64-69
 31. Мамедов Х.Ф. Влияние влажности гранулированных комбикормов на эффективность радиолитического разложения микотоксинов. // Журнал Научных Публикаций. Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. М., 2012, № 03 (38), с. 16-18
 32. Мамедов Х.Ф. Механизмы фотолитического разложения микотоксинов во влажных и сухих зернах пшеницы. // Естественные и Технические Науки. М., 2012, № 3 (59), с. 65-70
 33. Məmmədov X.F. Mikotoksinlərin sulu məhlullarında radiolitik proseslər. // Azərbaycan Kimya Jurnalı, 2012, № 4, s. 75-84
 34. Мамедов Х.Ф. Механизмы радиолитического разложения микотоксинов в водных растворах, комбикормах и зернах. // Естественные и Технические Науки. М., 2012, № 5 (61), с. 93-102
 35. Мамедов Х.Ф. Влияние влажности зерна пшеницы на фотолитическое и радиолитическое разложение афлатоксинов. // АгроXXI. Агрорус, М, 2012, №10-12, с.20-21
 36. Мамедов Х.Ф. Радиолитические процессы во влажных зернах кукурузы, пшеницы и ячменя. // Ученые Записки Таврического

- Национального Университета им. В.А. Вернадского: Серия Биология, Химия. М., 2013, т. 26 (65), № 2, с. 226-238
37. Мамедов Х.Ф. Эффективные процессы разложения ксенобиотиков и природных токсинов. Радиолитическое и фотолитическое разложение ксенобиотиков и микотоксинов (монография). LAP LAMBERT Academic Publishing, Heinrich-Bockig Str.6-8, Saarbrücken, Германия, 2014, 419 с.
 38. Мамедов Х.Ф. Радиолитическое и фотолитическое разложение водных растворов фенола. // European Researcher, Германия, 2014, т. 78, № 7-1, с. 1216-1236
 39. Мамедов Х.Ф. Фотолитические превращения в бескислородных кислородсодержащих водных растворах фенола //Химические Проблемы, 2014, №4, с.403-412
 40. Məmmədov X.F. Fenolun və təbii toksinlərin sulu məhlullarında radiolitik zəncirvari çevrilmə proseslərini davam etdirən elementar reaksiyaların rolu // Azərbaycan Kimya Jurnalı. 2015. № 1, с.97-103
 41. Mammadov Kh.F. Dezinfection by ionizing radiation of the vegetable products infected with microscopic fungi / 7th Euroasian Conference “Nuclear Science and its application”, Baku, 21-24.10. 2014, pp. 395-396
 42. Мамедов Х.Ф. Направления формирования и развития теории цепных реакций. Описание выявленных новых цепных реакций, протекающих в газообразной, жидкой, аморфной и твердой фазах. Austrian Journal of Technical and Natural Sciences, Vienna, Austria, 2014, N:11-12, с.125-134
 43. Mamedov Kh.F. Radiolytic transformation of zearalenone in grains of cereals and water solutions // Italian Academic and Scientific J. “Italian Sci. Rev.”, 2014, N: 12 (21), pp. 106-11.
 44. Мамедов Х.Ф. Радиолитическое превращение природных токсинов в загрязненных растительных продуктах и водных растворах. Sci. J. “ScienceRise”, Харьков, 2014, N: 4/2(4). pp. 116-121.
 45. Mamedov Kh.F. Radiolytic decomposition of ochratoxin in water solution and in damp wheat grains // Peak J. Food Tech., 2014, V. 2 (3), pp. 28-32.
 46. Мамедов Х.Ф. Радиолитическое и фотолитическое разложение бескислородных и кислородсодержащих водных растворов фенола. // Естественные и Технические Науки. М., 2014, № 6, с. 28-37

47. Мамедов Х.Ф., Курбанов М.А, Мустафаев И.И и др. Радиолитическое разложение 3,4-бензпирена в разбавленных водных растворах // Химия высоких энергий, М., 2015, т.49, № 5, с. 354-355
48. Мамедов Х.Ф. Алиев А.Г., Мамедова Н.А., Бадалова А.Р. Радиолитическое разложение ТХДД в водных растворах и во влажных растительных продуктах // Вопросы Атомной Науки и Техники, М., 2015, № 2 (96), с. 48-51
49. Мамедов Х.Ф., Алиев А.Г., Мамедова Н.А., Бадалова А.Р. Радиолитическое разложение 2,3,7,8-тетрахлордибензопарадиоксина в водных растворах // Журнал Физической Хими, М, 2015, т.89, № 9, с. 1499-1502
- 49а. Mamedov Kh/F., Aliev A.G., Mamedova N.A., Badalova A.R. Radiolysis of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in aqueous solutions. Russian Journal of Physical chemistry A, М., 2015, v.89, No9, pp. 1707-1709

MƏMMƏDOV XAQANI FƏRZULLA OĞLU

“Ksenobiotiklərin və təbii toksinlərin radiolitik və fotolitik çevrilmələri”

X Ü L A S Ə

Dissertasiya işi ksenobiotiklərin və təbii toksinlərin fotolitik və radiolitik detoksikasiya üsullarının elmi əsaslarının işlənilməsinə həsr olunmuşdur.

