

АНАЛИЗ АКТИВНЫХ ПРОДУКТОВ ИЗЛУЧЕНИЯ ПЛАЗМЫ ИСКРОВОГО РАЗРЯДА, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ БИОЛОГИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В КЛЕТКАХ

УДК 576.3/.4:576.8.095.14:621.3

Поступила 7.03.2012 г.



И.П. Иванова, д.б.н., зав. лабораторией физико-химических исследований НИИ ПФМ¹;
С.В. Трофимова, младший научный сотрудник лаборатории физико-химических исследований НИИ ПФМ¹;
Н. Карпель Вель Лейтнер, д.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии и микробиологии воды²;
Н.А. Аристова, к.х.н., зав. кафедрой химии³;
Е.В. Архипова, младший научный сотрудник отдела биохимии ЦНИЛ НИИ ПФМ¹;
О.Е. Бурхина, студентка кафедры биомедицины⁴;
В.А. Сысоева, студентка кафедры биомедицины⁴;
И.М. Пискарев, к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник⁵

¹Нижегородская государственная медицинская академия, Н. Новгород, 603005, пл. Минина и Пожарского, 10/1;

²Университет Пуатье, Пуатье, Франция, 86022, Recteur Pineau Avenue, 40;

³Филиал Уральского Федерального университета, Нижний Тагил,

Свердловская область, 622031, ул. Красногвардейская, 59;

⁴Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского — Национальный исследовательский университет, Н. Новгород, 603950, проспект Гагарина, 23;

⁵НИИ ядерной физики имени Д.В. Скобельцына Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Москва, 119992, Ленинские горы

Цель исследования — анализ активных продуктов излучения плазмы искрового разряда, определяющих биологические эффекты в клетках, оценка интенсивности излучения, идентификация образующихся продуктов и определение их концентраций.

Материалы и методы. Оценка интенсивности излучения разряда проводили детектирующим 1,5% раствором йодистого калия. Возможность образования радикалов OH^{\bullet} и HO_2^{\bullet} анализировали с помощью растворов щавелевой кислоты и соли Мора. Концентрацию перекиси водорода оценивали по реакции с ионами титана ($\lambda=410$ нм). С помощью ионоселективных электродов исследовали образование ионов NO_3^- .

Для идентификации продуктов, образующихся и накапливающихся в жидкой фазе разряда, выполнялся химико-аналитический и спектрофотометрический анализ поглощения продуктов в диапазоне $\lambda=200-400$ нм. Активные продукты, образующиеся в газовой фазе разряда, анализировали по ИК-спектрам поглощения Фурье. Величину рН измеряли прибором «Эксперт 001». Обработка всех растворов проводилась при оптимальных условиях разряда: емкость импульсного конденсатора $C=3,3$ нФ, балластное сопротивление $R=10$ МОм, напряжение источника питания $U_{\text{ин}}=11$ кВ, частота повторения импульсов — 10 Гц.

Результаты. Излучение плазмы искрового разряда создает поток УФ-фотонов $(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{15}$ ($\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) с плотностью энергии $(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ Дж/ $(\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1})$, максимум спектра излучения — 220 нм. Под действием разряда в пробах воды снижается рН, накапливаются окислители и восстановители. Идентифицированы радикалы HO_2^{\bullet} , начальный выход — $(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с)⁻¹. Начальный выход кислотных остатков (увеличение $[\text{H}^+]$) — $(5,8 \pm 1,6) \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с)⁻¹, окислителей $(3,3 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$ моль-экв./ $(\text{л} \cdot \text{с})^{-1}$, восстановителей $(4,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-7}$ моль-экв./ $(\text{л} \cdot \text{с})^{-1}$. Доказано образование нитросоединений, содержащих группы CN, NH, и органических соединений, содержащих группы CH, CС. Основной вклад в снижение рН раствора дают окислы азота и органические соединения.

Ключевые слова: радикалы, активные частицы, излучение плазмы искрового разряда, УФ-спектры, ИК-спектры.

English

The analysis of active products of spark discharge plasma radiation determining biological effects in tissues

Для контактов: Иванова Ирина Павловна, тел. раб. 8(831)465-42-81, тел. моб. +7 920-059-40-28; e-mail: ivanova.ip@mail.ru

I.P. Ivanova, D.Bio.Sc., Head of the Laboratory of Physicochemical Researches, Scientific Research Institute of Applied Fundamental Medicine¹;
S.V. Trofimova, Junior Research Worker, Laboratory of Physicochemical Researches, Scientific Research Institute of Applied Fundamental Medicine¹;
N. Karpel Vel Leitner, D.Chem.Sc., Senior Research Worker, Laboratory of Chemistry and Microbiology of Water²;
N.A. Aristova, PhD, Head of the Department of Chemistry³;
E.V. Arkhipova, Junior Research Worker, the Biochemical Department, Central Scientific Research Laboratory, Scientific Research Institute of Applied Fundamental Medicine¹;
O.E. Burkhina, Student, the Department of Biomedicine⁴;
V.A. Sysoeva, Student, the Department of Biomedicine⁴;
I.M. Piskaryov, PhD, Leading Research Worker⁵

¹Nizhny Novgorod State Medical Academy, Minin and Pozharsky Square, 10/1, Nizhny Novgorod, Russian Federation, 603005;

²Poitiers University, Recteur Pineau Avenue, 40, Poitiers France, 86022;

³Nizhny Tagil Technological Institute (branch) of Ural Federal University, Krasnogvardeyskaya St., 59, Nizhny Tagil, Sverdlovsk region, Russian Federation, 622031;

⁴Nizhny Novgorod State University named after N.I. Lobachevsky —

National Research University, Gagarin Avenue, 23, Nizhny Novgorod, Russian Federation, 603950;

⁵Scientific Research Institute of Nuclear Physics named after D.V. Skobeltsyn,

Moscow State University named after M.V. Lomonosov, Leninskiye Gory, Moscow, Russian Federation, 119992

The aim of the investigation is to analyze active products of spark discharge plasma radiation determining biological effects in tissues, estimate the radiation intensity, identify the resulting products and determine their concentrations.

Materials and methods. The radiation intensity of discharge was estimated by means of detecting 1.5% solution of potassium iodine. The possibility of OH[•] and HO₂[•] formation was analyzed by oxalic acid and mohr's salt solutions. Hydrogen peroxide concentration was assessed by titanium ions test ($\lambda=410$ nm). And NO₃⁻ ion formation was studied by means of ion selective electrodes.

There was carried out chemical analytical and spectrophotometric analysis of products absorption over the range of $\lambda=200-400$ nm to identify the products forming and accumulating in liquid phase of discharge. The active products forming in gas phase of discharge were analyzed by Fourier infrared absorption spectra. pH was measured by device "Expert 001". All the solutions were treated in discharge optimal conditions: the capacity of pulse capacitor C=3.3 nanofarad, ballast resistance R=10 MOhm, power supply voltage U_{PS}=11 kV, pulse recurrence frequency — 10 Hz.

Results. Spark discharge plasma radiation initiates UV photon beam $(2.5\pm 0.3)\cdot 10^{15}$ (cm²·s)⁻¹, with energy density $(2.0\pm 0.3)\cdot 10^{-3}$ J(cm²·s)⁻¹, maximum radiation spectrum — 220 nm. Under discharge pH in water samples decreases, oxidizers and deoxidizers accumulate. There have been identified radicals HO₂[•], initial yield — $(1.2\pm 0.3)\cdot 10^{-6}$ mol/(l·s)⁻¹. Initial yield of acid residues ([H⁺] increase) — $(5.8\pm 1.6)\cdot 10^{-7}$ mol/(l·s)⁻¹, oxidizers $(3.3\pm 1.0)\cdot 10^{-6}$ mol-equiv./(l·s)⁻¹, deoxidizers $(4.2\pm 1.0)\cdot 10^{-7}$ mol-equiv./(l·s)⁻¹. The formation of nitro compounds containing CN, NH groups and organic compounds containing CH, CC groups has been proved. Nitrogen oxides and organic compounds make the main contribution to pH decrease.

