

## ВОЗДЕЙСТВИЕ ИМПУЛЬСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПЛАЗМЫ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ДИАПАЗОНА НА ЖИДКОСТЬ ЧЕРЕЗ КОЖУ КРЫСЫ

© 2017 г. И.М. Пискарев, К.А. Астафьева\*, И.П. Иванова\*\*

Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119234, Москва, Ленинские горы, 1/2

\*Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского,  
603950, Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23

\*\*Нижегородская государственная медицинская академия МЗ РФ,  
603005, Нижний Новгород, пл. Мина и Пожарского, 10/1

E-mail: i.m.piskarev@gmail.com

Поступила в редакцию 01.02.16 г.

После доработки 21.10.16 г.

Исследовано образование активных частиц при действии ультрафиолетового излучения плазмы искрового разряда на воздухе в образцах воды с открытой поверхностью и образцах, покрытых кожей крысы. В составе продуктов, накапливающихся в воде, идентифицированы (в течение первых трех суток) ионы  $\text{NO}_2^-$  и конечный продукт  $\text{NO}_3^-$ . Промежуточные продукты, появляющиеся на третьи сутки и пропадающие на 14-е сутки после обработки, идентифицированы как пероксиазотистая кислота и пероксинитрит. Их появление может быть связано с распадом долгоживущего комплекса, образующегося под действием импульсного ультрафиолетового излучения. Во всех образцах наблюдалось уменьшение pH, которое может быть связано с изомеризацией пероксиазотистой кислоты ( $\text{ONOOH} \rightarrow \text{HNO}_3$ ), диффундирующей через кожу в составе долгоживущего комплекса.

*Ключевые слова:* плазма искрового разряда, ультрафиолетовое излучение, ионы  $\text{NO}_2^-$ , пероксинитрит, пероксиазотистая кислота, диффузия через кожу.

Широко применяемая во многих работах газоразрядная плазма ввиду высокой локальной концентрации энергии является источником активных частиц, в числе которых ионы, ион-радикалы и нейтральные радикалы. Возьмем для примера два вида источников плазмы, часто используемых в практике биомедицинских исследований: диэлектрический барьерный разряд и скользящий разряд.

Барьерный разряд возникает между изолированным высоковольтным электродом и поверхностью обрабатываемого объекта, вблизи которого электрод помещается [1]. Электрод может погружаться в объект, если этот объект жидкий, в этом случае говорят об использовании плавающего электрода [2]. Частота переменного тока при барьерном разряде составляет от десятков герц до килогерц.

При использовании скользящего разряда мощность в самом разряде составляет 0,1–1 кВт [3].

Область разряда продувается газом, в котором образуются первичные активные частицы. Образовавшиеся в результате их взаимодействия вторичные активные частицы уносятся из области разряда потоком газа и направляются на объект. Расстояние между электродами плавно увеличивается в направлении потока газа. Разряд начинается в точке максимального сближения электродов. При включении продува разряд уносится в сторону увеличения зазора, он скользит по поверхности электродов. Если область разряда продувается влажным воздухом, то вторичными частицами являются гидроксильные радикалы, озон, перекись водорода и соединения азота. Для продува могут использоваться газы различного состава, в зависимости от этого меняется состав вторичных частиц. При достаточно большой скорости продува нагрев газа мал и теплового воздействия на объект не происходит. В рассмотренных случаях область разряда сильно нагрета и является источником теплового излучения, но роль этого излучения мала.

Сокращение: УФ – ультрафиолетовый.

Основным действующим фактором разряда может быть излучение, если газ в области разряда имеет сильные линии испускания. Примером такого источника является ртутная лампа. Основная энергия излучения здесь сосредоточена в линии ртути 253,7 нм. В работе [4] приводятся характеристики излучения и выходы активных частиц, образующихся под действием излучения лампы ДБК-9. Тепловое излучение нагретого газа в ртутной лампе играет незначительную роль. Ртутные лампы с люминесцентным покрытием излучают в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне от 200 до 380 нм. Но основная доля энергии все равно сосредоточена вблизи длины волны  $\sim 254$  нм.

