ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2020, том 54, № 4, с. 322–324

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

УДК 544.54

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЕ ОБЕСЦВЕЧИВАНИЕ ПИЩЕВЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ КРАСИТЕЛЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2020 г. Е. М. Холодкова[a], Д. Н. Иматдинова[a], А. В. Пономарев[a, *]

[a] *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии наук, Москва, 119991 Россия*

**E-mail: ponomarev@ipc.rssi.ru*

Поступила в редакцию 30.10.2019 г.
После доработки 30.10.2019 г.
Принята к публикации 27.12.2019 г.

DOI: 10.31857/S0023119320030079

Промышленное и бытовое применение разнообразных пищевых красителей неуклонно возрастает. Причем наибольшим спросом пользуются более стойкие и яркие пищевые красители. Как следствие, попадая в канализацию, пищевые красители оказывают возрастающее влияние и на цветность сточных вод, и на трудоемкость их обесцвечивания. Большинство пищевых красителей имеют ароматическую природу и их молекулы содержат по нескольку функциональных групп, что предопределяет риск токсического воздействия поглощаемых красителей на живые организмы. Соответственно, возрастает актуальность разработки действенных и безопасных способов обезвреживания и самих красителей и продуктов их химических превращений в сточной воде.

К числу передовых окислительных методов очистки сточных вод относится электронно-лучевая обработка, которая основана на взаимодействии растворенных примесей с продуктами радиолиза воды [1]. По сравнению с родственными методами, ультрафиолетовой обработкой и озонированием, электронно-лучевое окисление более эффективно по отношению к примесям, находящимся во взвешенном состоянии, и его эффект меньше зависит от мутности, жесткости и других показателей обрабатываемой воды. К тому же, с появлением мощных и компактных ускорителей электронов, метод электронно-лучевой обработки сточной воды становится наиболее перспективным для крупнотоннажного применения в масштабах муниципальных водоочистных сооружений [2]. Электронно-лучевая обработка уже была успешно опробована при обесцвечивании различных окрашенных соединений в водных системах [3].

В настоящей работе исследовали радиолитическое обесцвечивание разбавленных водных растворов (0.02 мас. %, что типично для коммунально-бытовых сточных вод) наиболее распространенных окрашенных пищевых добавок: тартразин (E102), кармазин (E122) и бриллиантовый голубой FCF (E133), чьи молекулярные массы составляют 534.4, 502.4 и 792.8 соответственно. Образцы красителей были произведены компанией ООО “Топ Продукт” (Россия). Данные добавки представляют собой синтетические красители, получаемые из каменноугольных смол. Ранее в литературе не сообщалось о стойкости этих пищевых красителей в радиолитических процессах. Добавки E102 и E122 относятся к классу азокрасителей, в молекулах которых содержится одна или несколько азогрупп –N=N–. Этим соединениям свойственна высокая степень химической и фотолитической устойчивости. Добавка E133 – трифенилметановый краситель, в молекуле которого функцию хромофорной группы выполняет хиноидное ядро. Все три вещества обладают канцерогенной и мутагенной активностью и могут вызывать аллергические реакции [4]. Все три соединения хорошо растворяются в воде (12.0–20.0 г/100 мл при 25°C) и придают ей цвет даже при малых концентрациях (0.01–0.02 мас. %).

Для радиолиза использовали электроны с энергией 3 МэВ, генерируемые линейным ускорителем LINS-02-500 (средний ток пучка 330 мкА; длительность импульса 4 мкс; частота следования импульсов 5–250 Гц). Мощность дозы составляла 20 Гр/с. Для дозиметрии использовали сополимер с феназиновым красителем СО ПД(Ф)Р-5/50 (ГСО 7865-2000). Облучение проводили при медленном барботаже воздухом в стандартных стеклянных пробирках. Изменение оптического поглощения растворов измеряли на спектрофотометре Cary-100 UV-Vis (Agilent).