Key words: radicals, reactive species, spark discharge plasma radiation, UV spectra, IR spectra.

Исследования биологических эффектов низкотемпературной плазмы широко представлены в зарубежных научных публикациях последнего десятилетия [1, 2]. В отличие от плазмы, которая контактирует только с поверхностью, некогерентное излучение плазмы искрового разряда может проникать внутрь объекта. Исследования показали, что воздействие излучения плазмы искрового разряда на биологические объекты характеризуется уникальными особенностями. В зоне разряда в процессе плазмохимических реакций образуются радикальные продукты, вызывающие биоцидные и другие биомедицинские эффекты [3]. Поэтому оценка концентраций продуктов, образующихся как в газовой, так и в жидкой фазе при генерации излучения плазмы искрового разряда, является актуальной, особенно для биомедицинских исследований, позволяя трактовать механизмы действия на клетки. Образованию активных частиц под действием электрического разряда уделяется много внимания. Одним из наиболее обширных обзоров по этому вопросу является работа А. Fridman [4]. Источник излучения искрового разря-

да — плазменный шнур, спектральный диапазон излучения плазмы — 200–800 нм, однако основной вклад в бактерицидный эффект и накопление активных форм кислорода вносит УФ-диапазон [5]. Ранее при изучении электролиза в тлеющем разряде установлено [6], что если разряд происходит в газовой фазе, то все активные частицы также образуются в газовой фазе. Были предложены модели диффузии активных частиц из газовой фазы в жидкость [7]. При обработке электрическим разрядом органических соединений наблюдалось их разложение и образование новых органических соединений [8]. Известно, что электрический разряд на воздухе (смесь кислорода, азота, углекислого газа, паров воды) приводит к синтезу соединений азота [4]. Стабильным активным соединением, образующимся при разряде постоянного тока на воздухе, является перекись водорода [9]. При вспышечном коронном электрическом разряде в присутствии паров воды наблюдали образование большого числа активных частиц, из которых стабильными являются озон и перекись водорода [10]. В работах [10, 11] рассмотрен механизм

образования активных частиц в электрическом разряде между электродом и поверхностью воды, показано, что основная роль принадлежит плазмохимическим процессам в газовой фазе, когда активные частицы образуются под действием электрического разряда на воздухе в присутствии паров воды. Активные частицы взаимодействуют с растворенными веществами в тонком поверхностном слое, а продукты взаимодействия распространяются внутри жидкости или клетки за счет диффузии и под действием электрического поля, создаваемого током разряда.

Необходимо отметить, что в газоразрядных приборах, используемых как источники УФ-излучения (кварцевые лампы), электроды помещаются в корпус из кварцевого стекла. Кварц пропускает УФ-излучение, но исключает контакт образующихся в зоне разряда активных продуктов с обрабатываемым объектом. В случае открытого электрического разряда на объект воздействуют и продукты, образующиеся в канале разряда, и УФ-излучение плазмы разряда. В институте экспериментальной физики ядерного центра (РФЯЦ ВНИИЭФ, г. Саров Нижегородской обл., Россия) созданы приборы с искровым электрическим разрядом на воздухе [12] и проведены биомедицинские исследования. Однако детальный анализ продуктов, вызывающих биологические эффекты, и оптимизация параметров разряда не проводились.

Цель исследования — анализ активных продуктов излучения плазмы искрового разряда, определяющих биологические эффекты в клетках, оценка интенсивности излучения, идентификация образующихся продуктов и определение их концентраций.

Материалы и методы. Эксперименты проводили по следующей схеме (рис. 1). Электроды искрового разрядника 1 располагали во фторопластовом корпусе 2 с внутренним диаметром 50 мм, высотой 30 мм. В ряде экспериментов между газоразрядным промежутком и пробой помещали фторопластовую пластину 3 или светофильтры 4, пропускающие излучение определенной длины волны. Пробы жидкости в ре-

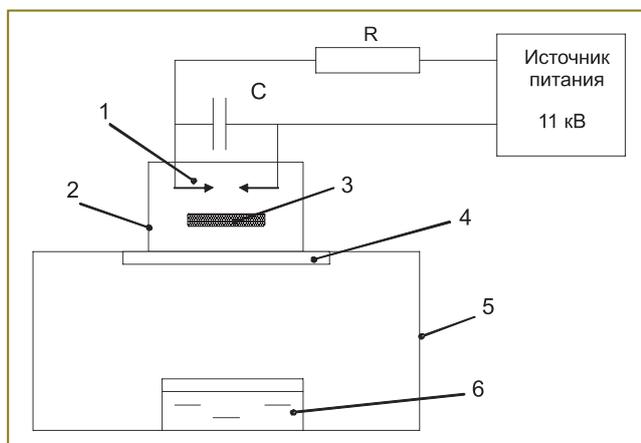


Рис. 1. Структурная схема эксперимента: 1 — искровой разрядник; 2 — корпус разрядника; 3 — место установки фторопластовой пластинки; 4 — место установки стеклянных фильтров; 5 — реакционная камера; 6 — ячейка с жидкостью

акционной ячейке 6 помещали в сосуд (реакционную камеру) 5 диаметром 90 мм. Объем пробы выбирался для конкретных условий эксперимента. Использовали бидистиллированную воду (рН=6,2–6,5) и реактивы ЧДА (чистые для анализа).

Для оценки интенсивности УФ-излучения плазмы разряда в качестве детектирующей жидкости применяли 1,5% раствор йодистого калия (KI) [10, 13]. Длину пробега УФ-излучения в растворе исследовали как зависимость полного числа поглощенных фотонов на 1 см² поверхности (титр раствора) от высоты слоя жидкости. Раствор KI обрабатывали в стеклянных сосудах. Расстояние от поверхности жидкости до разрядника составляло 2 см. Облучение проводили на открытом воздухе. Молекулярный иод, образующийся под действием излучения искрового разряда, оттитровывали 0,02 н. тиосульфатом натрия в кислой среде. Количество поглощенных УФ-фотонов приравнивали к количеству образовавшихся атомов I, квантовый выход процесса считали равным 1. Время обработки каждого образца составляло 900 с. Толщина слоя жидкости варьировала от 0,5 до 20 см.

Концентрацию образующихся окислителей оценивали аналитически, в пробу воды объемом 50 мл вводили 2 мл раствора KI концентрацией 17 г/л, 2 мл разбавленной (1:4) серной кислоты, после чего титровали 0,02 н. раствором тиосульфата натрия (5 г/л). Для оценки концентрации восстановителей в пробу объемом 50 мл добавляли 2 мл разбавленной серной кислоты, нагревали до 60°C и титровали 0,05 н. раствором марганцевокислого калия (1,58 г/л) [14]. Величину рН измеряли прибором «Эксперт 001» (ф. «Эконикс», Москва, Россия). Спектры поглощения обработанной воды в УФ-диапазоне оценивали на спектрофлуориметре «Флюорат-02 Панорама» (ф. «Люмэкс», С.-Петербург, Россия).

Для оценки возможности образования радикалов OH• и NO₂• обрабатывали пробу воды объемом 4 мл в течение 10 мин с предварительным введением щавелевой кислоты (~10⁻³ моль/л) или соли Мора (~10⁻³ моль/л) [14]. Концентрация препаратов выбиралась таким образом, чтобы в случае их расходования на окисление активными частицами ожидаемое изменение концентрации реагентов превышало бы ошибку измерений. С другой стороны, концентрация этих веществ должна быть намного больше концентрации радикалов, которые необходимо обнаружить. Когда это условие выполняется, первичные радикалы не расходуются при взаимодействиях между собой, а по закону действующих масс поглощаются введенными реагентами.