Рассмотрим отдельно тепловое излучение. Максимум спектра теплового излучения находится при длине волны, определяемой температурой газа в области разряда, разряд излучает как черное тело. В работе [5] были выбраны оптимальные условия разряда, когда максимум спектра излучения плазмы искрового разряда находится при длине волны 220 нм. При увеличении мощности разряда и, соответственно, температуры газа в районе искры максимум смещается в область вакуумного ультрафиолета, вследствие чего выход излучения, прошедшего через воздух, и, соответственно, его химическая активность сильно падает. При уменьшении мощности разряда максимум смещается в область более длинных волн, и химическая активность такого излучения также уменьшается.

Ранее, до выхода работ [5,6], тепловое излучение плазмы не рассматривалось. Воздействие излучения на биологические объекты может происходить путем прямого поглощения энергии излучения и возбуждения активных центров в сложных молекулах (через активаторы), либо через образование в жидкости химически активных частиц, которые в дальнейшем могут взаимодействовать с любыми молекулами, находящимися в растворе [7]. Целью настоящей работы является рассмотрение особенностей воздействия излучения плазмы на воду, закрытую кожей, через образование в воде химически активных частиц и возможностей проникновения долгоживущих активных частиц через кожу. Вода выбрана в связи с тем, что во многих практических случаях исследователи имеют дело с водными растворами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе был использован источник излучения ИР-10 серии ПИЛИМИН [5]. Разрядный

контур состоял из импульсного керамического конденсатора ( $C = 3,3$  нФ,  $V = 10$  кВ), который заряжался через балластный резистор  $R = 10$  МОм от высоковольтного источника питания ( $U = 11$  кВ). Конденсатор подключали параллельно разрядному промежутку, пробивное напряжение которого составляло 6 кВ. При включении высокого напряжения начинался самостоятельный искровой разряд. Характеристики излучения плазмы этого разряда были определены в работах [5,6]. Частота повторения импульсов равнялась 10 Гц, длительность переднего фронта импульса – 50 нс. Полная длительность импульса составляла 100 мкс, энергия в импульсе –  $5,9 \cdot 10^{-2}$  Дж. Плотность потока энергии фотонов УФ-диапазона (на воздухе 200–280 нм) во время импульса (100 мкс, 10 Гц) на расстоянии 3 см от электродов (импульсная мощность) была  $2$  Дж·см $^{-2}$ , и средняя плотность энергии –  $(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$  Дж·см $^{-2}$ ·с $^{-1}$ . Мощность высоковольтного источника питания равнялась 2 Вт, средний поток фотонов УФС диапазона –  $(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{15}$  (см $^2$ ·с) $^{-1}$ .

Для идентификации частиц, обладающих восстановительной способностью, использовали раствор стабильного свободного радикала 2,2-дифенил-1-пикрилгидразида (DPPH $\bullet$ ) в 96%-м этаноле (5 мг DPPH $\bullet$  на 200 мл этанола) [8]. Восстановление свободного радикала осуществляется преимущественно атомами водорода H $\bullet$  (восстановителями) [9]. Восстановительные свойства могут проявлять азотистая и пероксиазотистая кислоты [7]. Обработанную излучением плазмы искрового разряда воду смешивали с раствором DPPH $\bullet$  в этаноле в соотношении 1 : 1. Концентрацию DPPH $\bullet$  определяли по оптической плотности на длине волны 520 нм [8]. Спектр поглощения в районе длины волны 520 нм измеряли через 3 мин после смешивания растворов. В качестве контрольного использовали раствор DPPH $\bullet$  в этаноле, смешанный с необработанной дистиллированной водой в соотношении 1 : 1. В контрольном образце концентрация DPPH $\bullet$  составляла  $3,15 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Обработку воды излучением плазмы искрового разряда осуществляли в тефлоновой чашке Петри диаметром 90 мм. Объем воды равнялся 20 и 40 мл, время обработки составляло до 20 мин. Расстояние от поверхности жидкости до электродов (от источника излучения до образца) – 30 мм. Чашку Петри помещали в стеклянный сосуд объемом 0,5 л. Сосуд был закрыт тефлоновой крышкой с отверстием диаметром 50 мм, через которое вводили электроды

генератора ИР-10. Для обработанной воды измеряли значения рН, УФ-спектры поглощения в диапазоне длин волн 200–400 нм и восстановление DPPH•. Первые измерения проводили сразу после обработки. Далее их повторяли ежедневно в течение 14-ти суток измерения.

