№ 2

декабрь

2021

ISSN 2541-9811
(online)

Российская академия наук

Электронный журнал

ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Chemical Safety Science

http://chemsafety.ru

ФИЦ ХФ РАН

Российская академия наук

Электронный журнал

ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Chemical Safety Science

Том 5 № 2 декабрь 2021

Рецензируемый журнал основан в декабре 2016 года
Выходит 2 раза в год

ISSN 2541-9811(online)

Учредитель журнала Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

Мясоедов Борис Федорович – академик РАН, научный руководитель МЦАИ РАН, Москва, Россия

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

Кумпаненко Илья Владимирович – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Алонсо-Ванте Николас (Nicolas Alonso-Vante) – профессор, Университет Пуатье, Пуатье, Франция

Анисимов Александр Владимирович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химического факультета МГУ, Москва, Россия

Банеманн Детлеф В. (Detlef W. Bahnemann) – доктор химических наук, профессор факультета естествознания Ганноверского университета им. Лейбница. Ганновер, Германия

Берлин Александр Александрович – академик РАН, научный руководитель ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

Даниелян Карине Суреновна – доктор географических наук, кандидат биологических наук, общественный, политический и государственный деятель, профессор, заведующая кафедрой экологии и устойчивого развития, Армянский государственный педагогический университет имени Хачатура Абовяна, Ереван, Республика Армения

Колмаков Константин Михайлович	– доктор технических наук, профессор кафедры «Химия», ПГУ, Пенза, Россия
Кондратьев Владимир Борисович	– доктор технических наук, генеральный директор, ГосНИИОХТ, Москва, Россия
Кнез Желько (Željko Knez)	– доктор технических наук, профессор факультета химии и химической технологии Мариборского Университета, член Академии наук Словении, Марибор, Словения
Кулак Анатолий Иосифович	– член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, директор ИОНХ НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь
Лобанов Антон Валерьевич	– профессор, доктор химических наук, Московский государственный педагогический университет, Москва, Россия
Морозов Игорь Иллиодорович	– доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Петросян Валерий Самсонович	– доктор химических наук, профессор, эксперт ООН по химической безопасности, заведующий лабораторией, МГУ, Москва, Россия
Печенюк Олег Викторович	– доктор делового администрирования (DBA), член Общественного совета Министерства экономики Кыргызской Республики, директор НПО «Независимая экологическая Экспертиза», Бишкек, Кыргызстан
Савицкая Татьяна Вадимовна	– доктор технических наук, профессор кафедры компьютерно-интегрированных систем в химической технологии, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
Саратовских Елена Анатольевна	– доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник, ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия
Сперанская Ольга Александровна	– кандидат физико-математических наук, Руководитель Центра «Эко-Согласие» некоммерческая общественная организация, Москва, Россия
Стороженко Павел Аркадьевич	– академик РАН, доктор химических наук, генеральный директор, ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС, Москва, Россия
Стрельников Владимир Николаевич	– член-корреспондент Российской академии наук, директор ИТХ УрО РАН, Пермь, Россия
Сычик Сергей Иванович	– кандидат медицинских наук, доцент, директор республиканского унитарного предприятия «Научно-практический центр гигиены», Минск, Республика Беларусь
Сякste Николас (Nikolajs Sjakste)	– действительный член академии наук Латвии, профессор, доктор биологических наук, Латвийский университет, Рига, Латвия
Тервурт Елена (Elena Tervoort)	– PhD, Швейцарская высшая техническая школа Цюриха, Цюрих, Швейцария

Тихомирова Елена Ивановна – доктор биологических наук, профессор, заведующая кафедрой «Экология», Саратовский технический университет, Саратов, Россия

Трегер Юрий Анисимович – доктор химических наук, советник, НИИЦ «Синтез», Москва, Россия

Чая Кристина (Krystyna Czaja) – профессор, доктор технических наук, заведующая кафедрой «Химическая технология и химия полимеров», Опольский университет, Ополе, Польша

Штамм Елена Валентиновна – доктор химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

РЕДАКЦИЯ

Ковалева Наталья Юрьевна – ответственный редактор, заведующая редакцией, кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

Крашенинников Вадим Геннадьевич – редактор, администратор сайта издания, кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

Новикова Анастасия Владимировна – редактор, переводчик, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

Тихонов Игорь Петрович – координатор, кандидат технических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

Эпинатьев Игорь Даниилович – редактор, кандидат технических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

Дюбанов Михаил Викторович – секретарь редакции, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

Адрес редакции:
119991 Москва, ул. Косыгина д. 4, стр. 5, тел. +7 495 939-71-18;
E-mail: info@chemsafety.ru, сайт: http://chemsafety.ru

Москва

СОДЕРЖАНИЕ

Химическая безопасность. Том 5, № 2, декабрь 2021

Технологии ликвидации источников химической опасности

СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К РАЗРАБОТКЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ОРГАНИЗОВАННЫХ МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ДЕТЕРГЕНТОВ ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ОБЗОР
Т.М. Прокопьева, А.Б. Миргородская, И.А. Белоусова, Т.М. Зубарева, М.К. Туровская, Б.В. Панченко, Н.Г. Разумова, Т.С. Гайдаш, В.А. Михайлов 8

ОСОБЕННОСТИ ОЧИСТКИ ДИЦИКЛОГЕКСИЛ-18-КРАУН-6 ЧЕРЕЗ ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ С HN-КИСЛОТНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ МОЛЕКУЛАМИ
В.Н. Глушко, Н.Ю. Садовская, Л.И. Блохина, С.К. Белусь, В.М. Ретивов, М.Ю. Жила 49

ПРОБЛЕМЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДОЕМОВ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИМИ СТОЧНЫМИ ВОДАМИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ И ВАРИАНТЫ ИХ РЕШЕНИЯ
Е.С. Дремичева 66

Материалы с новыми функциональными свойствами

УПРАВЛЯЕМЫЕ ВНЕШНИМ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ СРЕД ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЙ
В.Н. Горшенев, А.Е. Донцов, М.А. Яковлева 78

Утилизация и биодеградация отходов

ПОСЛЕСПИРТОВАЯ ЗЕРНОВАЯ БАРДА КАК ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ИСТОЧНИК БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
Н.Ш. Кайшева, А.Ш. Кайшев, М.В. Ларский 96

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОСЛЕСПИРТОВОЙ ЗЕРНОВОЙ БАРДЫ В КАЧЕСТВЕ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БЕТАИНОВ ГИДРОХЛОРИДОВ
Н.Ш. Кайшева, М.В. Ларский, А.Ш. Кайшев 114

УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА КАПРОЛАКТАМА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
Р.Р. Махкамов, А.Э. Курбанбаева, Ф.Р. Саидкулов, М.Л. Нурманова, Ш.К. Самандаров, Х.Р. Саидахмедова, Д.А. Холмуминова 130

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ШЛАКА СЖИГАНИЯ ТБО В КОМПЛЕКСНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ
С.А. Герайбейли, Р.А. Исмайлова 138

Индикация и идентификация опасных веществ

ОЦЕНКА ХИМИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИСУТСТВИЯ В ВОЗДУХЕ СОВРЕМЕННЫХ ЖИЛЫХ ЗДАНИЙ ВЕЩЕСТВ, ОБЛАДАЮЩИХ СЕНСИБИЛИЗИРУЮЩИМ ДЕЙСТВИЕМ
А.Г. Малышева, Н.В. Калинина 148

Мониторинг состояния почвы, воздуха, воды

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ БУРОВОЙ ПЛАТФОРМЫ
Ж.В. Сурикова, Д.О. Сидоренко, А.С. Коваленко 161

ОЦЕНКА УРОВНЯ ХИМИКО-ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ АРКТИЧЕСКИХ ТЕРРИТОРИЙ ЦЕНТРАЛЬНОЙ СИБИРИ – КРАСНОЯРСКИЙ КРАЙ
Бондарева Л.Г. 174

Химическая безопасность пищевой продукции

МИГРАЦИЯ БИСФЕНОЛА А ИЗ БУТЫЛОК ДЛЯ ПИТЬЯ МНОГОРАЗОВОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ, ПОСТУПАЮЩИХ НА РОССИЙСКИЙ РЫНОК
О.А. Сперанская, Я.Г. Гурский 186

Оценка и моделирование риска химической опасности

ПОВЫШЕНИЕ БЕЗОПАСНОСТИ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ ПУТЕМ АНАЛИЗА ИДЕНТИФИКАЦИИ ОПАСНОСТИ И ОЦЕНКИ ОПАСНОСТИ
А.Г. Бхавани, Р.К. Ганта 200

Источники химической опасности. Опасные химические вещества

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ УРАНА И ТОРИЯ В ПЛАЦЕНТЕ НА РАЗВИТИЕ ВРОЖДЕННЫХ ПАТОЛОГИЙ НОВОРОЖДЕННЫХ ДЕТЕЙ
Р.М. Тойчуев, К.Ш. Сакибаев, Э.Т. Тостоков, Г.Р. Тойчуева, Л.В. Жилова, Т.Р. Пайзилдаев, Ж.А. Мадыкова 210

ВЛИЯНИЕ РАДИОНУКЛИДНЫХ ФАКТОРОВ НА РАЗВИТИЕ АУТОИММУННОГО ТИРЕОИДИТА У ДЕТЕЙ СТАРШИХ КЛАССОВ.
Г.Р. Тойчуева 240

Общие вопросы по обеспечению химической безопасности

НАЦИОНАЛЬНЫЕ ПРИОРИТЕТЫ И ПОДХОДЫ К РАЗВИТИЮ СИСТЕМЫ РАЦИОНАЛЬНОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ
С.И. Сычик, И.И. Ильюкова, Т.Н. Пронина 252

ИНВЕНТАРИЗАЦИЯ ИСТОЧНИКОВ ПОСТУПЛЕНИЯ РТУТИ В ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ В АЗЕРБАЙДЖАНЕ
И.И. Мустафаев, Л.Ю Джаббарова, З.О. Набизаде 293

Издатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Оригинал-макет подготовлен редакцией журнала «Химическая безопасность»

CONTENTS

Chemical Safety Science (Khimicheskaya Bezopasnost'). V. 5, Issue 2, December 2021

Technologies for elimination of chemical hazards

MODERN APPROACHES TO THE DEVELOPMENT OF EFFICIENT ORGANIZED MICROHETEROGENEOUS SURFACTANT-BASED SYSTEMS FOR DECOMPOSITION OF ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS – A REVIEW
Tatiana M. Prokop'eva, Alla B. Mirgorodskaya, Irina A. Belousova, Tatiana M. Zubareva, Maria K. Turovskaya, B.V. Panchenko, Nina G. Razumova, Tatiana S. Gaidash, Vasiliy A. Mikhailov 8

SPECIAL ASPECTS OF THE PURIFICATION OF DICYCLOHEXYL-18-CROWN-6 THROUGH THE PREPARATION OF CRYSTALLINE STOICHIOMETRIC COMPLEXES WITH HN-ACID ORGANIC MOLECULES
Valentina N. Glushko, Nataliya Yu. Sadovskaya, Lidiya I. Blokhina1, Svetlana K. Belus', Vasiliy M. Retivov, Margarita Yu. Zhila 49

PROBLEMS OF POLLUTION OF WATER BODIES WITH OIL-CONTAINING WASTEWATER OF INDUSTRIAL ENTERPRISES AND OPTIONS FOR THEIR SOLUTION
Elena S. Dremicheva 66

Materials with new functional properties

SORPTION MATERIALS CONTROLLED BY AN EXTERNAL MAGNETIC FIELD FOR THE PURIFICATION OF AQUEOUS MEDIA FROM CONTAMINATION
Vladimir N. Gorshenyov, Alexander E. Dontsov, Marina A. Yakovleva 78

Utilization and biodegradation of wastes

DISTILLERY GRAIN AS A PHARMACEUTICAL SOURCE OF BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS
Nelli Sh. Kaisheva, Alexander Sh. Kaishev, and Mikhail V. Larskiy 96

THE USE OF DISTILLERY GRAINS AS A PHARMACEUTICAL RAW MATERIAL FOR THE PRODUCTION OF BETAINES HYDROCHLORIDES
Nelli Sh. Kaisheva, Mikhail V. Larskiy, and Alexander Sh. Kaishev 114

DISPOSAL OF CAPROLACTAM PRODUCTION WASTE FOR SYNTHESIS OF SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES
Ravshan R. Makhkamov, Arzigul E. Kurbanbaeva, Faizullo R. Saidkulov, Makhira L. Nurmanova, Shukhrat K. Samandarov, Khosiyat R. Saidakhmedova, Dilorom A. Kholmuminova 130

RESEARCH OF THE POSSIBILITY OF PROCESSING MSW COMBUSTION SLAG INTO COMPLEX MINERAL FERTILIZERS
Samira A. Geraybeyli, Rugiya A. Ismayilova 138

Indication and identification of hazardous substances

CHEMICAL SAFETY ASSESSMENT OF THE PRESENCE IN THE AIR OF MODERN RESIDENTIAL BUILDINGS, SUBSTANCES WITH A SENSITIZING EFFECT
Alla G. Malysheva, Natalia V. Kalinina 148

Monitoring soil, air, water status

ANALYTICAL CONTROL OF HEAVY METAL IONS CONTENT IN DRILLING PLATFORM WASTEWATER
Zhaneta V. Surikova, Dmitriy O. Sidorenko, Anastasia S. Kovalenko 161

ASSESSMENT OF THE LEVEL OF CHEMICAL AND ECOLOGICAL SAFETY OF THE ARCTIC TERRITORIES OF CENTRAL SIBERIA - KRASNOYARSKY KRAI
Lydia G. Bondareva 174

Chemical safety of food products

BISPHENOL A MIGRATION FROM REUSABLE DRINKING BOTTLES. CASE STUDY OF RUSSIAN MARKET
Olga A. Speranskaya, Yaroslav G. Gurskiy, Olga A. Ponizova 186

Chemical hazard assessment and risk modeling

IMPROVING CHEMICAL LABORATORY SAFETY BY ANALYZING HAZARD IDENTIFICATION AND HAZARD EVALUATION
A. Geetha Bhavani, Ramesh Kumar Ganta 200

Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances

THE EFFECTS OF URANIUM AND THORIUM IN PLACENTA ON THE DEVELOPMENT OF CONGENITAL DISORDERS IN NEWBORN CHILDREN
Rakhman M. Toichuev, Kyial Sh. Sakibaev, Erkin T.Tostokov, Gulnara R. Toichueva, Liudmila V. Zhilova, Timur R. Paizildaev, Zhanyl A. Madykova 210

THE EFFECTS OF RADIONUCLIDE FACTORS ON THE DEVELOPMENT OF AUTOIMMUNE THYROIDITIS (AIT) IN SENIOR CHILDREN.
Gulnara R. Toichueva 240

General information on chemical safety

NATIONAL PRIORITIES AND APPROACHES TO ESTABLISHMENT FOR A SOUND MANAGEMENT OF CHEMICALS IN REPUBLIC OF BELARUS
Sergey I. Sychik, Irina I. Ilyukova, Tatiana N. Pronina 252

INVENTORY OF MERCURY EMISSION SOURCES IN AZERBAIJAN
Islam I. Mustafaev, Lala Y. Jabbarova, Zarqalam O. Nabizade 272

Publisher: N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics,
Russian Academy of Sciences

The original layout was prepared by the editorial office of the Chemical Safety Science

Technologies for elimination of chemical hazards

UDC 541.124:541.183:547.288.4 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20001

Modern approaches to the development of efficient organized microheterogeneous surfactant-based systems for decomposition of organophosphorus compounds – a review

Tatiana M. Prokop'eva[1], Alla B. Mirgorodskaya[2], Irina A. Belousova[1], Tatiana M. Zubareva[1], Maria K. Turovskaya[1], Boris V. Panchenko[1], Nina G. Razumova[1], Tatiana S. Gaidash[1], and Vasiliy A. Mikhailov[1] ✉

[1]Public Institution "L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, Ukraine, e-mail: v_mikhailov@yahoo.com
[2]A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC KazSC of RAS, Kazan, Russia

Received: September 1, 2021; Revised: October 20, 2021; Accepted: October 28, 2021

Abstract – Ascertaining regularities in the effects of organized media on reactivity of organic compounds, establishing of quantitative relationships «structure – property – micellar effects», and searching for efficient ways of structure modifications and functionalization of microorganized systems offer broad potentials for governing the reaction rates. A good choice for decomposition of ecotoxic substrates is the use of reaction media agreeable to "green chemistry" criteria. Solutions of surfactants can serve these purposes. Three approaches were used in designing highly efficient organized microheterogeneous systems (OMS) suitable for development of catalytic systems on the basis of dimeric surfactants. The first involves structure variations in cationic surfactants for alkaline hydrolysis (length of spacer and tail, the nature of head group, and so on). The second consists in design of surfactants with reactive counterion; dihalogenohalogenates are the sources of nucleophilic-oxidizing species with a broad spectrum of activity. The third approach involves design of functionalized surfactants which are several orders of magnitude more efficient than their non-functionalized counterparts. Micellar effects in decomposition of 4-nitrophenyl esters of diethylphosphonic, diethylphosphoric and toluenesulfonic acids reach ~ 10^2 in alkaline hydrolysis, and 10^4 in the systems involving functionalized surfactants. The reagent concentrating and change in nucleophilic reactivity by transferring the reaction from water into the micellar pseudophase contribute significantly to the observed rate acceleration. Hydrophobic properties of surfactant and substrate, mainly the nature of the head group and spacer-are essential.

Keywords: organophosphorus compounds, cationic and dicationic surfactants, micellar catalysis

---

Технологии ликвидации источников химической опасности

УДК 541.124:541.183:547.288.4 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20001

Современные подходы к разработке эффективных организованных микрогетерогенных систем на основе детергентов для разложения фосфорорганических соединений. Обзор

Т. М. Прокопьева[1], А. Б. Миргородская[2], И. А. Белоусова[1], Т. М. Зубарева[1], М. К. Туровская[1], Б. В. Панченко[1], Н. Г. Разумова[1], Т. С. Гайдаш[1], В. А. Михайлов[1]✉

[1]Государственное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», Донецк, Украина, e-mail: v_mikhailov@yahoo.com
[2]Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

Поступила в редакцию: 01.09.2021, после доработки: 20.10.2021 г., принята в печать: 28.10.2021 г.

Аннотация – Выяснение закономерностей влияния организованных сред на реакционную способность органических соединений, установление количественных закономерностей «структура–свойство–мицеллярные эффекты» и поиск путей модификации и функционализации микроорганизованных систем открывают широкие перспективы управления скоростями химических реакций. Решение такой задачи напрямую связано с минимизацией актов террористического воздействия и техногенных аварий. Разложение субстратов-экотоксикантов предполагает использование реакционной среды, удовлетворяющей критериям «Green chemistry», что является необходимым условием, и таковыми выступают растворы ПАВ. Для создания высокоэффективных организованных микрогетерогенных систем (ОМС) для катализа на основе димерных ПАВ были реализованы три следующих направления. Первое – варьирование структуры катионных ПАВ в реакциях щелочного гидролиза. Второе – конструирование ПАВ с реакционноспособным противоионом (дигалогенгалогенат) – системы широкого спектра действия, одновременно выступающей источником нуклеофильно-окислительного реагента и реализующей преимущества ОМС. Третье – формирование функционализированных наноразмерных ансамблей, обладающих на порядки более высокой эффективностью, чем не функционализированные. Мицеллярные эффекты в реакциях разложения 4-нитрофениловых эфиров диэтилфосфоновой, диэтилфосфорной и толуолсульфоновой кислот достигают ~ 10^2 (щелочной гидролиз) – 10^4 раз (системы на основе функционализированных ПАВ). При этом основной вклад в наблюдаемое ускорение при переносе процесса из воды в мицеллярную псевдофазу вносят эффекты концентрирования реагентов и изменение нуклеофильной реакционной способности. В этом случае важное значение имеют гидрофобные свойства ПАВ и субстратов, природа катионной части головной группы и мостикового звена.