Концентрацию перекиси водорода изучали по реакции с ионами титана, в которой образуется специфический комплекс, придающий раствору желто-оранжевую окраску (λ=410 нм) [15].

Образование ионов NO₃⁻ исследовали с помощью ионоселективных электродов (ЭМ-NO3-01 «Тбилприбор», НПО «Аналитприбор», Тбилиси, Грузия). Концентрацию ионов NH₄⁺ изучали спектрофотометрически с помощью реактива Несслера (λ~400–425 нм).

Дополнительно для идентификации продуктов, образующихся и накапливающихся в жидкой фазе после

воздействия излучением плазмы искрового разряда проводили химический и спектрофотометрический анализ. Обработку всех растворов выполняли при оптимальных условиях разряда (емкость импульсного конденсатора $C=3,3$ нФ, балластное сопротивление $R=10$ МОм, напряжение источника питания $U_{ин}=11$ кВ), частота повторения импульсов — 10 Гц.

Активные продукты, образующиеся в газовой фазе, изучали по инфракрасным спектрам поглощения (ИК-спектры) [16]. Продукты адсорбировали бромистым калием KBr (0,5 г), прозрачным в ИК-диапазоне. Ячейка диаметром 40 мм с порошком KBr (см. рис. 1, б) располагалась непосредственно напротив искрового промежутка на том же расстоянии, что и пробы жидкости (20 мм) внутри реакционного сосуда 5. Измерения проводили для двух условий: 1) в отсутствии воды; 2) в присутствии воды (15 мл) в сосуде 6. Затем KBr, обработанный разрядом, прессовали в таблетки и анализировали спектры поглощения Фурье ИК-спектрометром ФСМ 1202 (С.-Петербург, Россия).

Разряд формировали следующим образом. Импульсный конденсатор С (рабочее напряжение 10 кВ) заряжали через балластное сопротивление R от источника питания, $U_{ин}=11$ кВ. Балластное сопротивление выбирали в пределах 10–20 МОм (9–18 резисторов МЛТ-2 номиналом 1,1 МОм). Полярность источника питания не имела значения. Electroды из нержавеющей стали диаметром 2 мм имели суммарную длину не более 15 мм. Зазор устанавливали таким образом, чтобы пробивное напряжение промежутка составляло 6 кВ (расстояние между электродами ~3 мм). При подаче высокого напряжения происходил искровой разряд. Частоту повторения импульсов меняли в зависимости от значений R и C в пределах от 0,5 до 10 Гц. Использовали батарею конденсаторов КВИ-3, минимальная емкость — 3,3 нФ (один конденсатор), максимальная — 66 нФ (20 конденсаторов). Конденсаторы крепили на алюминиевых шинах толщиной 6 мм. Минимальное расстояние от конденсатора до разрядника (когда использовался один конденсатор) составляло 45 мм. Исследовали зависимость выхода активных частиц от значения емкости C при $R=const$ и от значения сопротивления R при $C=const$. Энергия заряда конденсатора — $CU^2/2$, частота повторения импульсов разряда $f \sim (2\pi RC)^{-1}$. Выделяемая в разряде в единицу времени энергия $W \sim U^2(4\pi R)^{-1}$ не зависит от величины C. Поэтому при изменении значения C ($R, U_{ин}=const$) меняется частота повторения импульсов, но средний ток, потребляемый от источника питания, и средняя энергия, выделяемая в разрядном промежутке за единицу времени, остаются постоянными. При изменении R ($C, U_{ин}=const$) меняется частота повторения импульсов и мощность, выделяемая в разрядном промежутке (мощность увеличивается с уменьшением R). При изменении напряжения источника питания $U_{ин}$ меняются частота повторения импульсов разряда, поскольку меняется время достижения пробивного напряжения искрового промежутка, и потребляемая (выделяемая в разряде) средняя мощность. С повышением напряжения частота и мощность увеличиваются, со снижением — уменьшаются.

Для выбора параметров разрядного контура измеряли pH после обработки пробы воды объемом 4 мл в течение 10 мин. Проба воды находилась на расстоянии 20 мм от области искры. В ходе экспериментов значения емкости C и сопротивления R меняли в пределах $3,3 \leq C \leq 66$ нФ, $10 \leq R \leq 20$ МОм. Установлено, что минимальное значение pH (максимальный химический эффект) достигается при $C=3,3$ нФ и $R=10$ МОм (частота повторения импульсов ~10 Гц). Максимальный выход окислителей и восстановителей, определяемых титрованием тиосульфатом натрия и марганцевокислым калием, достигался при этих же параметрах разрядного контура. Поэтому в дальнейшем все измерения проводили при $C=3,3$ нФ и $R=10$ МОм (частота повторения импульсов ~10 Гц), $U_{ин}=11$ кВ.

Результаты и обсуждение.

Оценка интенсивности и глубины проникновения УФ-излучения плазмы искрового разряда. Активные фазы электрического разряда, когда могут генерироваться активные частицы, можно разбить на две стадии. 1-я стадия — передний фронт разряда. В это время напряженность электрического поля в зазоре между электродами максимальна. Разность потенциалов между электродами около 6 кВ. Велика вероятность возникновения высоковольтных частиц (радикалов). 2-я стадия — прохождение основного импульса тока. В это время искровой канал представляет собой нагретый проводник, ионизированный газ — плазма в искровом канале — начинает излучать в УФ-, видимом и красном диапазонах. Разность потенциалов между электродами около 100 В. Электрическое поле в канале разряда — минимально. Образующиеся активные частицы ввиду их высокой концентрации расходуются во взаимодействиях между собой [17]. Поэтому на первой стадии искровой канал является источником химически активных частиц (радикалов), а на второй — источником излучения, в том числе и в УФ-области (нагретое черное тело), и стабильных продуктов химических превращений.

В случае, когда при электрическом разряде в промежутке между электродами постоянно сохраняется высокая напряженность электрического поля, например при коронном разряде, разряд на воздухе в присутствии паров воды приводит к накоплению активных частиц: озона и перекиси водорода. Соединения азота в этом случае образуются, но их роль незначительна [10]. При искровом разряде ситуация меняется. Высокая напряженность электрического поля сохраняется только во время прохождения переднего фронта. В этот момент велика вероятность образования высоковольтных активных частиц. Когда фронт кончается, ток разряда достигает максимальной величины, напряженность поля мала, но канал искры сильно нагрет. Воздух, в состав которого входят азот, кислород, углекислый газ, пары воды, ионизируется, превращается в плазму. В этот момент между ионами и образовавшимися во время переднего фронта импульса радикалами будут происходить различные плазмохимические реакции, приводящие как к разрушению имеющихся молекул, так и к синтезу новых веществ. По мере остывания ка-

нала разряда формируются стабильные соединения, которые могут иметь повышенную химическую активность. Когда конденсатор С (см. рис. 1) разрядится полностью, ток прекратится и начнется его заряд от источника питания через сопротивление R. Напряженность поля в зазоре между электродами будет медленно расти. В этот момент никакой ионизации в газе нет, так как напряженность поля мала. Когда она достигает пробивного значения, снова возникает разряд и процесс повторяется. Поэтому во время искрового разряда образуются соединения, в состав которых могут войти все химические элементы, содержащиеся в газе.

В данном эксперименте оценены спектральные характеристики образующегося излучения. При электрическом разряде на воздухе не образуются линии излучения в УФ-области спектра, поэтому свечение в ней представляет собой излучение черного тела, нагретого до высокой температуры.