Измерение УФ-спектров проводили на спектрофотометре Флюорат-02 Панорама («Люмекс», Санкт-Петербург). Толщина кюветы равнялась 10 мм. Величины рН измеряли на рН-метре «Эксперт 001» (ООО «Эконикс-Эксперт», Москва).

Образующиеся кислотные остатки  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$  идентифицировали с помощью ионоселективных электродов и по спектрам поглощения: ионы  $\text{NO}_2^-$  –  $\lambda = 360$  нм,  $\epsilon = 18$  моль<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>; ионы  $\text{NO}_3^-$  –  $\lambda = 300$  нм,  $\epsilon = 7$  моль<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>. Коэффициенты экстинкции ионов  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$  определяли по спектрам поглощения  $10^{-2}$  М водных растворов  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{HNO}_3$  при длинах волн 360 и 300 нм. Пероксинитрит  $\text{ONOO}^-$  имеет линию поглощения 301 нм ( $\epsilon = 1670$  моль<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>) [10]. Таким образом, линии поглощения азотной кислоты и пероксинитрита совпадают. Азотная кислота сильная, поэтому ее концентрация после распада на третий день азотистой кислоты определяет величину рН раствора:  $[\text{NO}_3^-] = [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$ . Зная концентрацию ионов азотной кислоты, определяли ее вклад в оптическую плотность на длине волны 301 нм. При  $\text{pH} > 3$  вклад азотной кислоты был меньше ошибок эксперимента, и при оценке концентрации пероксинитрита его можно было не учитывать.

Оценку содержания в обработанной воде перекиси водорода осуществляли с помощью реакции перекиси водорода со свежеприготовленным трехвалентным хлористым титаном ( $\text{TiCl}_3$ ) [11]. Реактив готовили непосредственно перед измерением путем растворения металлического титана в соляной кислоте. Образующийся в реакции  $\text{TiCl}_3$  с перекисью водорода комплекс имеет линию поглощения в оранжево-желтой области спектра ( $\lambda = 410$  нм), по которой оценивали концентрацию  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Оценку содержания озона в растворе осуществляли путем измерения спектра поглощения свежеработанного излучением плазмы раствора при длине волны 260 нм. Коэффициент экстинкции озона  $\epsilon = 3290$  (моль·см)<sup>-1</sup> [3].

В экспериментах использовали дважды дистиллированную воду, химически чистые реактивы и высушенную шкуру белых крыс.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

**Состав продуктов, образующихся в воде.** Величина рН воды в пробе с открытой поверхностью после обработки излучением плазмы искрового разряда в течение 20 мин уменьшалась от 5,9 до 3,1. Пробы воды после обработки извлекали из реакционного сосуда и помещали в отдельные сосуды, плотно закрывающиеся крышкой. Для анализа часть пробы извлекали из емкости, в которой хранили пробу. Отработанную часть пробы выливали. Для повторного анализа отбирали новую часть пробы. При хранении пробы обработанной воды величина рН продолжала уменьшаться и через 14 суток достигла рН 2,7. При дальнейшем хранении величина рН больше не менялась. Концентрацию кислотных остатков  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$  определяли на основании измерений ионоселективными электродами и по спектрам поглощения растворов. Мгновенную концентрацию пероксинитрита определяли по спектру поглощения при  $\lambda = 301$  нм с учетом вклада в этот пик ионов  $\text{NO}_3^-$ . Мгновенную концентрацию пероксиазотистой кислоты определяли по реакции со стабильным радикалом DPPH•, который восстанавливается атомами водорода. Концентрации продуктов, обнаруженных в воде сразу после обработки и в течение последующих 14 суток, приведены в табл. 1. Озон и перекись водорода в обработанной воде обнаружены не были:  $[\text{H}_2\text{O}_2] < 10^{-4}$  М,  $[\text{O}_3] < 10^{-6}$  М. Суммарный начальный выход азотной и азотистой кислоты (т. е. надежно идентифицируемых продуктов), определяемый по изменению рН, за время обработки составляет  $(5,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-9}$  моль·(см<sup>2</sup>с)<sup>-1</sup>.