Ключевые слова: фосфорорганические соединения, катионные и дикатионные ПАВ, мицеллярный катализ.

INTRODUCTION

Decomposition of ecotoxicants (pesticides, chemical warfare agents, including highly toxic organophosphorus compounds (OPC) [1]) poses an acute problem which is directly connected with environmental safety, minimization of consequences of technogenic accidents and terrorist attacks. All of these require comprehensive studies involving examination of the reactivity of currently available systems for decomposition of ecotoxicants, an evaluation of the factors governing the rates of their destruction, and development of the theoretical basis for quantitative assessment of “structure-property-reactivity” relationships in such systems [2–10].

Recent works in the field show considerable promise from both of “normal” and α-nucleophiles for organized microheterogeneous systems (micellar solutions,

microemulsions, etc.). This way we can provide a means for development of the systems characterized by high efficiency, versatility, simplicity and safety in operation [2–12].

An alkaline hydrolysis is one of the simplest reactions used in decomposition of organophosphorus compounds in water [13–18]. Reaction rates of phosphorus acid esters are not very large, and require concentrated alkaline solutions to use, which are extremely aggressive media. Highly reactive inorganic α-nucleophiles, HOO^- and ClO^- anions are of particular interest as basic constituents of formulations for decomposition of ecotoxicants. For obvious reasons, detailed studies of reaction mechanisms involving α-nucleophiles, and development of the formulations on their basis were carried out with chemical warfare agents [18–24]. Nucleophilic attack of peroxide anion on phosphorus atom results in a fast decomposition of OPC to form peroxy acids followed by their hydrolysis. Predominant research activity in the last years was focused on the development of universal systems on the basis of hydrogen peroxide. In such systems HOO^- ion and H_2O_2 serve as a nucleophilic and oxidizing agent, respectively. However, H_2O_2 is a weak oxidizer, and hence the advanced methods of its activation with the use of peroxycarbonates, peroxymolibdates, and others were proposed [25, 26]. In this respect the systems involving hypochlorous acid derivatives exhibit a wide spectrum of action. Despite the pronounced nucleophilic-oxidizing properties of $HClO/ClO^-$ couple, hypochlorite solutions have a number of essential disadvantages such as low storageability, high corrosiveness, toxicity, etc.

A further group of highly reactive α-nucleophiles, namely, hydroxylamine derivatives – oximes, amidoximes and hydroxamic acids, – is worthy of note. All of these are capable of "mild" decomposition of OPC and can serve as efficient antidotes - reactivators of OPC-inhibited acetylcholinesterase [27–34].

It is unlikely that further increase in reactivity of α-nucleophiles can be obtained by their structural modification. An examination of Brønsted relationships for anionic oxygen α-nucleophiles revealed that hydroxylamine anion (pK_a 13.71) reaches the maximum possible reactivity (Fig. 1) [35–36]. Hence, design of suitable nucleophilic-oxidizing reagents requires new approaches, namely, further search for activators of H_2O_2, preparation of the stable solid sources of "active" halogen, and, finally, wide structure variations of hydroxylamine derivatives, first of all, low-basicity oximes, for efficient detoxification under mild conditions.

As was mentioned above, one of the ways for preparation of efficient reagents is the use of organized microheterogeneous systems (OMS) - micelles, lamellar structures, microemulsions. Such systems have an obvious merit, that is, compatibility with the requirements of "green chemistry". Recently a special attention is given to decomposition of OPC in the presence of surfactants. Firstly, micellar solutions provide ~10^2 – 10^3 fold increase in the reaction rates as compared with those in water. Secondly, variations in experimental conditions make it possible to control the reaction rates.

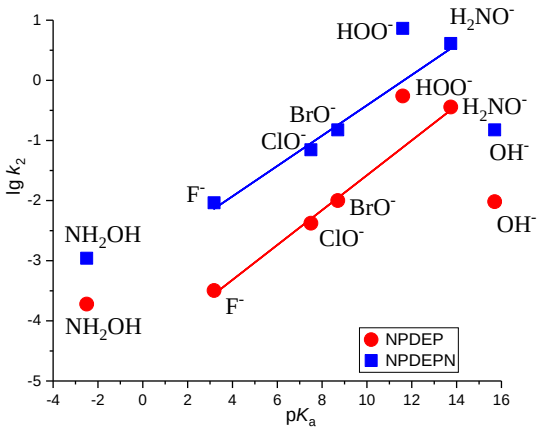


Fig.1. Brønsted plots for reaction of 4-nitrophenyl diethylphosphate (NPDEP) and 4-nitrophenyl diethylphosphonate (NPDEPN) with inorganic α-nucleophiles; μ 1.0 M (KCl), 25°C.

Thirdly, the use of OMS facilitates the solubilization of OPC which are only slightly soluble in water. And, finally, an increase in reaction rates due to micellar catalysis is observed at extremely low, down to $10^{-3}-10^{-2}$ M, concentration of surfactant. Additionally, modifications in the surfactants can give rise to biodegradable compounds [37–41].

Transferring the reaction from water into micellar pseudophase, an increase in observed reaction rates ($k_{obs.}$, s^{-1}) is caused mainly by reagent concentrating in micelles [13–16, 28–30, 37, 42–46]. In this case a change in nucleophilic reactivity is not too large, whereas the second-order rate constant ($k_2^{m.}$, $M^{-1}s^{-1}$) can both increase and decrease relative to those in water (k_2^{w}, $M^{-1}s^{-1}$) [14–16, 28–30, 42].

Below are given three approaches employed in designing the organized catalytic systems on the basis of monomeric and dimeric surfactants.

The first approach consists in structure variations of cationic surfactants in alkaline hydrolysis of OPC. Wide diversity in the structure variations of the cationic moiety in the head group, spacer and alkyl "tail", together with the "surfactant structure – property – micellar effects" relationships can provide a basis for the development of formulations, compositionally simple and economically more attractive for removal/detoxication of OPC.

The second involves the use of new sources of "active" halogen which exhibit a wide range of action. Such surfactants with a reactive counterion are unique in that they can act as the sources of both nucleophilic and/or oxidizing agent.

And, finally, the third approach lies in development of functionalized assemblies, which, as the natural enzyme compounds, are by orders of magnitude more efficient than their non-functionalized counterparts.

To resolve the problems in these directions, detailed studies required on micelles formation (and, more generally, aggregation) in aqueous solutions and other organized media, coupled with ascertaining the driving forces of such processes. Dicationic surfactants are capable of forming supermolecular assemblies whose structure is outside the scope of long-held views on micelle formation [42]. Studies on the behavior of such assemblies and design of new sources of "active" halogen

necessitate the use of modern experimental techniques developed in the past decade [42–43].

In some respects, the present study is a generalization of our findings; also included are some considerations regarding the future research. Hence the present brief review does not include comprehensive evaluation of a body of information available in literature on this problem. The most relevant publications will be cited in the subsequent discussion as needed. To be more specific, we attempted to give a number of the most representative examples of our findings on decomposition of ecotoxic compounds in micellar solutions and discuss some approaches useful in designing new surfactants which make it possible to govern the rates and courses of micellar reactions under mild conditions (pH, temperature, concentration).

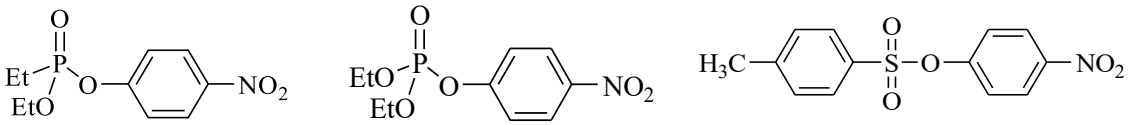
EXPERIMENTAL SECTION

Synthesis and purification of the substrates, 4-nitrophenyl esters of diethyl phosphonic, diethyl phosphoric and toluenesulfonic acids, was described elsewhere [44, 45]. Ethanediyl-1-2-bis(dimethylalkylammonium) and propanediyl-1,2-bis(dimethylhexylammonium) dibromides were synthesized as reported in [46–48]. Synthesis and purification of dimeric surfactants with the spacers containing hydroxy and ester moieties were described in [46, 48]. Preparation of dibromobromates with a varied cationic fragment and dibromobromates of dicationic surfactants was described elsewhere [49-51]. Functionalized surfactants were synthesized similarly to the procedures described in [44, 45, 52–55]. Structure and purity of the compounds was confirmed by elemental analysis and ^{1}H NMR techniques. ^{1}H NMR spectra were recorded on a Bruker NMR spectrometer Avance-II-400 (400 MHz for protons).

RESULTS AND DISCUSSION

Substrates

Hydrolysis of 4-nitrophenyl esters of dietylphosphonic (NPDEPN), diethylphosphoric (NPDEP) and toluenesulphonic (NPOTos) acids (Fig. 2) was picked as model process for decomposition of widely used ecotoxicants.



NPDEPN NPDEP NPOTos

Fig. 2. Structure of substrates.

The substrates were selected relying on the following considerations. The first two substrates are organophosphorus compounds, one of them, NPDEP, was widely used as a pesticide [1]. The esters of phosphoric and phosphonic acids are similar in their hydrophobic properties, whereas the reactivity of NPDEPN is ten times that of NPDEP. At the same time, k_2^w (NPOTos) ≈ k_2^w (NPDEP), $M^{-1}s^{-1}$ [31–33, 35, 36], whereas the solubilizing efficiency of tosylate is an order of magnitude higher than that of organophosphorus compounds [44]. It makes possible with this set of

substrates to trace the impact of the reaction center electrophilicity and substrate hydrophobic properties on micellar effects.