Ksenobiotiklərin (fenol, 3,4-benzpiren, 2,3,7,8-tetraxlordibenzo-*p*-dioksin) və təbii toksinlərin oksigenlə zənginləşdirilmiş sulu məhlullarında radiolitik çevrilmələrin zəncirvari rejimlərdə getdikləri təyin edilmişdir. Fenolun oksigenli sulu məhlullarında baş verən fotolitik və radiolitik çevrilmələrin (nazik ağ polimer lövhəciklərin, dimer birləşmələrin və oksidləşmə məhsullarının yaranması) kinetik qanunauyğunluqları, reaksiya məhsullarının yaranma kinetikaları tədqiq edilmiş, bu sistemlərdə fenolun çevrilmə mexanizmləri əsaslandırılmış və alınmış nəticələr ksenobiotiklərlə və təbii toksinlərlə çirklənmiş taxılın, meyvələrin, qarışıq mal yemlərinin fotolitik və ya radiolitik detoksikasiyasının mümkünlüyünün öyrənilməsi və bu proseslərin baş vermə mexanizmlərinin təhlili üçün istifadə edilmişdir.

Oksigenli sulu məhlullarda ksenobiotiklərin və təbii toksinlərin radiolitik və fotolitik çevrilmələrinin kinetik qanunauyğunluqları öyrənilmişdir. Bu proseslərin mexanizmləri təhlil edilmişdir. Zəncirvari reaksiyaların getmə şəraitləri, taxılın, meyvələrin, qarışıq mal yemlərinin detoksikasiyasının optimal parametrləri təyin edilmişdir.

Təyin edilmişdir ki, ksenobiotiklərin və mikotoksinlərin fotolitik və radiolitik çevrilmə sürətləri sulu məhlullarda oksigenin konsentrasiyasının və taxılda, meyvələrdə, qarışıq mal yemlərində nəmişliyin (uyğun olaraq məhsulun “azad” suyunda həll olan oksigenin miqdarının) artmasına mütənəşib olaraq artırlar.

Bakteriyalarla və mikroskopik göbələklərlə yoluxmuş taxılın, meyvələrin, qranulaşəkili qarışıq mal yemlərinin fotolitik və radiolitik dezinfeksiyası və sterilizasiyasının optimal parametrləri təyin edilmişdir.

MAMEDOV KHAGANI FARZULLA OGLU**"Radiolytic and photolytic destruction of xenobiotics and natural toxins"****ABSTRACT**

Dissertation work is devoted to the development of scientific bases of photolytic and radiolytic methods of decomposition of xenobiotics and natural toxins.

Established chain reaction regime of xenobiotics (phenol, 3,4-benzpyrene, 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin) and natural toxins in the oxygen-containing aqueous solutions. Kinetic regularities photolytic and radiolytic transformations (formation of thin polymer films, dimeric compounds and oxidation products) of phenol in its oxygen-containing water solutions, formation's kinetics of products of reaction studied, mechanisms of phenol's transformation in these systems proved, the received results were used for definition of possibility of a photolytic and radiolytic detoxification of cereals, fruits and forages polluted by xenobiotics and natural toxins and to elucidate the mechanism of these processes.

The kinetic regularities of radiolytic and photolytic transformation of xenobiotics and natural toxins in their oxygen-containing water solutions are studied. Mechanisms of these processes are described in detail. Conditions of chain reactions, optimum parameters of disinfection, sterilization and a detoxification of cereals, fruits and granulated forages are determined.

The speed of photolytic and radiolytic transformations of xenobiotics and natural toxins increases with increasing of concentration of oxygen in water solutions and humidity in cereals, fruits and forages (amount of the dissolved oxygen in "free" water of a product).

Optimum parameters of photolytic and radiolytic disinfection and detoxification, infected with bacteria and microscopic fungi or polluted by xenobiotics and natural toxins, of cereals, fruits and granulated forages are determined.

Əlyazması hüququnda

XAQANI FƏRZULLA OĞLU MƏMMƏDOV

**KSENİBİOTİKLƏRİN VƏ TƏBİİ TOKSİNLƏRİN RADİOLİTİK
VƏ FOTOLİTİK ÇEVİRİLMƏLƏRİ**

2305.01 – Nüvə kimyası

kimya elmlər doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim olunmuş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

BAKİ – 2015