Рассмотрим соотношение между энерговыделением в плазменный шнур и температурой плазмы. Пусть η — КПД преобразования электрической энергии в нагрев плазмы, $W_0 = CU^2/2$ — энергия заряда конденсатора. Тогда

$$\eta W_0 = mc_V \Delta T = \rho \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \ell \cdot c_V \cdot \Delta T.$$

Здесь $\rho = 1,29 \cdot 10^{-3}$ г/см³ — плотность воздуха; r — радиус плазменного шнура; ℓ — длина разрядного промежутка; $c_V = 0,72$ Дж/(г·град) — теплоемкость воздуха при постоянном объеме.

Если напряжение, при котором происходит пробой искрового промежутка, $U = 6$ кВ, то для $C = 3,3$ нФ энергия разряда составит $5,9 \cdot 10^{-2}$ Дж. При длине искрового промежутка $\ell = 3$ мм и диаметре плазменного шнура $\sim 0,7$ мм (диаметр шнура оценивался визуально путем фотографирования искры) температура нагрева плазменного шнура составит $\sim 1,3 \cdot 10^4$ °К. В случае излучения черного тела в соответствии с законом смещения Вина максимум спектра излучения (λ) связан с температурой тела (Т): $\lambda_{\max}(m) = 2,9 \cdot 10^{-3}/T$ (°К). При $T \sim 1,3 \cdot 10^4$ °К $\lambda_{\max} = 220$ нм. Такое излучение будет проходить через воздух и попадать в жидкость, поэтому выбор емкости $C = 3,3$ нФ является оправданным. При увеличении емкости и разрядного напряжения максимум излучения будет смещаться в область вакуумного ультрафиолета с $\lambda < 180$ нм. Излучение с $\lambda < 180$ нм поглощается воздухом, не доходит до поверхности обрабатываемого объекта. По мере остывания искрового шнура максимум спектра излучения будет смещаться в сторону более длинных волн, проходить через область 180–300 нм и вызывать химические и биохимические эффекты. Однако из-за потери излучения с $\lambda < 180$ нм КПД источника УФ-излучения уменьшается.

Для дозиметрии УФ-излучения в настоящее время могут быть использованы фотометрические приборы с фотоэлектронными умножителями. Однако при изучении мощных вспышек излучения в фотоэлектронных приборах возможна перегрузка, поэтому мощные потоки УФ-излучения лучше определять с помощью химических дозиметров (актинометров). Для дозиметрии излучения в нашей работе использовали широко рас-

пространенное вещество — KI. При поглощении УФ-фотона происходит следующий процесс: $2KI + 2h\nu \rightarrow 2K + I_2$. Иодистый калий имеет полосы поглощения 326, 261 и 234 нм [13]. В нашем эксперименте спектр излучения плазмы — сплошной, имеет характер излучения черного тела, нагретого до определенной температуры, т.е. непрерывный спектр с максимумом, определяемым температурой плазмы. Положение максимума спектра при остывании излучателя смещается от ультрафиолета до видимого света, проходя через эти полосы, что позволяет ожидать полного поглощения УФ-излучения раствором KI. Поэтому при достаточно большой толщине жидкости в растворе будет поглощаться все УФ-излучение, которое может воздействовать на обрабатываемый объект.

При оценке интенсивности УФ-излучения плазмы искрового разряда установлено, что с увеличением слоя жидкости титр раствора возрастает и выходит на плато. При малых объемах жидкости поглощается не все излучение. Если выбирается высота слоя жидкости больше длины пробега УФ-излучения, оно полностью поглощается, и титр всего раствора остается постоянным даже при возрастании высоты и объема жидкости. Измерения показали, что высота слоя для полного поглощения излучения детектирующей жидкостью составляет $3,0 \pm 0,5$ см. Таким образом, под действием УФ-излучения плазмы искрового разряда раствор KI равномерно окрашивается на глубину примерно 3 см.

Среднее значение титра в области плато соответствовало потоку фотонов $(2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{15}$ (см²·с)⁻¹ или $(4,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-9}$ (моль фотонов)(см²·с)⁻¹. Если принять, что средняя энергия фотона 5 эВ, то поток энергии составит $1,25 \cdot 10^{16}$ эВ(см²·с)⁻¹ или $(2,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$ Дж(см²·с)⁻¹. Энергия, выделяемая в разряде при пробивном напряжении промежутка 6 кВ, емкости 3,3 нФ и частоте повторения импульсов примерно 10 Гц, составляет $\sim 0,6$ ж/с. С учетом телесного угла (расстояние от разрядника до поверхности жидкости — 2 см) КПД УФ-излучения составляет $\sim 20\%$.

Анализ химических эффектов в жидкости. Известно, что под действием искрового электрического разряда в обрабатываемой воде, физиологическом растворе, суспензии клеток и биологических жидкостях значение pH уменьшается примерно в 2 раза в течение 10 мин [5], накапливаются окислители и восстановители [4]. Механизм снижения pH не установлен. Поэтому в данной работе было изучено влияние различных спектральных областей излучения плазмы искрового разряда и других связанных с разрядом факторов на образование активных частиц и ионов водорода в биодистиллированной воде. Обработку воды в количестве 4 мл и толщиной слоя 5 мм проводили в замкнутом объеме в течение 10 мин. Излучатель закрывали поочередно фильтрами: 1) стеклянным фильтром с полосой пропускания от 278 нм и выше; 2) кварцевым стеклом с полосой пропускания от 185 нм и выше; 3) без фильтра, полоса пропускания излучения определялась слоем воздуха; 4) фторопластовой пластиной толщиной 1 мм, не прозрачной для излучения, но газовые полости над водой и в зоне разряда свободно сообщались.

Выявлено, что под действием длинноволнового излучения разряда с $\lambda > 278$ нм (случай 1) активных частиц за время обработки не образуется (концентрация не более 10^{-7} моль-экв./л), значение pH не меняется.

При обработке жидкости открытым разрядом без фильтра и с фильтром, у которого $\lambda > 185$ нм (случаи 2, 3), наблюдается снижение pH до уровня 2,8–3,0. Появляются окислители и восстановители. Однако концентрация восстановителей, титрующихся KMnO_4 при использовании кварцевого фильтра, уменьшается в 10 раз. Отсюда следует, что значительная часть восстановителей образуется в самом электрическом разряде и уже затем из газовой фазы попадает в жидкость.

В случаях 3 и 4, когда световое излучение из области разряда попадало на воду или было закрыто фторопластовой пластинкой, а газовые полости разряда и над поверхностью воды сообщались, различия в величине pH и в титровании окислителей и восстановителей не отмечено.

Изменение концентрации активных частиц C (моль-экв./л) в зависимости от времени обработки представлено на рис. 2. Исследовали концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}1} - 10^{-\text{pH}0}$, где pH0 и pH1 — кислотность исходной и обработанной разрядом воды. Концентрацию окислителей и восстановителей рассчитывали на основании результатов титрования. Начальный выход восстановителей (кривая 1) равен $(4,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-7}$ моль-экв./л, ионов водорода (кислотных остатков) — $(5,8 \pm 1,6) \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с) и окислителей $(3,3 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$ моль-экв./л. На рис. 3 представлена зависимость концентрации активных частиц от объема обрабатываемой воды ($60 \leq V \leq 350$ мл). Время обработки каждой точки — 1 час.