Alkaline hydrolysis of substrates

During the last two decades new possibilities in designing the organized microheterogeneous systems were associated with dimeric (Gemini) surfactants [2, 4–6, 32, 36, 41–43, 64–70]. Structure variations in spacer and head groups can give rise to a wide diversity of dimeric surfactants, including the compounds with enhanced affinity for water due to the presence of hydroxyl groups, as well as ether and carbonyl oxygen atoms. It is this structure feature was proved to be responsible for physico-chemical specificity of dimeric surfactants. Recent studies showed that the aqueous microheterogeneous systems with extremely low concentration (down to 10^{-3} M) of dimeric surfactants are highly favorable reaction media for hydrolytic decomposition of the esters of carboxylic [16] and phosphoric [71, 72] acids.

Kinetic regularities in decomposition of substrates by hydroxide ion

Kinetic behavior of surfactants I–IV, VI and VII in decomposition of NPDEPN, NPDEP and NPOTos by hydroxide ion has been studied in details [13, 16, 37, 51]. Micellar effects of the dimeric surfactants were compared with those of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB, V).

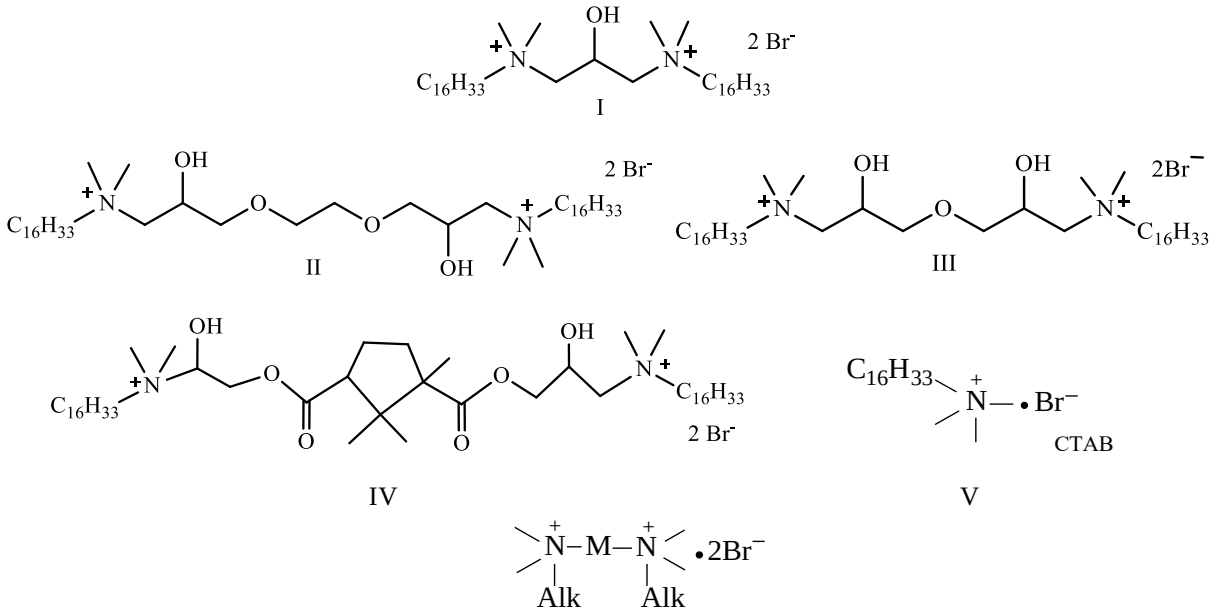


Fig. 3. Structure of dimeric cationic (I–IV) and tetraalkylammonium (VI, VII) surfactants, and CTAB (V).

An introduction of hydroxyl groups into the spacer fragment of the dimeric surfactants can give rise to micellar catalytic systems with low Krafft temperature and highly polar microenvironment, which is favorable to the closest approach of small hydrophilic ions and hydrophobic substrates in the micellar pseudophase. Fig. 4 (a, b) gives the plots «$k_{obs.}$– pH» at a constant c_0, and «$k_{obs.} – c_0$ » at a constant pH for decomposition of NPDEPN in the presence of dimeric surfactants and monomeric

CTAB (V). The observed rate constants increase both with pH and surfactant concentration; a maximum micellar catalytic effect is no more than ~ 10^2-fold (Table 1).

Experimentally, alkaline hydrolysis proceeds through two parallel routes in micellar (m) and aqueous (w) phases with the second-order rate constants, k_2^w and k_2^m ($M^{-1}\cdot s^{-1}$) for hydroxide ion in water and micelles, respectively (Scheme 1).

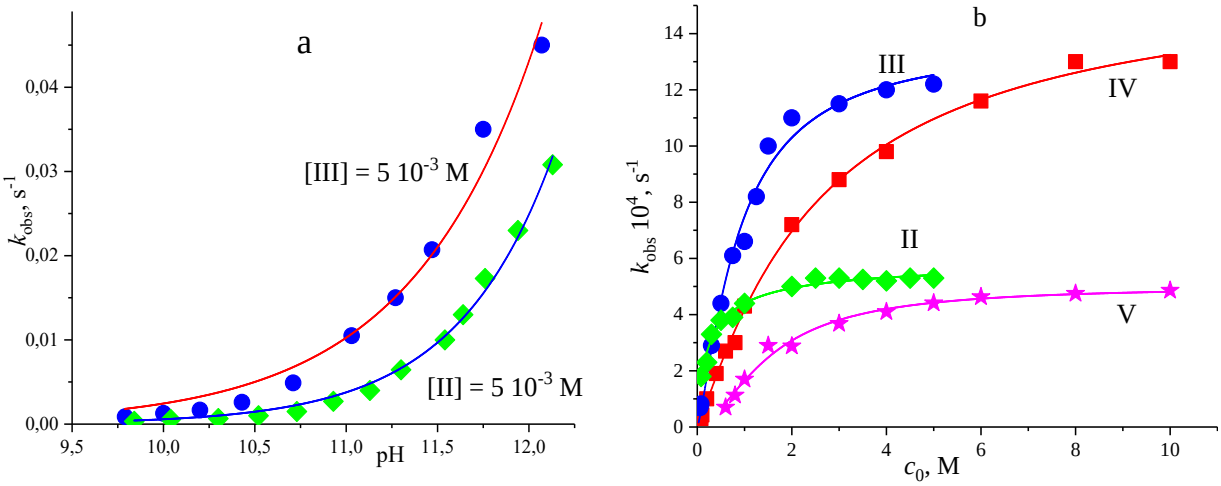


Fig. 4. Observed rate constants ($k_{obs.}$, s^{-1}) vs pH (a) and concentration of surfactant (c_0, M), pH 10.0 (b) in reaction of NPDEPN with hydroxide ion; 25°C

Table 1. Observed rate constants of alkaline hydrolysis of NPDEPN in water and in the presence of dimeric surfactants; micellar catalytic effects

Surfactant	pH 10.0, c_0 $2\cdot10^{-3}$ M			pH 10.0, c_0 $5\cdot10^{-3}$ M		
	$k_{obs.}$, s^{-1}	$k^m_{obs.}/k^w_{obs.}$	$k^m_{obs.}/k^{CTAB}_{obs.}$	$k_{obs.}$, s^{-1}	$k^m_{obs.}/k^w_{obs.}$	$k^m_{obs.}/k^{CTAB}_{obs.}$
I	$7.10\cdot10^{-4}$	47	2.5	-	-	-
II	$5.30\cdot10^{-4}$	35	1.8	$5.30\cdot10^{-4}$	36	1.2
III	$1.15\cdot10^{-3}$	77	4	$1.22\cdot10^{-3}$	81	2.8
IV	$7.20\cdot10^{-4}$	48	2.9	-	-	-
V	$2.88\cdot10^{-4}$	19	-	$4.41\cdot10^{-4}$	29	-
water	$1.50\cdot10^{-5}$	-	-	$1.50\cdot10^{-5}$		-

$$\begin{array}{ccccc} (S)_w & + & (HO^-)_w & \xrightarrow{k_2^w} & \\ \downarrow\uparrow P_S & & \downarrow\uparrow P_{HO^-} & & \text{Products} \\ (S)_m & + & (HO^-)_m & \xrightarrow{k_2^m} & \end{array} \qquad (1)$$

Partitioning of the substrate and reagent between aqueous and micellar pseudophase is defined by the corresponding partition coefficients:

$$P_S = [S]_m / [S]_w \qquad (2)$$

$$P_{HO^-} = [HO^-]_m / [HO^-]_w$$

Kinetic data were treated using pseudophase partitioning model (PPM) [63, 65, 72, 74]. Taking into account the Scheme 1 and equation 2, the observed reaction rate ($k_{obs.}$, s^{-1}) is well represented by the expression

$$k_{obs.} = \frac{(k_2^m/V_m)K_S \cdot K_{HO^-} \cdot c + k_2^w}{(1+K_S c)(1+K_{HO^-} c)} \cdot [HO^-]_0 = \frac{k_m \cdot K_S \cdot K_{HO^-} \cdot c + k_2^w}{(1+K_S c)(1+K_{HO^-} c)} \cdot [HO^-]_0 , \quad (3)$$

where $c = c_0 -$ cmc, M; cmc is the critical micelle concentration [75–78]; c_0 is the analytical concentration of the surfactant; V_m, M^{-1} is the partial molar volume of the surfactant [75, 79]; $K_S \approx P_S \cdot V_m$ and $K_{HO^-} \approx P_{HO^-} \cdot V_m$, M^{-1} are the binding constants for substrate and nucleophile, respectively; k_2^w and k_2^m, $M^{-1}s^{-1}$ are the second-order rate constants for HO^--ion reaction in aqueous and micellar pseudophase; $k_m = (k_2^m/V_m)$, s^{-1} is the reduced rate constant of reaction in micellar pseudophase.