Сразу после обработки основными стабильными продуктами, образовавшимися и идентифицированными в воде, являются ионы азотистой и азотной кислот. Пероксиазотистая кислота и пероксинитрит непосредственно не идентифицируются, хотя образование азотистой и азотной кислот может происходить через стадию образования этих продуктов. Это может означать, что  $\text{ONOOH}/\text{ONOO}^-$ , образующиеся непосредственно во время действия излучения, распадаются, так как известно, что их время жизни составляет порядка 1 с [10]. Концентрация азотистой кислоты со временем уменьшается и на третий день после обработки оказывается ниже предела обнаружения. Концентрация ионов азотной кислоты монотонно увеличивается и достигает максимального значения на 14-е сутки. Далее концентрация азотной кислоты не меняется. На третьи сутки после об-

**Таблица 1.** Значения pH и концентрации продуктов, образующихся в пробе воды 20 мл после обработки излучением плазмы искрового разряда в течение 20 мин

Время после обработки, сутки	pH	[NO <sub>2</sub> ], моль/л	[NO <sub>3</sub> ], моль/л	Мгновенная концентрация, моль/л	
				[ONOO]*	[ONOOH]
Контроль без облучения	5,90 ± 0,10	< 10 <sup>-6</sup>	< 10 <sup>-6</sup>	< 10 <sup>-6</sup>	< 10 <sup>-6</sup>
0	3,10 ± 0,05	0,0050 ± 0,0015	(8,00 ± 0,05)·10 <sup>-4</sup>	< 6·10 <sup>-6</sup>	–
1	3,05 ± 0,05	–	–	–	–
2	3,00 ± 0,05	0,0010 ± 0,0005	(9,00 ± 0,05)·10 <sup>-4</sup>	< 6·10 <sup>-6</sup>	–
3	3,00 ± 0,05	< 6·10 <sup>-4</sup>	(1,00 ± 0,05)·10 <sup>-3</sup>	(1,2 ± 0,6)·10 <sup>-5</sup>	(1,4 ± 0,7)·10 <sup>-5</sup>
4	3,00 ± 0,05	–	–	–	–
8	2,95 ± 0,05	< 6·10 <sup>-4</sup>	(1,15 ± 0,05)·10 <sup>-3</sup>	(1,8 ± 0,5)·10 <sup>-5</sup>	(1,3 ± 0,7)·10 <sup>-5</sup>
10	2,90 ± 0,05	< 6·10 <sup>-4</sup>	(1,25 ± 0,05)·10 <sup>-3</sup>	(1,8 ± 0,5)·10 <sup>-5</sup>	(1,1 ± 0,7)·10 <sup>-5</sup>
14	2,70 ± 0,05	< 6·10 <sup>-4</sup>	(2,00 ± 0,05)·10 <sup>-3</sup>	< 6·10 <sup>-6</sup>	< 0,5·10 <sup>-5</sup>

Примечания. Оценка концентрации продуктов в контрольной пробе (исходной необработанной излучением воде) дается на основании предела их обнаружения в данных условиях. \* – Вычтен вклад азотной кислоты

работки идентифицируются пероксинитрит и пероксиазотистая кислота, они пропадают на 14-е сутки. Пероксинитрит и пероксиазотистая кислота быстро распадаются, поэтому наблюдаемая концентрация этих продуктов является мгновенной, существующей в данный момент времени. Если предположить, что образование азотистой и азотной кислот проходит через стадию образования пероксиазотистой кислоты, то выход пероксиазотистой кислоты за время облучения 20 мин составляет  $(7,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$  моль/л, а в течение последующих 14 суток после облучения образуется и распадается еще  $(1,19 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$  моль/л пероксиазотистой кислоты.

Если чашку Петри с водой закрыть светофильтром из оконного стекла, то никаких изменений в составе воды в процессе обработки излучением плазмы не происходит (см. схему эксперимента на рисунке из работы [6]). Если взять светофильтр из кварцевого стекла, то состав продуктов, образовавшихся в воде, оказывается таким же, как и в воде, обрабатываемой излучением плазмы без светофильтра (см. табл. 1). Это означает, что основным действующим фактором является УФ-излучение, которое свободно проходит через кварцевое стекло и полностью поглощается оконным стеклом.