Зависимости концентрации восстановителей и $[\text{H}^+]$ от времени похожи и близки к линейной. Их начальные выходы мало отличаются. Начальный выход восстановителей намного больше, но примерно через 10 мин он уменьшается до уровня окислителей и $[\text{H}^+]$. Это может

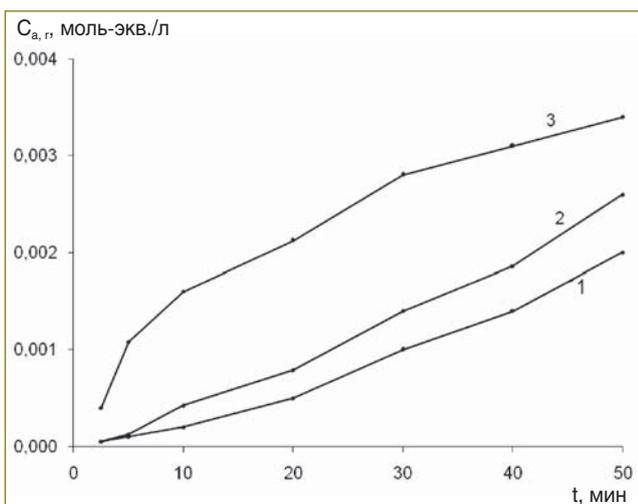


Рис. 2. Накопление активных частиц в объеме воды 150 мл: 1 — суммарный уровень восстановителей, титрование KMnO_4 ; 2 — концентрация $[\text{H}^+]$, pH-метрия; 3 — суммарный уровень окислителей, титрование тиосульфатом натрия. $C_{a,r}$ — концентрация моль-экв./л

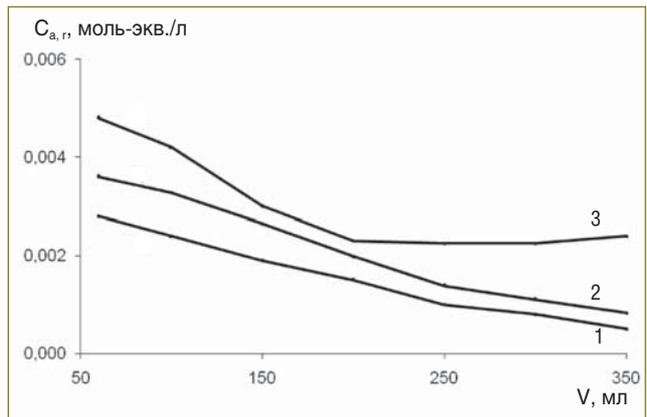


Рис. 3. Зависимость концентрации активных частиц $C_{a,r}$ (моль-экв./л) от объема обрабатываемой воды: 1 — суммарный уровень восстановителей, титрование KMnO_4 ; 2 — концентрация $[\text{H}^+]$, pH-метрия; 3 — суммарный уровень окислителей, окисление I (титрование тиосульфатом натрия)

быть связано с ростом концентрации восстановителей в газовой фазе. Видимо, когда концентрация накопившихся в газовой фазе продуктов достигает критической величины, они начинают оседать на стенках сосуда и скорость их поглощения жидкостью уменьшается. Накопление красно-коричневого осадка на стенках реакционного сосуда действительно наблюдается. Зависимости концентрации продуктов от объема реакционного сосуда значительно различаются. Концентрации восстановителей и $[\text{H}^+]$ увеличиваются с уменьшением объема воды, так что количество поглощенных водой продуктов примерно сохраняется. Для окислителей ситуация другая. При объеме воды от 60 до 200 мл количество поглощенного водой вещества примерно сохраняется, а при объемах от 200 до 350 мл количество окислителей растет пропорционально объему. При наблюдении обработанных растворов в течение 14 сут установлено, что величина pH сохраняется (~3) за все время наблюдения, а концентрация окислителей и восстановителей через 4 сут уменьшается до нуля.

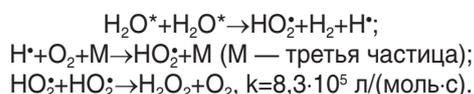
Идентификация первичных активных частиц в жидкости. Для идентификации первичных активных частиц OH^{\cdot} и HO_2^{\cdot} в воду вводили щавелевую кислоту и соль Мора. При длительной обработке активные продукты накапливаются, однако в начале процесса концентрация частиц, создаваемая внешним воздействием, мала, порядка выхода этих частиц в секунду. Поэтому при вводе вещества, концентрация которого порядка 10^{-3} моль/л, т.е. много больше концентрации любых первичных частиц, эти первичные частицы станут взаимодействовать в первую очередь с ним. Накопления вторичных продуктов в этом случае происходить не будет. Наблюдая расходование вещества, можно оценить вид первичных активных частиц и их выход.

Щавелевая кислота может окисляться с заметной скоростью только гидроксильными радикалами [10, 18]. Радикалы HO_2^{\cdot} с щавелевой кислотой не взаимодействуют. В процессе измерений первоначально оценивали объем раствора KMnO_4 , необходимый для титрования щавелевой кислоты. После обработки искровым раз-

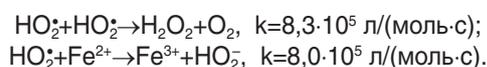
рядом расход KMnO_4 на титрование пробы практически не изменялся. Это означает, что первичные активные частицы с щавелевой кислотой не взаимодействуют, а стационарная концентрация гидроксильных радикалов, которые могут образовываться в ходе дальнейших превращений, не превышает 10^{-8} моль/л, т.е. первичные гидроксильные радикалы не образуются.

Возможным механизмом образования гидроксильных радикалов мог бы быть процесс $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{H}^\bullet$. Энергия разрыва молекулы воды составляет 116 ккал/моль [19]. Это соответствует энергии кванта 5,03 эВ, длине волны $\lambda \sim 246$ нм, т.е. под действием УФ-излучения с $\lambda < 246$ нм возможен распад молекулы воды с образованием гидроксильных радикалов. Однако вероятность этого процесса мала [20]. С заметной вероятностью гидроксильные радикалы образуются при $\lambda < 180$ нм.

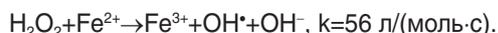
Можно предположить следующий механизм образования активных частиц через возбужденные состояния молекул воды:



В этом случае в акте образования активной частицы участвуют два фотона. Мы предполагаем, что первичной активной частицей является радикал HO_2^\bullet . Идентифицировать образование радикалов HO_2^\bullet можно с помощью соли Мора. Двухвалентное железо в соли Мора может окисляться как гидроксильными радикалами, $k_{\text{OH}} = 1,5 \cdot 10^6$ (моль·с) $^{-1}$, так и радикалами HO_2^\bullet , $k_{\text{HO}_2} = 8 \cdot 10^5$ (моль·с) $^{-1}$. Двухвалентное железо может также окисляться перекисью водорода, но медленно, $k_{\text{Fe}, \text{H}_2\text{O}_2} = 56$ л/(моль·с). Перед обработкой определили объем KMnO_4 , необходимый для титрования Fe^{2+} в соли Мора. Сразу после обработки титр раствора увеличился на величину, приблизительно равную титру воды после обработки. Через примерно 15 мин титр раствора уменьшался по сравнению с исходным уровнем (до обработки) на ту же величину, на которую увеличивался. Объяснить этот результат можно следующим образом. В процессе обработки искровым разрядом образуются радикалы HO_2^\bullet , которые реагируют как между собой, так и с железом соли Мора:



Вероятность первой реакции мала, так как мала концентрация радикалов. Во второй реакции с железом, содержащимся в соли Мора, образуется продукт диссоциации перекиси водорода HO_2^- , т.е. обе реакции приводят к образованию перекиси водорода. Титр раствора увеличивается за счет накопления перекиси. Далее перекись водорода реагирует с оставшимся в соли Мора железом:

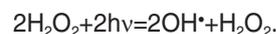


В этой реакции расходуется как образовавшаяся перекись водорода, так и двухвалентное железо в соли Мора. Реакция медленная, поэтому продолжается пос-

ле обработки и заканчивается расходом накопившейся перекиси.

Для оценки роли реакции $\text{H}^\bullet + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{M}$ (где M — третья частица) проводилась обработка воды с пониженным содержанием кислорода. Для этого воду барботировали азотом. При полном отсутствии кислорода выход радикалов HO_2^\bullet должен был бы уменьшиться в два раза, так как в образовании HO_2^\bullet не будет давать вклад реакция $\text{H}^\bullet + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{M}$. Реально же он уменьшился на 30%. Это можно считать естественным, так как раствор, контактирующий с воздухом, полностью освободить от растворенного кислорода вряд ли удастся. Таким образом, можно считать установленным, что под действием изучаемого искрового разряда в воде образуются первичные активные частицы — радикалы HO_2^\bullet . Согласно измерениям, скорость образования радикалов HO_2^\bullet составляет $(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$ моль(л·с) $^{-1}$.