Equation (3) describes experimental results well over the whole concentration range.

An environmentally friendly system on the basis of dimeric surfactant IV involving ester groups is of special practical interest. Hydrolysis of the ester bond in the surfactants proceeds under the conditions different from those in decomposition of OPC. After completion of the reaction, further conversions can be achieved by changing pH in the system [37].

Table 2 gives physicochemical characteristics and micellar effects in surfactant IV catalyzed alkaline hydrolysis of organophosphorus esters.

Table 2. Micellar catalytic effects in OMS based on surfactant IV in alkaline hydrolysis of esters

Substrate	pH	k_2^m, $M^{-1}\cdot s^{-1}$*	K_S, M^{-1}*	k_2^w, $M^{-1}\cdot s^{-1}$**	k_2^m / k_2^w	$k_{obs.}^m / k_{obs.}^w$ ***
NPDEPN	10.7	0.13	100	0.15	1.2	64
NPDEP	11.0	0.13	100	0.01	13	870
NPOTos	10.5 11.0 11.5	0.006 0.013 0.017	2200 1950 1400	0.01	0.6 1.3 1.7	3000

*Calculated from equation (3).

**From [35].

***Observed rate constants $k_{obs.}^m$ at c_0 0.01 M.

Kinetics data for surfactants VI and VII were treated similarly to those for surfactants I–IV in a frame of PPM, only the distribution of substrate was accounted (Scheme 4, equation 5):

$$D_n + [S]_w \underset{}{\overset{K_S}{\rightleftharpoons}} [S]_m \quad (4)$$

$[S]_w \rightarrow$ Products (k_2^w); $[S]_m \rightarrow$ Products (k_2^m)

$$k_{obs.} = \frac{\chi \cdot k_m K_S c + k_2^w [HO^-]}{1 + K_S c}, \quad (5)$$

where χ is the mole fraction of dimeric surfactant. Decomposition of substrates was studied both in comicellar systems and solutions involving only cationic (or functionalized) surfactants. An increase in the length of alkyl substituent results in decreased water solubility of surfactants, and maximum reachable range of concentrations may be not enough for good quality constants evaluation. It is this circumstance which necessitates the use of comicelles.

Factors responsible for micellar effects

Micellar effects in alkaline hydrolysis can be described in terms of $k^{m}_{obs.}/k^{w}_{obs.}$ ratios under the same experimental conditions (pH, c_0, and temperature). In the presence of surfactants, $k^{m}_{obs.}/k^{w}_{obs.}$ ratios reach the values up to 10–10^3 (Tables 1–3). In this case the nature both of surfactant and substrate is essential. In alkaline hydrolysis of the esters studied the main factors responsible for increased observed reaction rates in the presence of surfactants are the effects of reagent concentrating and changes in microenvironment. Micellar effects in surfactants I–IV exceed those in their monomeric counterpart, CTAB, (Fig. 4, b) whereas in surfactants VI and VII the corresponding values increase with the length of alkyl "tail" (Fig. 5, Table 3).

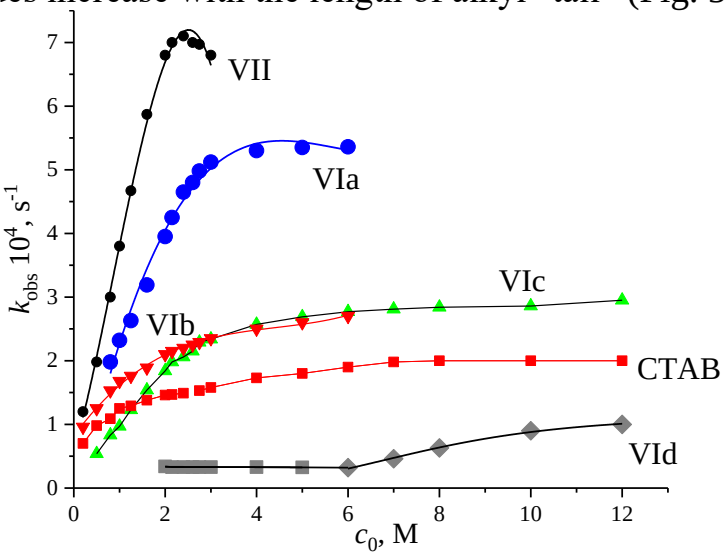


Fig.5. Observed rate constants ($k_{obs.}$, s^{-1}) vs concentration of surfactant (c_0, M) in reaction of NPDEPN with hydroxide ion in micelles; pH 10.0, 25°C.

Effects of reagent concentrating are, above all, representative of the ability of micellar pseudophase to solubilize a variety of compounds [65]. In aqueous micelles the solubilization depends on the hydrophobicity and biphilicity of solubilizate. NPDEPN, NPDEP and NPOTos are electrically neutral species and for the most part their binding with the micelles is determined by hydrophobic interactions. Efficiency of substrate solubilization can be described in terms of the binding constants K_S. The values of K_S for NPDEPN, NPDEP and NPOTos in micellar pseudophase of I–III were found to be ~ 300, 250 and 3000 [44], whereas in the micelles of IV under the same experimental conditions the binding constants are somewhat lower (Table 2). Such behavior of K_S may be caused by a number of factors. Firstly, «loose», water-saturated micellar surface of IV can decrease solubilizing power of the micelle toward hydrophobic substrates. On the other hand, such structure of micelle can favor the closest approaching of small hydrophilic ions and solubilized ethers, thus giving

rise to high values of the observed effect. Secondly, compound IV is readily soluble in water up to the concentrations by two orders of magnitude higher than cmc. As is known [65], most of cationic dimeric surfactants form aggregates of higher orders at fairly low concentrations. It is not unlikely that an increase in concentration of surfactant IV is accompanied by morphological rearrangement of aggregates, in which case the binding constants and V_m should be used with caution. The same order of changes in K_S was observed for OMS involving not only dimeric but their parent monomeric surfactants as well [54, 57, 61, 62].

Table 3. Physico-chemical characteristics of alkaline hydrolysis of NPDEPN in the presence of surfactants VI, VII, CTAB and comicelles VI/CTAB and VII/CTAB

Substrate	χ*	k_m, s^{-1}**	$k_2^m \cdot 10^4$, $M^{-1} \cdot s^{-1}$***	K_S, M^{-1}****	$k_{obs.}^m / k_{obs.}^w$ *****
16-3-16 (VII)	1,0	$2,6 \cdot 10^{-3}$	15	171	170
16-2-16 (VIa)	1,0	$2,6 \cdot 10^{-3}$	15	107	170
	0,5	$1,2 \cdot 10^{-3}$	7,2	190	80
	0,25	$7,42 \cdot 10^{-4}$	4,43	202	50
	0,1	$4,68 \cdot 10^{-4}$	2,79	235	31
14-2-14 (VIb)	1,0	$4,74 \cdot 10^{-4}$	2,83	443	32
12-2-12 (VIc)	1,0	$5,00 \cdot 10^{-4}$	2,98	256	33
	0,5	$3,60 \cdot 10^{-4}$	2,15	472	24
	0,25	$5,22 \cdot 10^{-4}$	3,12	345	35
	0,1	$5,28 \cdot 10^{-4}$	31,5	473	35
10-2-10 (VId)	1,0	$1,19 \cdot 10^{-4}$	0,71	420	8
	0,5	$3,31 \cdot 10^{-4}$	1,98	483	22
	0,25	$4,74 \cdot 10^{-4}$	2,83	422	49
	0,1	$5,60 \cdot 10^{-4}$	3,34	357	37
CTAB	1,0	$3,42 \cdot 10^{-4}$	2,04	584	23

*Mole fraction of dimeric surfactant in comicelles with CTAB.
**Reduced first-order rate constant.
***Reactivity of hydroxide ion in micellar pseudophase.
****Binding constant of substrate.
*****Micellar effect of surfactant at pH 10,0 and 25°C.

Effects of reagent concentrating are, above all, representative of the ability of micellar pseudophase to solubilize a variety of compounds [65]. In aqueous micelles the solubilization depends on the hydrophobicity and biphilicity of solubilizate. NPDEPN, NPDEP and NPOTos are electrically neutral species and for the most part their binding with the micelles is determined by hydrophobic interactions. Efficiency of substrate solubilization can be described in terms of the binding constants K_S. The values of K_S for NPDEPN, NPDEP and NPOTos in micellar pseudophase of I–III were found to be ~ 300, 250 and 3000 [44], whereas in the micelles of IV under the

same experimental conditions the binding constants are somewhat lower (Table 2). Such behavior of K_S may be caused by a number of factors. Firstly, «loose», water-saturated micellar surface of IV can decrease solubilizing power of the micelle toward hydrophobic substrates. On the other hand, such structure of micelle can favor the closest approaching of small hydrophilic ions and solubilized ethers, thus giving rise to high values of the observed effect. Secondly, compound IV is readily soluble in water up to the concentrations by two orders of magnitude higher than cmc. As is known [65], most of cationic dimeric surfactants form aggregates of higher orders at fairly low concentrations. It is not unlikely that an increase in concentration of surfactant IV is accompanied by morphological rearrangement of aggregates, in which case the binding constants and V_m should be used with caution. The same order of changes in K_S was observed for OMS involving not only dimeric but their parent monomeric surfactants as well [54, 57, 61, 62].