В необлученных растворах, наиболее интенсивные полосы оптического поглощения в видимой области спектра расположены при λ_{max} 425 нм

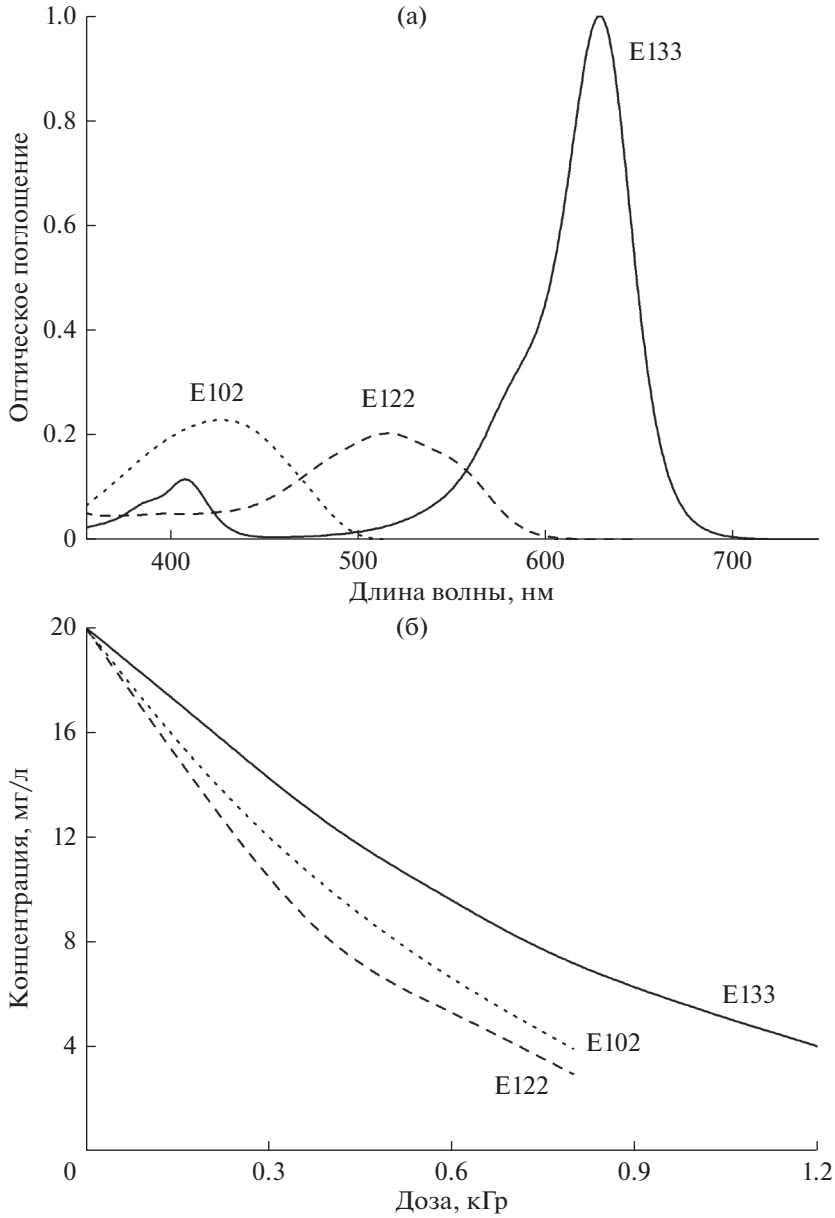

Рис. 1. Спектры (а) и наблюдаемое снижение оптического поглощения с ростом дозы (б) в 0.02 мас. % растворах красителей при λ_{max} 425 (E102), 516 (E122) и 625 нм (E133).

для E102, 516 нм для E122, 625 и 410 нм для E133 (рис. 1а). Наличие таких полос позволяет следить за радиолитической деградации красителей посредством оптической спектрофотометрии. Облучение во всех случаях вызывает снижение наблюдаемого оптического поглощения, однако соотношение интенсивностей характеристических полос для каждого из красителей остается неизменным вплоть до дозы 1.2 кГр.