Оценим возможность разложения перекиси водорода УФ-излучением разряда. Под действием пучка УФ-излучения перекись разлагается:



Радикалы OH^\bullet будут в свою очередь взаимодействовать с перекисью:



Скорость разложения перекиси водорода пучком УФ-излучения:

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = I_0(1 - \exp(-2,3 \cdot \varepsilon \cdot l \cdot [\text{H}_2\text{O}_2])).$$

Здесь: I_0 — интенсивность пучка УФ-фотонов; ε — коэффициент экстинкции, $\varepsilon = 18$ л/(моль·см); l — толщина слоя перекиси, см; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ — концентрация перекиси, моль/л.

При толщине слоя жидкости 0,5 см и $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (максимальной концентрации, накопленной к концу обработки) не более 3% фотонов расходуется на разложение перекиси. При этом появляются гидроксильные радикалы, концентрация которых равна нулю в начале обработки и возрастает с увеличением концентрации накопленной перекиси. Однако их выход мал и они не играют заметной роли.

Процесс снижения pH жидкости под действием излучения плазмы искрового разряда. Под действием электрического разряда на воздухе и в воде способны образовываться соединения азота. Механизмом их образования в зоне разряда может быть распад молекул $\text{N}_2 \rightarrow \text{N}^\bullet + \text{N}^\bullet$ и $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}^\bullet + \text{O}^\bullet$ и последующие реакции этих радикалов. Под воздействием УФ-излучения возможен процесс $\text{N}_2 + \text{O}_2 + \gamma \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}^\bullet$. Стабильными продуктами превращения азотсодержащих радикалов являются ионы NO_2^- и NO_3^- . С помощью ионоселективных электродов идентифицировано образование ионов NO_3^- (азотной кислоты). Концентрация обнаруженных этим методом ионов NO_3^- соотносится со снижением pH примерно на 90%. Концентрацию ионов $[\text{H}^+]$ определяли из

соотношения $[H^+] = 10^{-pH} - 10^{-pH_0}$, где pH и pH₀ — значения для обработанной и исходной воды соответственно. При pH < pH₀ полагали, что $[H^+] = 10^{-pH}$. Приблизительно можно считать, что $[H^+] = [NO_3^-]$. С увеличением объема воды pH раствора увеличивалась, т.е. уменьшалась концентрация NO₃⁻ (см. рис. 3, кривая 2). Зависимость $[H^+] = 10^{-pH} - 10^{-pH_0}$ от времени обработки для объема воды 5 мл представлена на рис. 2 (кривая 2).

Для оценки состава продуктов, образующихся под действием искрового разряда, проводили следующую процедуру. Обработывали искровым разрядом 220 мл воды в течение 2 ч. Затем 110 мл из этой пробы сразу использовали для анализа pH (pH=2,26), окислителей $(4,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л и восстановителей $(2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$ моль/л. Оставшиеся 110 мл обрабатывали вспышечным коронным электрическим разрядом в среде кислорода в течение 1 ч. Известно [10], что при такой обработке разлагаются все органические соединения. После обработки коронным разрядом пробу в реакторе с выключенным высоким напряжением выдерживали 24 ч, чтобы распался весь образовавшийся озон. На следующие сутки после обработки pH=2,46 окислители и восстановители не обнаружены (меньше 10⁻⁷ моль/л). Это означает, что основными окислителями и восстановителями, накапливающимися в воде, являются органические соединения. Они могут давать вклад около 10% в величину pH. Но такой же вклад в pH могут давать неидентифицированные ионы NO₂⁻, окисляющиеся вспышечным коронным электрическим разрядом до NO₃⁻ [6].

Идентификация окислителей и восстановителей.

При обработке воды искровым разрядом в ней накапливаются окислители и восстановители. Естественно предположить, что иод I⁻ окисляется озоном, а основным окислителем, реагирующим с KMnO₄, является перекись водорода, которая тоже дает вклад в окисление иода. Но наши эксперименты показывают, что в воде после обработки излучением искрового разряда нет ни озона, ни перекиси водорода. Во-первых, запаха озона при генерации разряда не чувствуется. Во-вторых, перекись не обнаружена в реакции с ионами титана. Известно, что при взаимодействии перекиси водорода с ионами титана должен образовываться специфический комплекс, придающий раствору желто-оранжевую окраску (λ=410 нм) [15]. Отсутствие окрашивания раствора при добавлении ионов титана дает верхний предел концентрации перекиси водорода 5·30⁻⁵ моль/л, в то время как концентрация восстановителей, титрующихся KMnO₄, составляет ~10⁻³ моль/л.

В ходе экспериментов отмечено, что на стенках корпуса разрядника и реакционной камеры накапливается красно-коричневый осадок. Изменения цвета воды визуально не наблюдалось. Анализ воды с помощью реактива Несслера показал, что в ней присутствуют ионы NH₄⁺. После 10 мин обработки их концентрация составляла ~100 мкг/л. Скорость образования NH₄⁺ — $(1,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-10}$ моль/(л·с).

Состав продуктов, накапливающихся в воде, оценивали методами УФ- и ИК-спектроскопии. Наблюдаемая форма УФ-спектра обработанной воды (рис. 4)

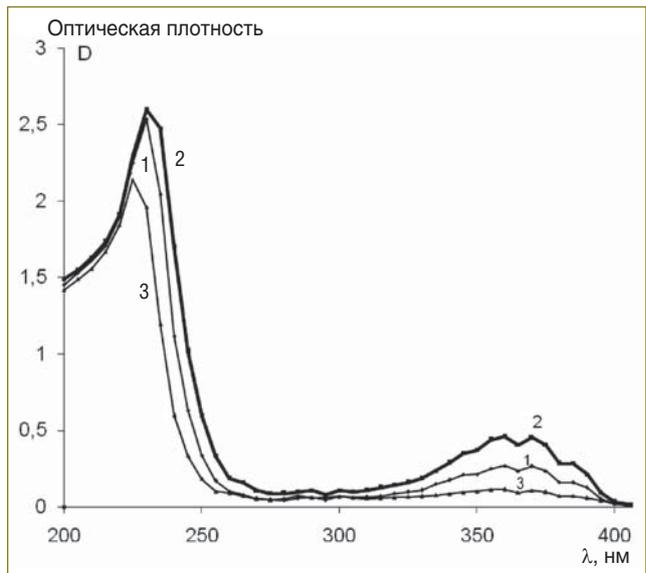


Рис. 4. УФ-спектры воды, обработанной излучением плазмы искрового разряда в течение 10–30 мин: 1 — 10 мин; 2 — 20 мин; 3 — 30 мин