Binding constant K_S, as a measure of solubilization efficiency of substrate, increases with decreased length of the alkyl chain in surfactants VI and VII (Table 3). Such a behavior is somewhat surprising. By contrast, a distinctly different interrelation between the binding constants and length of alkyl "tail" was observed in dimeric cationic and functionalized imidazolium surfactants: both K_S and micellar effects increase with the number of methylene units [62, 63, 71]. Here, the effects of reagent concentrating are of crucial importance in the micellar "catalysis". Unconventional change in efficiency of substrate solubilization in the micelles of tetraalkylammonium surfactants was also found for functionalized surfactants as well [71]. It should be emphasized that the ease of structure modification – quasi-spherical, rod- and thread-like, etc. - is characteristic for dimeric surfactants including those with cationic fragment $-N^+Alk_3$ in their head group [72]. To minimize the contact of spacer with water molecules, micellar aggregates of dimeric surfactants 16-n-16 at $n \leq 3$ (VIa, VII) take the form of worm-like threads. Micelles of this type supposedly provide more favorable conditions than those of CTAB. Nevertheless, thread-like micelles with n = 4 were found to have an optimum spacer length in order to provide the highest reactivity [72].

Micellar microenvironment is a further important factor affecting the rates of alkaline hydrolysis. Tables 1-3 give the second-order reaction rates $k_2^m = k_m \cdot V_m$ as a measure of nucleophilicity of hydroxide ions. As evidenced by the data in Table 2, changes of reactivity in the micellar pseudophase IV is unlike those in water: k_2^m(NPDEPN) ≈ k_2^m(NPDEP) ≈10 k_2^m(NPOTos) and k_2^w(NPDEPN) ≈ 10 k_2^w(NPDEP or NPOTos). Micelles of functionalized surfactants normally exhibit maximum k_2^m for phosphonate ester as opposed to that in the presence of IV. It is not clear why nucleophilicities of hydroxide ion toward phosphonate and phosphate esters in micellar pseudophase (k_2^m) are similar. It is unlikely that the sharp structure changes in the transition state are responsible for the observed effect. In essence, micellar effects in surfactant IV correlate with the changes in binding constants of substrates and nucleophilicity of hydroxide anions in alkaline hydrolysis. They have highest values for NPOTos and decrease in passing to phosphonate and phosphate esters (Fig. 6).

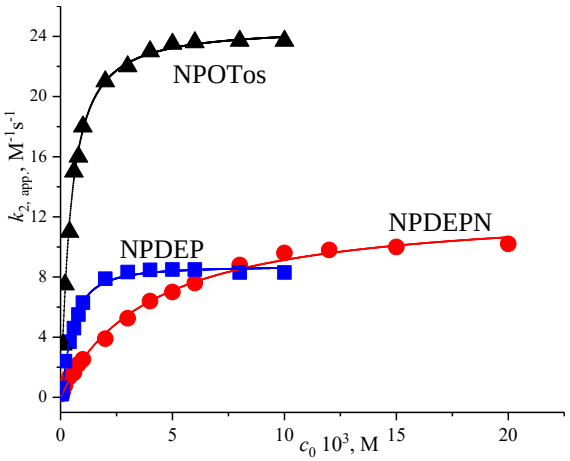


Fig.6. Apparent rate constants ($k_{2,app.}$, $M^{-1}s^{-1}$) vs concentration of surfactant IV (c_0, M) in alkaline hydrolysis of NPDEPN, NPDEP and NPOTos; borate buffer, pH 11.0, 25°C.

The second-order rate constants in the micellar pseudophase, k_2^m, for surfactants VI and VII are significantly lower than that in aqueous phase (k_2^w = 0.15 $M^{-1}s^{-1}$) [35] (Table 3). This is very usual for cationic surfactants catalyzed alkaline hydrolysis [46–48, 63, 67, 71–74]. Nonetheless, as already mentioned above, the micellar effects result in ~ 10–10^2-fold acceleration. Such a situation is not uncommon. Provided that the reagents are concentrated in a small volume of the micelle, the overall reaction rates will be increased even though the second-order rate constants in micelles are lower than those in water. The observed changes in micellar effects are primarily due to favorable partitioning of the substrate between water and micellar pseudophase. Noteworthy also that an increase in the observed rate constants of alkaline hydrolysis in micelles of surfactant IV is predominantly caused by the effects of reagent concentrating, except for interaction of hydroxide ion with NPDEP. Indeed, a comparison of k_2^m/k_2^w and $k_{obs.}^m/k_{obs.}^w$ from Table 2 suggests that the reagent concentration is not the only factor responsible for an increase in reaction rates.

For practical purposes the regularities of physicochemical properties (cmc, K_S) changes provide a basis for selection of strategies for targeted structure modification of surfactants to obtain the supernucleophilic OMS suitable for decomposition of OPC. Thus, a decrease in the length of alkyl substituent results in enhanced water solubility of surfactants thus suggesting their advantage over long-chain ones. Alternatively, the water solubility of the sparingly soluble surfactants may be partially increased by the use of comicellar systems involving CTAB or their parent monomeric surfactant. Moreover, the mixtures of structurally different micelles in different ratios act as aggregates whose properties (on average) resemble those of their constituents [80]. Effects of CTAB in comicelles VIa/CTAB and VIc/CTAB are entirely different: in the former case $k_{obs.}$(VIa/CTAB) → $k_{obs.}$(VIa), whereas in the latter case $k_{obs.}$(VIc/CTAB) → $k_{obs.}$ (CTAB).

As a final remark, it should be noted the following. Dimeric surfactants I–IV, VI and VII involving long-chain alkyl “tail” exhibit abnormally low cmc, and, hence, similar accelerations of alkaline hydrolysis can be reached at concentrations of surfactant by an order of magnitude lower than those for CTAB (for instance,

$k_{obs} \approx 7.5\ 10^{-4}\ s^{-1}$ for NPDEPN decomposition in OMS based on CTAB can attain at $c_0 = 0.02$ M; in OMS based on V at $c_0 = 0.0021$ M). In addition, the micellar effects are undoubtedly affected by aggregate morphology which is directly dependent on the spacer structure. Hence, variation in the spacer structure is a possible way of modifying the dimeric surfactants to obtain supernucleophilic systems on the basis of "normal" nucleophile – hydroxide ion.

New sources of "active" halogen as a basis for nucleophilic-oxidizing systems

Inorganic α-nucleophiles exhibit abnormally high reactivity in acyl transfer reactions, much superior (10^2–10^5 times) to that of their "normal" counterparts of commensurable basicity. Hypobromite anion, BrO^-, is a representative of such compounds. Its conjugated acid, HOBr, is a powerful oxidizer, so the system $HOBr/BrO^-$ can be used as a nucleophilic-oxidizing couple to provide both nucleophilic decomposition of acyl substrates (ecotoxicants included) and higher degree of destruction of the reaction products [81–82].

Bis(dialkylamide)hydrogen dihalogenates as efficient agents for decomposition of OPC in water. Considerable attention has been paid recently to the studies of solid-phase carriers of bromine and new fields of their use in chemical transformations – bromination, co-halogenation, oxidation, cyclization, ring opening, substitution and hydrolysis. Quaternary ammonium tribromides find application in organic synthesis [83–89]. Bis(dialkylamide)hydrogen dihalogenates (VIII–XI) integrate high "active" bromine content, prolonged storage life (more than ten years for VIII) and water solubility [82, 89].

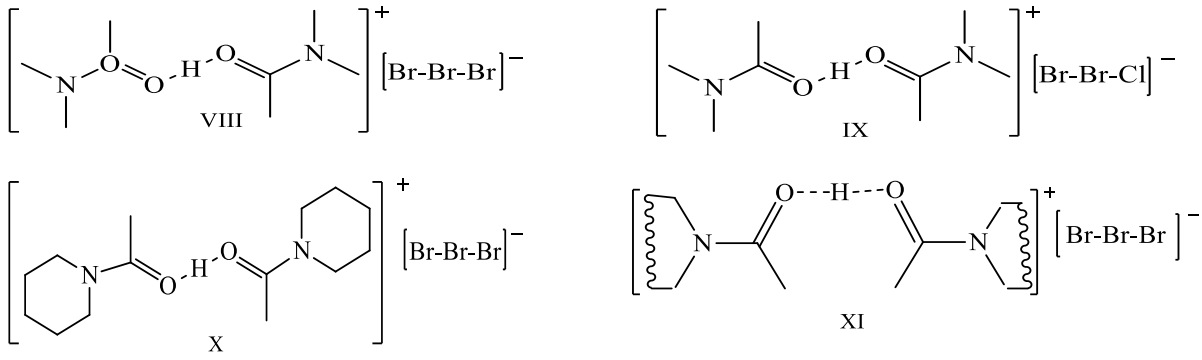
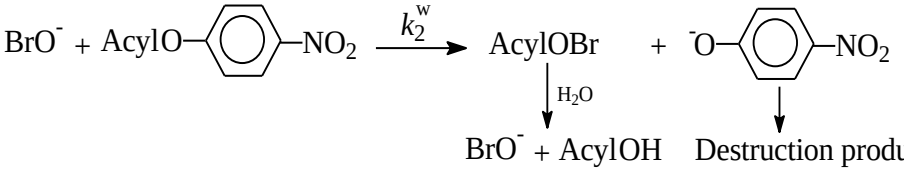


Fig. 7. Structure of dihalogenates VIII–XI.