Когда прямое направление между источником излучения (областью разряда) и чашкой перекрывается непрозрачным для света тефлоновым поглотителем, никаких изменений в составе воды также не происходит. Данный факт подтверждает то, что основным действующим фактором является излучение, которое не проходит через тефлоновый поглотитель. Частицы,

образовавшиеся в самом разряде, могут попадать на поверхность образца путем диффузии через воздух, но никакого химического эффекта в жидкости (изменения pH) они не производят, величина pH воды не меняется.

Подведем итог. В экспериментах рассмотрено образование активных частиц в воде. Установлено, что в воде, закрытой непрозрачным для излучения предметом, химических изменений не происходит. Активные частицы, образовавшиеся в самом разряде, до объекта, находящегося на расстоянии 3 см, также не доходят. На объект воздействует только излучение плазмы [5,6].

Далее экспериментально изучили возможность проникновения активных частиц, образующихся под действием излучения плазмы искрового разряда, через кожу. Чашку Петри объемом 40 мл заполняли водой и закрывали поверхность чашки шкурой крысы. Условия, когда поверхность воды была открытой, описаны выше. Выполнены два дополнительных эксперимента: 1) шкура сухая и не касается воды; 2) шкура мокрая и контактирует с водой. Эксперименты в обоих случаях выполняли так же, как и для пробы с открытой поверхностью воды. В первом случае при облучении под сухой шкурой изменение pH воды в пробе не наблюдалось. Во втором случае, когда мокрая шкура контактировала с водой, величина pH уменьшалась. Измеряли величину pH и спектры поглощения растворов сразу после обработки и в течение последующих семи суток. В контрольной серии в течение семи суток наблю-

**Таблица 2.** Характеристики проб воды объемом 40 мл, обработанных излучением плазмы искрового разряда в течение 20 мин для случаев, когда поверхность воды была открытой или закрыта шкурой крысы

Измеряемая величина	Время после обработки, сутки			
	0	2	4	7
Без шкуры				
pH	3,32 ± 0,02	3,21 ± 0,02	3,12 ± 0,02	2,97 ± 0,02
<i>D</i> (λ = 300 нм)	0,004 ± 0,005	0,005 ± 0,005	0,024 ± 0,005	0,032 ± 0,005
<i>D</i> (λ = 360 нм)	0,055 ± 0,005	0,018 ± 0,005	0,006 ± 0,005	0,005 ± 0,005
Под шкурой				
pH	3,42 ± 0,02	3,27 ± 0,02	3,2 ± 0,02	3,16 ± 0,02
<i>D</i> (λ = 300 нм)	0,004 ± 0,005	0,004 ± 0,005	0,016 ± 0,005	0,022 ± 0,005
<i>D</i> (λ = 360 нм)	0,045 ± 0,005	0,011 ± 0,005	0,004 ± 0,005	0,005 ± 0,005
Контроль без обработки и без шкуры				
pH	5,31 ± 0,02	5,56 ± 0,02	5,40 ± 0,02	5,43 ± 0,02
<i>D</i> (λ = 300 нм)	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
<i>D</i> (λ = 360 нм)	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Контроль без обработки, но под мокрой шкурой				
pH	5,38 ± 0,02	5,46 ± 0,02	5,42 ± 0,02	5,39 ± 0,02
<i>D</i> (λ = 300 нм)	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
<i>D</i> (λ = 360 нм)	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005

далась необлученная проба исходной воды. Результаты представлены в табл. 2.

В контрольной серии наблюдали небольшие изменения pH, которые могли быть связаны с изменениями температуры и состава воздуха (концентрации углекислого газа). В спектрах поглощения никакие пики не наблюдались. Сразу после обработки в случае 2 величина pH уменьшилась, причем уменьшение в пробе с открытой поверхностью, исследованной ранее, было сильнее, чем в пробе с поверхностью, закрытой мокрой шкурой. В спектре поглощения сразу после обработки для проб с открытой поверхностью и закрытой мокрой шкурой наблюдался пик 360 нм, который был связан с ионами NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. В пробе с открытой поверхностью оптическая плотность пика на 360 нм была больше. Со временем хранения величина pH обеих проб уменьшается, пик на 360 нм сильно уменьшается на вторые сутки и полностью отсутствует на четвертые и в последующие семь суток. Пик при λ = 300 нм сразу после обработки отсутствует, появляется на четвертые сутки и сохраняется в последующие семь суток. Начальная скорость накопления ионов кислотных остатков в пробе воды, закрытой шкурой, была в два раза меньше, чем в случае, когда поверхность воды была открыта, и составила