Радиационно-индуцируемая деградация оптического поглощения в видимой области спектра характеризует, прежде всего, радиолитическое разрушение хромофорных групп в молекулах красителей. Около 60% окраски исчезает линейно с ростом поглощенной дозы (рис. 1б). Выходы обесцвечивания, рассчитанные из наклона начальных линейных участков, составили 0.039 ± 0.003, 0.042 ± 0.003 и 0.025 ± 0.002 мкмоль/Дж (0.38, 0.41 и 0.24 молекула/100 эВ) для E102, E122 и E133 соответственно. Однако более высокие дозы вызывают некоторое снижение отклика красителей на рост дозы (рис. 1б).

Наблюдаемая деградация спектров оптического поглощения в процессе облучения свидетельствует, с одной стороны, о том, что полное обесцвечивание разбавленных растворов красителей

может достигаться при невысоких поглощенных дозах – до 2 кГр. Как правило, использование электронно-лучевой обработки сточных вод экономически оправдано именно при дозах в диапазоне 1–2 кГр. С другой стороны, полученные результаты подтверждают, что выходы обесцвечивания красителей в аэрируемых растворах довольно невысокие. Очевидно, в условиях низкой концентрации красителя, его обесцвечивание обусловлено косвенным действием радиолиза, т.е. реакциями красителя с первичными радиолитическими радикалами. Невысокие выходы обесцвечивания в аэрированных растворах обусловлены тем, что высокореакционные гидратированные электроны и атомы H практически не участвуют в обесцвечивании, поскольку они быстро захватываются кислородом, преобразуясь в менее активные радикалы $^{-}O_2$ и HO_2. Кроме того, высокая мощность дозы, характерная для импульсного облучения ускоренными электронами, способствует гибели первичных радикалов в реакциях взаимной рекомбинации. В этих условиях, обесцвечивание красителей наиболее вероятно происходит в их реакциях с радикалами OH. В случае азокрасителей, радикалы OH разрушают сопряжение, осуществляемое связью –N=N– [5], тогда как в трифениметановых красителях хиноидное ядро преобразуется в бензоидное, в результате отщепления ауксохромофорной группы [6]. Таким образом, изначальные хромофорные группы разрушаются. Ароматические радикалы, образующиеся в результате, обычно исчезают в процессах димеризации и олигомеризации [7], приводящих к образованию ультрадисперсных взвешенных продуктов.

Таким образом, показана возможность эффективного обесцвечивания пищевых красителей тартразина (E102), кармазина (E122) и бриллиантового голубого FCF (E133) в аэрированных водных растворах с помощью электронно-лучевой обработки. Результаты являются дополнительным доводом в пользу целесообразности применения электронных пучков для очистки коммунально-бытовых и производственных сточных вод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Trojanowicz M., Bojanowska-Czajka A., Capodaglio A.G.* // Environ. Sci Pollut Res. 2017. V. 24. №. 25. P. 20187. https://doi.org/10.1007/s11356-017-9836-1
2. *Emami-Meibodi M., Parsaeian M.R., Amraei R., Banaei M., Anvari F., Tahami S.M.R., Vakhshoor B., Mehdizadeh A., Fallah Nejad N., Shirmardi S.P., Mostafavi S.J., Mousavi S.M.J.* // Radiat. Phys. Chem. 2016. V. 125. P. 82. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.03.011
3. *Abdou L.A.W., Hakeim O.A., Mahmoud M.S., El-Naggar A.M.* Chem. Eng. J. 2011. V. 168. №. 2. P. 752. https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.071
4. *Gičević A., Hindija L., Karačić A.* // CMBEBIH 2019. IFMBE Proceedings. V. 73. P. 581. https://doi.org/10.1007/978-3-030-17971-7_88
5. *Wojnárovits L., Takács E.* // Radiat. Phys. Chem. 2013. V. 87. №. 3. P. 82. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2007.05.003
6. *Li Y., Gao Z., Ji Y., Hu X., Sun C., Yang S., Wang L., Wang Q., Fang D.J.* // Hazard. Mater. 2015. V. 285. P. 127. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.041
7. *Пикаев А.К.* // Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей. М.: Наука, 1986. С. 225.