Dissolved in water, dibromobromates yield dibromobromate anion followed by fast and reversible dissociation to form bromide anion and bromine, which then, depending on the acidity of medium, yields HOBr, BrO^- or $HOBr/BrO^-$. Attack of BrO^--ion on electron-deficient center of substrate results in formation of 4-nitrophenolate ion as a reaction product which undergo destruction with the participation of HOBr (or $HOBr/BrO^-$):



(6)

Nucleophilic reactivity of hypobromite anion generated from the various sources of active bromine was studied under conditions for which the contribution from the reaction path responsible for oxidation of 4-nitrophenolate ion is negligibly small: no loss in 4-nitrophenolate anion was observed during 5 - 10 half-lives of the reaction. Reactions were carried out at specified pH with due regard for the ratios of rate constant of nucleophilic attack on the electron-deficient center of substrate to that of oxidation of 4-nitrophenolate anion. The value of pH for NPDEPN was 11.15, and those for NPDEP and NPOTos were more than 11.35. Fig. 8 shows typical time variations in absorbance of 4-nitrophenolate ion during the reaction of hypobromite ion from bis(N,N-dimethylacetamide)hydrogen dibromobromate with NPDEPN at various pH, and those in decomposition of 4-nitrophenol. The ascending curves illustrate an accumulation of 4-nitrophenolate ion in the system, and descending curve describes 4-nitrophenolate destruction. Under these conditions the observed rate constant $k_{obs.}$, s^{-1} is described by equation:

$$k_{obs.} = k^{w}_{2,OH}[HO]^{-} + k^{w}_{2,BrO^{-}}[HOBr]_{o}\alpha_{BrO^{-}}, \qquad (7)$$

where $k_2^w[HO]^-$, s^{-1} is the contribution from alkaline hydrolysis; $[HOBr]_0$, M is the analytical concentration of hypobromous acid; α_{BrO^-} is the fraction of BrO^- anion; and k^{w}_{2,BrO^-}, $M^{-1}s^{-1}$ is the second-order rate constant, describing the nucleophilicity of hypobromite anion in water.

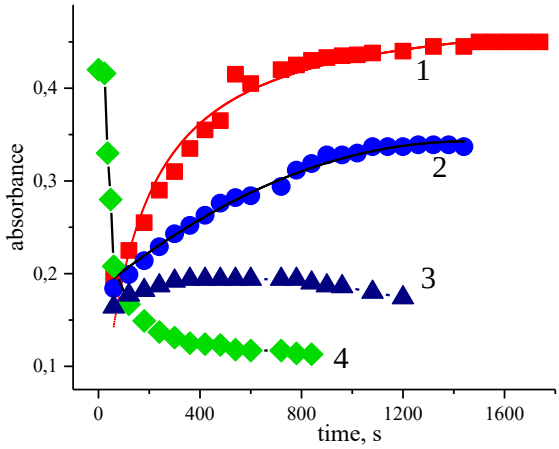


Fig.8. Time dependence of absorbance in reaction of HOBr/BrO^- from bis(N,N-dimethylacetamide) hydrogen dibromobromate (VIII) with NPDEPN and 4-nitrophenolate anion; $[HOBr]_o$ = 0.01 M; pH 11.15 (1), 10.6 (2), 10.5 (3), and $[HOBr]_0$ = 0.005 M, pH 9.6 (4); λ 420 nm, water, 1 M KCl, 25°C.

Since the acid ionization constant pK_a of hypobromous acid is taken to be 8.69 and $\alpha_{BrO^-} \rightarrow 1$ (pH 11.15, α 0.996; pH 11.35, α 0.998), equation (7) can be written as

$$k_{obs.} = k^{w}_{2,OH}[HO]^{-} + k^{w}_{2,BrO^{-}}[HOBr]_{o}. \qquad (8)$$

Reactivity of hypobromite-containing systems from structurally different complexes VIII–XI are nearly the same (Table 4). This fact is not unexpected: amide fragments of the complexes are unreactive to the esters, and starting concentrations of

dibromobromates are usually insufficient to change the properties of media and affect the nucleophilicity of BrO^- anion.

BrO^- anion, being seven orders of magnitude less basic than hydroxide ion (pK_a 8.69 and 15.74, respectively [90]), reacts with the substrates under study at the rates similar to those for alkaline hydrolysis (Table 4). The magnitude of α-effect can be estimated from the ratio of the second-order rate constants $k_2^{\alpha-\text{nucl.}}/k_2^{\text{nucl.}}$, or alternatively, as a rate difference $\Delta = \lg k_2^{\alpha-\text{nucl.}} - \lg k_2^{\text{nucl.}}$, providing the acid dissociation constants of BrO^- anion, of conjugated acid of α-nucleophile and that of "normal" oxygen nucleophile are comparable in magnitude. From Brønsted relationship for arylate (alkoholate) ions [91], the reactivity of "normal" oxygen nucleophile – arylate ion, $pK_a^{ArOH} = pK_a^{HOBr} = 8.69$ – was calculated to be $2.5 \cdot 10^{-4}$ (NPDEPN), $2.3 \cdot 10^{-5}$ (NPDEP) and $3 \cdot 10^{-5}$ (NPOTos), $M^{-1}s^{-1}$.

Hence, the magnitude of α-effect defined as a ratio of second-order rate constants $k^{w}_{2,BrO^-}/k^{w}_{2,ArO^-}$, is about 600, 500 and 400 irrespective of the source of "active" bromine used. Similarly, an increase in reaction rate of ClO^- anion was found to be $k^{w}_{2,ClO^-}/k^{w}_{2,ArO^-} \geq 10^3$ ($pK_a^{HOCl} = pK_a^{ArHO} = 7.4$).

Table 4. Nucleophilic reactivity of hypobromite ion k^{w}_{2,BrO^-} toward NPDEPN, NPDEP, NPOTos; μ 1.0 (KCl), water, 25°C

Source of «active» bromine	k^{w}_{2,BrO^-}, $M^{-1}s^{-1}$		
	NPDEPN*	NPDEP*	NPOTos*
$Br_2 + H_2O$ (KOH)	0.156	0.010	0.017
VIII	0.116	0.011	0.0154
IX	0.120	0.011	0.015
X	0.13	0.010	0.015
XI	0.120		

*Rate constants of alkaline hydrolysis k^{w}_{2,OH^-}, $M^{-1}s^{-1}$ of NPDEPN, NPDEP and NPOTos are 0.15, 0.009 and 0.008, respectively [89].

As is evident from the above discussion, HOBr/BrO^- system provides a rapid decomposition of NPDEPN, NPDEP and NPOTos, thus supporting the considerable promise of such systems for decomposition of OPC. In practice, the use of bromine water is of little interest. Contrary, stable in storage, safe and easily manageable solid complexes VIII and X [89, 91] - can be recommended as highly efficient sources of "active" bromine.

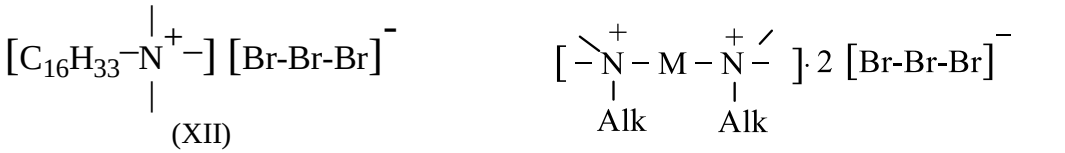
Dibromobromate surfactants in decomposition of ecotoxicants

Design of highly reactive reagents suitable for decomposition of ecotoxicants in water requires a search for versatile systems combining both oxidizing and nucleophilic properties. In addition, it is essential to provide high reaction rates and solubilization of the substrates only slightly soluble in water.

As was shown in numerous research works, the use of aqueous solutions of surfactants is the most efficient way to reach high reaction rates. This can result in design of highly selective supernucleophilic micellar systems with the desired

directionality in their action under “mild” conditions. Uniqueness of the surfactants with reactive counterion consists in that these reagents involve both reactive ion and micelle-forming surfactant.

Studies on stable bis(N,N-dialkylamide)hydrogen dibromobromates in decomposition of the esters of phosphoric, phosphonic and toluenesulfonic acids in the presence of cetyltrimethylammonium bromide made it possible to estimate catalytic effects of the latter [89] and, on the other hand, to support the feasibility of surfactant-based bromine complexes [91]. Cetyltrimethylammonium dibromobromate [XII] and first synthesized dibromobromates of ethanediyl-bis(dimethyldodecyl) ammonium (XIII), ethanediyl-bis(dimethyltetradecyl) ammonium (XIV) and butanediyl-bis(dimethyldodecyl)ammonium (XV) were studied in decomposition of 4-nitrophenyl esters of diethylphosphonic, diethylphosphoric and 4-toluenesulphonic acids.



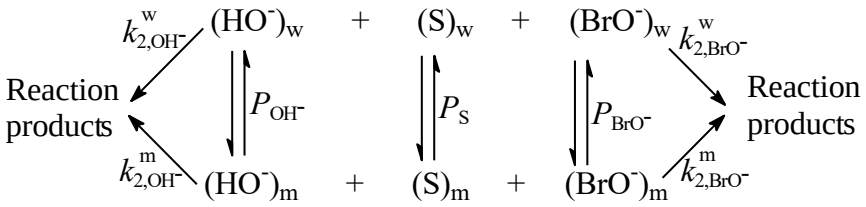
M= $(CH_2)_2$; Alk = $C_{12}H_{25}$ (XIII), $C_{14}H_{29}$ (XIV);
M= $(CH_2)_4$; Alk = $C_{14}H_{29}$ (XV)

Fig. 9. Structure of surfactants with reactive counterion.

Dicationic surfactants involve two hydrophobic moieties and two head groups bounded by the spacer fragments with different degree of rigidity. Compared with parent amphiphilic derivatives with one head group and one hydrocarbon chain, dicationic surfactants demonstrate lesser cmc, higher surface activity and wetting properties [42, 92–94]. Their structure modification allows one to obtain dicationic surfactant with two-fold increase in content of “active” halogen.

In aqueous solutions dibromobromate surfactants dissociate to give dibromobromate anion followed by the formation of, depending on pH, hypobromite anion $BrO^–$ or hypobromous acid $HBrO^–$ and micellar pseudophase.

Decomposition of substrate (S) in micellar media is sufficiently complicated process involving two concurrent reaction routes – alkaline hydrolysis and interaction between substrate and hypobromite ion, both in water (w) and micellar pseudophase (m). The overall reaction can be presented as follows:



(9)

Partitioning of the substrate and reagents between water and micellar pseudophase is defined by coefficients $P_S = [S]_m/[S]_w$, $P_{BrO^-} = [BrO^-]_m/[BrO^-]_w$ and $P_{OH^-} = [HO^-]_m/[HO^-]_w$; k^w_{2,HO^-}, k^w_{2,BrO^-}, k^m_{2,HO^-} and k^m_{2,BrO^-} (all in $M^{-1}s^{-1}$) are the second-

order reaction rate constants describing nucleophilicity of hydroxide and hypobromite ions in water and micelles.