(3,0 ± 0,5)·10<sup>-9</sup> моль·(см<sup>2</sup>с)<sup>-1</sup>. Судя по характеристикам проб, состав активных продуктов в воде под шкурой был аналогичен составу в воде с открытой поверхностью, но концентрация частиц была примерно в полтора–два раза меньше. Это означает, что активные частицы образовывались на поверхности мокрой шкуры и диффундировали через кожу вглубь жидкости, но часть этих частиц погибла в реакциях с материалом шкуры, как на ее поверхности, так и в процессе диффузии. В сухой коже активные частицы не образовывались, так как для их генерирования под действием импульсного УФ-излучения нужна вода.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Воздействие излучения плазмы на жидкость.** Механизм действия импульсного излучения плазмы на жидкость, основу которой составляет вода, представлен на схеме. Фотоны УФ-диапазона  $h\nu$  взаимодействуют с водой, в которой растворены кислород и азот воздуха. Образуются первичные активные частицы NO<sub>2</sub><sup>•</sup>/O<sub>2</sub><sup>•-</sup> (pK<sub>a</sub> = 6,8), O<sup>•</sup>, N<sub>2</sub>O. Закон сохранения энергии и особенности реакции не допускают возможности образования с заметной вероятностью других частиц, в частности радикалов OH<sup>•</sup> [3,4]. После взаимодействия первичных активных

частиц между собой образуется оксид азота  $\text{NO}^\bullet$ . Взаимодействие первичных и вторичных активных частиц приводит к образованию пероксиазотистой кислоты и пероксинитрита. Под действием импульсного излучения пероксиазотистая кислота и пероксинитрит образуют комплекс, распад которого становится заметным на третьи сутки после облучения и наблюдается в течение 14-ти суток [5]. Пероксинитрит и пероксиазотистая кислота либо изомеризируются непосредственно на азотную, либо распадаются на азотистую кислоту, которая превращается в азотную. Конечной стадией всех превращений является азотная кислота. На всех стадиях активные частицы могут взаимодействовать с веществами, растворенными в воде. Это приводит к уменьшению выхода активных частиц на последующих стадиях. Если активные частицы на какой-либо стадии израсходуются полностью, цепочка превращений частиц прерывается и конечные продукты (азотная кислота) либо совсем не образуются, либо ее выход сильно уменьшается.

Уменьшение pH в первый и второй день могло быть связано с превращением слабой азотистой кислоты ( $pK_a$  3,4) в сильную азотную. Однако после того, как азотистая кислота полностью распалась, уменьшение pH на четвертые–седьмые сутки как в пробе с открытой поверхностью, так и закрытой шкурой продолжается (см. табл. 2). Пик 300 нм уверенно проявляется на четвертые сутки после обработки излучением плазмы. Этот пик мог быть связан как с ионами азотной кислоты, так и с пероксинитритом  $\text{ONOO}^-$ . Однако при величинах pH 3,12 и 3,2, наблюдаемых в открытой пробе и под шкурой, вклад ионов  $\text{NO}_3^-$  в оптическую плотность меньше ошибок измерений (меньше шума,  $D \sim 0,005$ ). Поэтому наличие пика 300 нм в обеих пробах на четвертые–седьмые сутки свидетельствует о появлении пероксинитрита. Концентрация пероксинитрита мала, около  $(1,2-1,8) \cdot 10^{-5}$  моль/л, см. табл. 1. Ее можно рассматривать как мгновенную концентрацию, возникающую при распаде комплекса, в состав которого может входить пероксинитрит и пероксиазотистая кислота [5]. В данном случае важно, что характеристики активных продуктов, обнаруживаемых в пробе воды с открытой поверхностью и с закрытой шкурой, качественно одинаковы. Количество активных продуктов в пробе, закрытой шкурой, оказывается меньше.