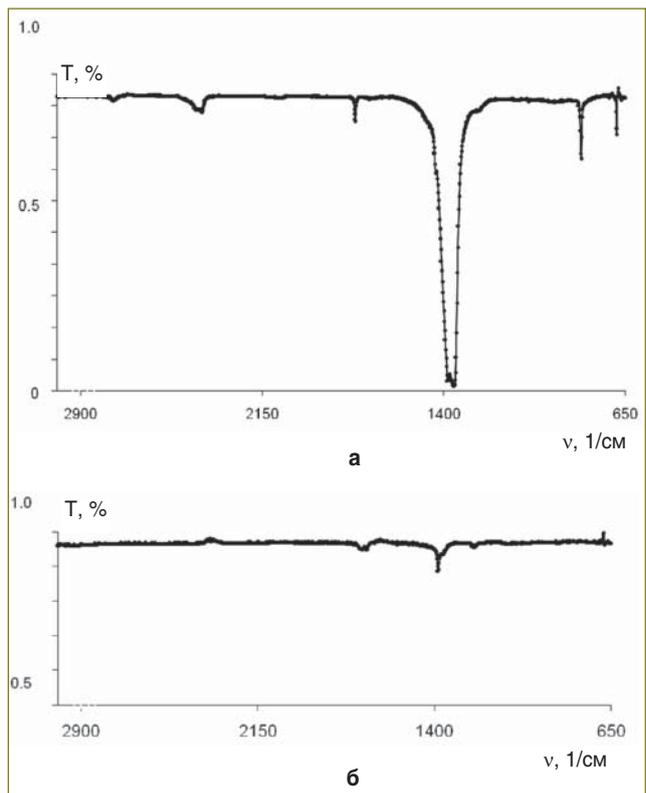


Рис. 5. ИК-спектры продуктов, образовавшихся при генерации искрового разряда на воздухе за 60 мин (а), за 1 мин (б); Т — пропускание, ν — волновое число

характерна для нитрозаминов [21]. Концентрация этих продуктов при обработке в течение 10 и 20 мин возрастает, а при увеличении времени воздействия до 30 мин снижается. Можно предположить, что нитрозамины расходуются при взаимодействии с другими продуктами.

Положение максимумов продуктов в ИК-спектрах, образующихся при генерации искрового электрического разряда на воздухе, и их соотношение с молекулярными структурами (по данным литературы)

Время обработки	№	Положение (от-до), 1/см	Максимум, 1/см	Высота пика, отн. ед.	Отнесение пиков экспериментальных ИК-спектров к молекулярным структурам [16]
60 мин	1	658–675	667	0,011	C≡C-H деформационные
	2	683–696	687	0,118	C≡C-H деформационные CH=CH деформационные цис-
	3	804–854	833	0,185	(R)O-N=O нитраты CN ароматические нитросоединения CN алифатические нитросоединения
	4	1211–1569	1350	0,81	C-H деформационные
			1359	0,902	OH деформационные
			1390	0,816	NH ₄ ⁺ аминокислотная полоса 2 -N-N=O нитрозамины C-C алкильные группы валентные (R)-N-O ₂ алифатические нитросоединения (R)ONO ₂ ковалентные нитраты C-N амины, C-N амиды
5	1749–1782	1776	0,079	R'R''C=O карбонильные соединения COOH β-аминокислоты (RC=O) ₂ O ангидриды кислот	
6	2374–2487	2424	0,04	(R) ₃ NH ⁺	
1 мин	1	671–680	678	0,027	C≡C-H деформационные
	2	690–719	700 713	0,009 0,007	C≡C-H деформационные
	3	1216–1232	1232	0,009	C-C группы
	4	1328–1500	1384	0,079	C-H, OH, NH ₄ ⁺ -N-N=O нитрозамины (R)-N-O ₂ нитросоединения (R)ONO ₂ нитраты
	5	1676-1745	1689	0,016	(R)O-N=O нитраты
1708			0,016	Транс- RHC= CHR	
1735			0,003	Цис- RHC= CHR R'R''C=N-R R'R''C=O карбонильные соединения -COOH α-аминокислоты (RC=O) ₂ O ангидриды кислот RC=ONH ₂ амиды RC=OOR'' сложные эфиры RC=OON карбоновые кислоты	

Были изучены ИК-спектры продуктов, образующихся под действием искрового электрического разряда на воздухе за 60, 30, 15, 5 и 1 мин. ИК-спектры после обработки кристаллического KBr излучением в течение 60 и 1 мин представлены на рис. 5. Перечень всех обнаруженных линий и соотношение пиков экспериментальных ИК-спектров с литературными данными приведены в таблице, из которой видно, что в газовой фазе образуются нитросоединения, содержащие группы CN и NH, и органические соединения с CH- и CC-группами. Известно, что азотсодержащие соединения играют большую роль в лечении различных заболеваний [22]. Поэтому применение искрового разряда в медицине имеет большие перспективы.

Заключение. Установлено, что излучение плазмы искрового разряда создает поток УФ-фотонов $(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{15} \text{ (см}^2 \cdot \text{с)}^{-1}$ с плотностью энергии $(2,0 \pm$

$0,3) \cdot 10^{-3} \text{ Дж(см}^2 \cdot \text{с)}^{-1}$, максимум спектра излучения — 220 нм. Под действием разряда в пробах воды снижается pH, накапливаются окислители и восстановители. Идентифицированы радикалы HO₂[•], начальный выход — $(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ моль(л} \cdot \text{с)}^{-1}$. Начальный выход кислотных остатков (увеличения [H⁺]) — $(5,8 \pm 1,6) \cdot 10^{-7} \text{ моль/(л} \cdot \text{с)}^{-1}$, окислителей — $(3,3 \pm 1,0) \cdot 10^{-6} \text{ моль-экв./л(л} \cdot \text{с)}^{-1}$, восстановителей — $(4,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-7} \text{ моль-экв./л(л} \cdot \text{с)}^{-1}$.

Основной вклад в снижение pH до уровня 2,8–3,0 и накопление окислителей и восстановителей дает ультрафиолетовое излучение с длиной волны $\lambda > 185 \text{ нм}$. Глубина проникновения излучения в жидкость составляет $3,0 \pm 0,5 \text{ см}$. Концентрация ионов NH₄⁺ после обработки излучением разряда в течение 10 мин — около 100 мкг/л. Скорость образования ионов NH₄⁺ — $(1,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-10} \text{ моль/(л} \cdot \text{с)}$. Содержание перекиси водорода в жидкости не превышает $5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$.

Доказано образование нитросоединений, содержащих группы CN, NH, и органических соединений, содержащих группы CH, CC. Основной вклад в снижение рН раствора дают окислы азота (90%) и органические соединения (10%).

Активные продукты, формирующиеся в жидкой и газовой фазе разряда, вероятно, образуются и внутри клетки. Оксиды азота и радикальные продукты участвуют во многих метаболических процессах, в частности таких, как апоптоз и пролиферация клеток. Поэтому изучение состояния клеток и организма в целом в ответ на излучение плазмы искрового разряда имеет большое значение для биомедицинских исследований.

Литература

1. Ruf S., Lehmann A., Hannig M., Schafer B., Schubert A., Feldmann U., Schindler A. Killing of adherent oral microbes by a non-thermal atmospheric plasma jet. *Journal of Medical Microbiology* 2010; 59: 206–212. doi:10.1099/jmm.0.013714-0.
2. Lopez Garcia J., Asadinezhad A., Pachernik J., Lehocky M., Junkar I., Humpolicek P., Saha P., Valasek P. Cell proliferation of HaCaT keratinocytes on collagen films modified by argon plasma treatment. *Molecules* 2010; 15; doi:10.3390/molecules15042845. p. 2845–2856.
3. Иванова И.П., Заславская М.И. Бицидный эффект некогерентного импульсного излучения искрового разряда в экспериментах in vitro и in vivo. *Соврем технол мед* 2009; 1: 28–31.
4. Fridman A. *Plasma Chemistry*. Cambridge: Cambridge University Press; 2008; 1024 p. Internet: <http://www.cambridge.org/9780521847353>.
5. Иванова И.П., Трофимова С.В., Пискарев И.М., Князев Д.И., Тимуш А.В., Бурхина О.Е., Литвинова Л.Г. Влияние активных форм кислорода низкотемпературной газоразрядной плазмы на резистентность мембран клеток. *Вестник Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского* 2011; 2(2): 190–195.
6. Hickling A. Electrochemical processes in glow discharge at the gas-solution interface. *Modern Aspects of Electrochemistry* 1971; 6: 329–373.
7. Denaro A.R. A model for glow discharge electrolysis. *Electrochimica Acta* 1976; 20: 669–673.
8. Mazzocchin G.-A., Bontempelli G., Magno F. Glow discharge electrolysis on methanol. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 1973; 42(2): 243–252.
9. Sen Gupta S.K., Singh R., Srivastava A.K. Chemical effects of anodic contact glow discharge electrolysis in aqueous formic acid solutions: formation of oxalic acid. *Indian Journal of Chemistry* 1995; 34A: 459–461.
10. Аристова Н.А., Пискарев И.М. Вспышечный коронный электрический разряд как источник химически активных частиц. В кн.: *Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Серия Б. Т. XI-5. Под ред. Лебедева Ю.А., Платэ Н.А., Фортова В.Е.* М: Издательство ЯНУС-К; 2006; с. 310–341.
11. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М: Наука; 2004. 496 с.
12. Спилов Г.М., Лукьянов Н.Б., Шлепкин С.И., Волков А.А., Моисеенко А.Н., Маркевцев И.М., Иванова И.П., Заславская М.И. Устройство для воздействия на биообъект. Патент РФ №2358773. 2009.
13. Государственная фармакопея Российской Федерации. М: Издательство «Научный центр экспертизы средств медицинского применения»; 2008; 704 с.
14. Беляева Т.В. Аналитическая химия. СПб; 2004; 103 с.
15. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Часть 2. 1969. М: Химия; с. 1032.
16. Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О., Федупина Т.Г.

Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений. СПб: ГЛТА; 2007; 30 с.

17. Пискарев И.М. Выбор условий электрического разряда при генерировании химически активных частиц для разложения примесей в воде. *Журнал технической физики* 1999; 69(1): 58–63.
18. Конькова Т.В., Почиталкина И.А., Либерман Е.Ю. Каталитическое окисление щавелевой кислоты в водных растворах пероксидом водорода. *Катализ в промышленности* 2007; 3: 14–17.
19. Веденеев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н., Медведев В.А., Франкевич Е.Л. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. *Справочник*. М: Изд. АН СССР; 1962; 214 с.
20. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. М: Мир; 1981; 500 с.
21. Анисимова Н.А. Идентификация органических соединений. Горно-Алтайск: Издательство Горно-Алтайского госуниверситета; 2009; 118 с.
22. Ванин А.Ф., Чазов Е.И. Перспективы создания на основе динитрозильных комплексов железа с тиолсодержащими лигандами лекарственных средств различного действия. *Биофизика* 2011; 56(2): 304–315.

References

1. Ruf S., Lehmann A., Hannig M., Schafer B., Schubert A., Feldmann U., Schindler A. Killing of adherent oral microbes by a non-thermal atmospheric plasma jet. *Journal of Medical Microbiology* 2010; 59: 206–212. doi:10.1099/jmm.0.013714-0.
2. Lopez Garcia J., Asadinezhad A., Pachernik J., Lehocky M., Junkar I., Humpolicek P., Saha P., Valasek P. Cell proliferation of HaCaT keratinocytes on collagen films modified by argon plasma treatment. *Molecules* 2010; 15; doi:10.3390/molecules15042845. p. 2845–2856.
3. Ivanova I.P., Zaslavskaya M.I. *Sovrem Tekhnol Med — Modern Technologies in Medicine* 2009; 1: 28–31.
4. Fridman A. *Plasma Chemistry*. Cambridge: Cambridge University Press; 2008; 1024 p. Internet: <http://www.cambridge.org/9780521847353>.
5. Ivanova I.P., Trofimova S.V., Piskarev I.M., Knyazev D.I., Timush A.V., Burkhina O.E., Litvinova L.G. *Vestnik Nizhegorodskogo gosudarstvennogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo — Herald of Nizhny Novgorod State University named after N.I. Lobachevsky* 2011; 2(2): 190–195.
6. Hickling A. Electrochemical processes in glow discharge at the gas-solution interface. *Modern Aspects of Electrochemistry* 1971; 6: 329–373.
7. Denaro A.R. A model for glow discharge electrolysis. *Electrochimica Acta* 1976; 20: 669–673.
8. Mazzocchin G.-A., Bontempelli G., Magno F. Glow discharge electrolysis on methanol. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 1973; 42(2): 243–252.
9. Sen Gupta S.K., Singh R., Srivastava A.K. Chemical effects of anodic contact glow discharge electrolysis in aqueous formic acid solutions: formation of oxalic acid. *Indian Journal of Chemistry* 1995; 34A: 459–461.
10. Aristova N.A., Piskarev I.M. Vspyshechnyy koronnyy elektricheskiy razryad kak istochnik khimicheski aktivnykh chastits. V kn.: *Entsiklopediya nizkotemperaturnoy plazmy. Seriya B. T. XI-5. Pod red. Lebedeva Yu.A., Plate N.A., Fortova V.E.* [Encyclopedia of low temperature plasma. Series B. T. XI-5]. Pod red. Lebedeva Yu.A., Plate N.A., Fortova V.E. [Lebedev Yu.A., Plate N.A., Fortov V.E. (editors)]. Moscow: Izdatel'stvo YaNUS-K; 2006; p. 310–341.
11. Kutepov A.M., Zakharov A.G., Maksimov A.I. *Vakuumno-plazmennoe i plazmenno-rastvornoe modifitsirovanie polimernykh materialov* [Vacuum-plasma and plasma-solution modification of polymer materials]. Moscow: Nauka; 2004. 496 p.
12. Spirov G.M., Luk'yanov N.B., Shlepkin S.I., Volkov A.A., Moiseenko A.N., Markevtsev I.M., Ivanova I.P., Zaslavskaya M.I. *Ustroystvo dlya vozdeystviya na bioob'ekt* [The bio-object effect device] Patent RF №2358773. 2009.
13. *Gosudarstvennaya farmakopeya Rossiyskoy Federatsii* [State Pharmacopeia of the Russian Federation]. Moscow: Izdatel'stvo

Nauchnyy tsentr ekspertizy sredstv meditsinskogo primeneniya; 2008; 704 p.

14. Belyaeva T.V. *Analiticheskaya khimiya* [Analytical Chemistry]. Saint Petersburg; 2004; 103 p.

15. Sharlo G. *Metody analiticheskoy khimii. Kolichestvennyy analiz neorganicheskikh soedineniy. Chast' 2* [Methods of analytical chemistry. Qualitative analysis of inorganic compounds. Part 2]. Moscow: Khimiya; p. 1032.

16. Vasil'ev A.V., Grinenko E.V., Shchukin A.O., Fedulina T.G. *Infrakrasnaya spektroskopiya organicheskikh i prirodnykh soedineniy* [Infrared spectroscopy of organic and natural compounds]. Saint Petersburg: GLTA; 2007; 30 p.

17. Piskarev I.M. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki — Applied Physics Journal* 1999; 69(1): 58–63.

18. Kon'kova T.V., Pochitalkina I.A., Liberman E.Yu. *Kataliz v promyshlennosti — Catalysis in Industry* 2007; 3: 14–17.

19. Vedeneev V.I., Gurvich L.V., Kondrat'ev V.N., Medvedev V.A., Frankevich E.L. *Energii razryva khimicheskikh svyazey. Potentsialy ionizatsii i srodstvo k elektronu. Spravochnik* [Energies of chemical bond opening. Ionization potentials and electron affinity. Reference guide]. Moscow: Izd. AN SSSR; 1962; 214 p.

20. Okabe Kh. *Fotokhimiya malykh molekul* [Photochemistry of small molecules]. Moscow: Mir; 1981; 500 p.

21. Anisimova N.A. *Identifikatsiya organicheskikh soedineniy* [Organic compounds identification]. Gorno-Altaysk: Izdatel'stvo Gorno-Altayskogo gosuniversiteta; 2009; 118 p.

22. Vanin A.F., Chazov E.I. *Biofizika — Biophysics* 2011; 56(2): 304–315.