Проникновение активных частиц через кожу означает, что активные продукты, образовавшиеся на поверхности мокрой шкуры, достаточно долгоживущие. За время своей жизни

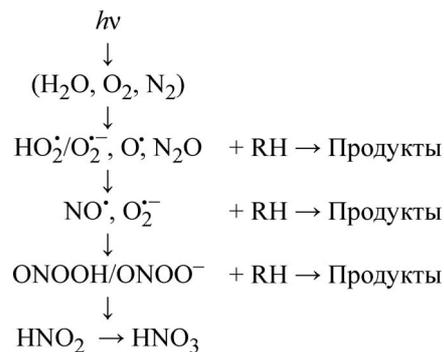


Схема процессов в водном растворе под действием импульсного УФ-излучения плазмы искрового разряда (см. текст).

они успевают диффундировать через кожу. Само УФ-излучение не проходит через кожу, так как кожа непрозрачна для света. Диффузия может осуществляться согласно закону Фика в направлении градиента концентрации. Так как активных частиц в воде до обработки нет, диффузия осуществлялась достаточно эффективно. При этом часть активных частиц гибнет во взаимодействиях с материалом кожи.

## ВЫВОДЫ

Активные частицы, образующиеся на поверхности смоченной водой кожи под действием импульсного УФС-излучения, с большой вероятностью проникают в жидкость под кожей. Состав частиц, прошедших через кожу, сохраняется. Это свойство импульсного УФ-излучения может быть применено в дальнейших медико-биологических исследованиях.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. В. Лунин, М. П. Попович и С. Н. Ткаченко, Физическая химия озона (Изд-во МГУ, М., 1998).
2. J.-L. Brisset, B. Benstaali, D. Moussa, et al., Plasma Sources Sci. Technol. **20**, 034021 (2011).
3. D. Moussa, A. Doubla, G. Kamgang-Youbi, and J.-L. Brisset, IEEE Trans. Plasma Sci. **35** (2), 444 (2007).
4. И. М. Пискарев, И. П. Иванова и С. В. Трофимова, Химия высоких энергий **47** (5), 376 (2013).
5. И. П. Иванова, С. В. Трофимова, Н. Карпель Вель Лейтнер и др., Современные технологии в медицине, № 2, 20 (2012).
6. И. М. Пискарев, И. П. Иванова, С. В. Трофимова и Н. А. Аристова, Химия высоких энергий **46** (2), 406 (2012).
7. I. M. Piskarev, V. A. Uschkhanov, S. V. Trofimova, and I. P. Ivanova, Res. J. Pharm., Biol. Chem. Sci. **6** (3), 260 (2015).

8. A. Aitken and M. Learmonth, in *The Protein Protocols Handbook*, 2<sup>nd</sup> ed. Ed. by J. M. Walker (Humana Press Inc. Totowa, New Jersey, 2002), p. 595.
9. P. Ionita, *Chem. Pap.* **59** (1), 11 (2005).
10. V. L. Lobachev and E. S. Rudakov, *Russ. Chem. Rev.* **75** (5), 422 (2006).
11. J.-L. Brisset and E. Hnautic, *Plasma Chem. Plasma Process.* **32**, 655 (2012).

## Effect of Pulse Plasma Radiation in the Ultra-Violet Range on Liquid through the Skin of the Rat

I.M. Piskarev\*, K.A. Astaf'eva\*\*, and I.P. Ivanova\*\*\*

\*Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University,  
Leninskie Gory 1/2, Moscow, 117234 Russia

\*\*Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, prosp. Gagarina 23, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

\*\*\*Medical State Academy of Nizhny Novgorod, pl. Minina i Pozharskogo 10/1, Nizhni Novgorod, 603005 Russia

Production of active species under UVC plasma radiation of air spark discharge in open surface water samples and samples, covered by the skin of animals were investigated. Active species produced in water were the ions  $\text{NO}_2^-$  (during first three days) and the final product  $\text{NO}_3^-$ . Peroxynitrous acid and peroxynitrite as intermediate products, which appeared on the 3-rd day and disappeared on the 14-th day after exposure were identified. The appearance of these intermediate products can be caused by decay of the long-living complex, generated under pulse UVC radiation. In all samples a decrease in pH value was observed, it is most likely due to the isomerization of peroxynitrous acid ( $\text{ONOOH} \rightarrow \text{HNO}_3$ ) diffusing through the skin as a component of the long-living complex.

*Keywords: spark discharge plasma, UVC radiation, ions  $\text{NO}_2^-$ , peroxynitrite, peroxynitrous acid, diffusion through the skin*