Figure 10 gives the observed reaction rate constants in decomposition of substrates in the presence of surfactant XIV plotted *vs* substrate concentration c_0. Representative plots of the apparent second-order rate constants ($k_{2,app.} = k_{obs.}/[BrO^-]$, $M^{-1}s^{-1}$) at a constant pH *vs* surfactant concentration in reaction of NPDEPN with hypobromite ion are shown in Fig. 11.

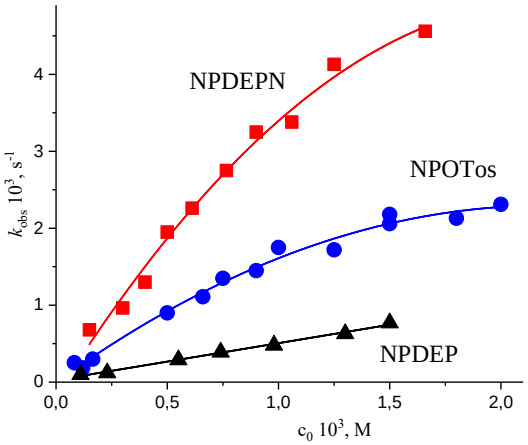


Fig. 10. Observed rate constants ($k_{obs.}$, s^{-1}) *vs* surfactant concentrations (c_0, M) for reaction with hypobromite ion generated from (ethanediyl-bis(dimethyltetradecy-l-ammonium) dibromobromate XIV). NPDEPN (pH 11.20); NPOTos (pH 11.50); NPDEP (pH 11.70); water, 25°C.

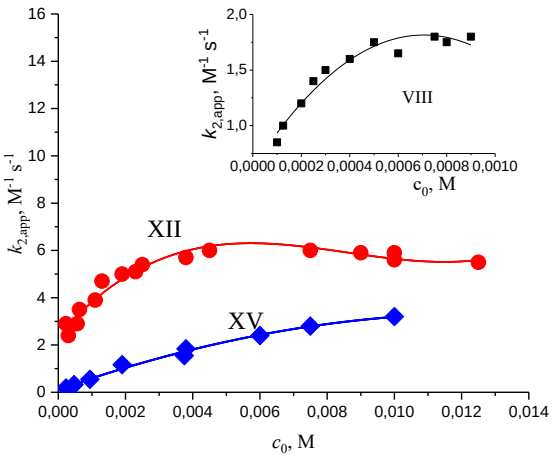


Fig.11. Rate constants $k_{2,app.}$ *vs* surfactant concentration for reaction of NPDEPN with hypobromite ion generated from dibromobromates XII and XV; VIII – in the presence of CTAB; water, pH 11.20, 25°C.

Taking into account the partitioning of substrate, hypobromite and hydroxide ions, decomposition of the esters in the presence of surfactants can be described in the framework of PPM [73–75]:

$$k_{obs.} = \frac{k^{m}_{2,OH^-} \cdot (1/V_m) \cdot K_{HO^-} \cdot K_S \cdot c + k^{w}_{2,HO^-}}{(1 + K_{HO^-} c) \cdot (1 + K_S c)} \cdot [HO^-]_0 + \frac{k^{m}_{2,BrO^-} \cdot (1/V_{m.}) \cdot K_{BrO^-} \cdot K_S \cdot c + k^{w}_{2,BrO^-}}{(1 + K_{BrO^-} c) \cdot (1 + K_S c)} \cdot [BrO^-]_0 \quad (10)$$

In equation (10) c, M is the concentration of micellized surfactant ($c = c_0 - \text{cmc}$), where c_0 is analytical concentration of surfactant; cmc, M is the critical micelle concentration; $c \cdot V_m$ and $(1 - c \cdot V_m)$ are the volume fractions of micellar and aqueous phase, respectively; $K_S = (P_S - 1) \cdot V_m$, $K_{BrO^-} = (P_{BrO^-} - 1) \cdot V_m$ and $K_{HO^-} = (P_{HO^-} - 1) \cdot V_m$, M^{-1} have dimensions of equilibrium binding constants of substrate, hypobromite and hydroxide ions, respectively; partial molar volume V_m, M^{-1} for surfactant XII is assumed to be 0.37 M^{-1}. In the case of surfactants XIII–XV hypobromite concentration is $[BrO^-]_0 = [BrO^-]_m + [BrO^-]_w = 2c_0$, concentration of micellized surfactant was estimated from cmc for dibromides of the corresponding dimeric surfactants – $5.0 \cdot 10^{-4}$ (XII), $5.0 \cdot 10^{-5}$ (XIII), and $8.0 \cdot 10^{-4}$ (XV) [29, 95]. Since the experimental partial molar volumes of surfactants XIII–XV are unavailable, their V_m was assumed to be 0.59 M^{-1} [79].

The data were treated without regard for alkaline hydrolysis of substrate (the first term in equation 10), since its contribution adds little to the observed reaction rates.

Physico-chemical parameters for decomposition of the esters by hypobromite ion in micellar pseudophase are given in Table 5.

Table 5. Reactivity of hypobromite ion in the presence of surfactants (water, 25°C)

Surfactant	$k^{m}_{2,\,BrO^-}$, $M^{-1}s^{-1}$	K_S, M^{-1}	K_{BrO^-}, M^{-1}	$c_{exp.}$	$\Delta_{exp.}$
NPDEPN					
*	0.17	150	12	0.006	26
XII	0.08	900	42	0.006	46
XIII	0.08	200	40	0.0015	10
XIV	0.05	300	55	0.0005	13
XV	0.085	210	45	0.0005	7
NPDEP					
*	0.008	200	26	0.013	35
XII	0.012	800	43	0.007	90
XIII	0.0035	220	40	0.0018	5
XIV	0.008	310	60	0.0005	8
XV	0.004	200	50	0.0005	4
NPOTos					
*	0.008	1600	13	0.0075	13
XII	0.016	1800	25	0.005	53
XIII	0.006	1900	45	0.0023	20
XIV	0.008	3000	60	0.0006	18
XV	0.0085	2200	50	0.001	20

*Bis(N, N-dimethylacetamide)hydrogen dibromobromate in the presence of CTAB;

$k^{w}_{2,\,BrO^-}$, $M^{-1}s^{-1}$, were 0.13, 0.01 and 0.017 for NPDEPN , NPDEP and NPOTos, respectively;

$\Delta_{exp.} = k^{m}_{obs,\,BrO^-} / k^{w}_{obs,\,BrO^-}$ at $c_{exp.}$, pH = const.

The observed reaction rates are differently affected by an increase in the length of alkyl substituent in surfactants XIII–XIV and spacer in XIV and XV. The substrates used are electrically neutral species, so hydrophobic interactions, progressively increased with the length of alkyl substituent, favors reagent (primarily ester) concentrating in micelles. An efficiency of substrate solubilization measured in terms of binding constant K_S, decreases in the order: K_S (XIV) > K_S (XV) ≈ K_S (XIII). The binding of nucleophilic reagent, hypobromite ion, by micelles XIII–XV is not too large and must be governed mainly by electrostatic interactions (K_{BrO^-} in Table 5). Within the limits of experimental error, K_{BrO^-} remains nearly the same.

Hydrophobic properties of substrate contribute considerably to the reaction rates in the presence of surfactants. It was shown that nucleophilic reactivity of hypobromite ion in decomposition NPDEPN, NPDEP and NPOTos in the presence of surfactants XII–XV is ordered like that in water. Due to more efficient solubilization of NPOTos in comparison with NPDEP, the observed rate constants at the same pH and $[BrO^-]_0$ (Fig. 10) in the presence of surfactants XIII–XV increase in the order: $k_{obs.}$(NPDEPN) > $k_{obs.}$(NPOTos) > $k_{obs.}$(NPDEP). With data from Table 5, the differences

in K_S for surfactants XIII and XV, defined as $K_S(\text{NPOTos})/K_S(\text{NPDEP})$, were calculated to be ≈ 10.

The observed reaction rate is a convenient experimental parameter for evaluation of the scope of micellar effects. Table 5 gives the ratios $\Delta_{exp} = k^{m}_{obs.}/k^{w}_{obs.}$ at a varied concentration of surfactants and hypobromite ion. In the series of the surfactants studied the observed increase in reaction rates vary from ~ 50 (NPDEPN, NPOTos) to ~ 90 (NPDEP) times (Table 5). Micellar catalysis normally depends on a number of the rate-controlling factors, primarily on nucleophilic reactivity and reagent concentrating in micellar pseudophase. Therefore, taking into account that the nucleophilicity of hypobromite ion in micellar pseudophase decreases 2–3-fold for all of the substrates, it is the effect of reagent concentrating which is mainly responsible for an increase in the observed reaction rates.

Supernucleophilic systems based on functionalized surfactants

Reactivity of micellar systems based on monomeric functionalized surfactants. Usually, only cationic surfactants are catalytically active in decomposition of acyl substrates (for nucleophilic substitution at electron-deficient centers, such as phosphorus, sulfur, and carbon), and acceleration of these reactions is determined by the effects of concentrating of substrate and reagent in micellar pseudophase [17, 50, 72–74, 82, 96, 97]. Although the presence of the micelles of the cationic surfactants can provide appreciable accelerations, their efficiency varies significantly with the binding of nucleophiles by the micellar pseudophase. One of the most efficient ways in design of surfactant-based supernucleophilic systems is their functionalization with nucleophilic fragments [98–109]. The binding of nucleophilic reagent is not necessary here. The attempts to design efficient surfactants functionalized with fragments like those in active center of hydrolytic enzymes cannot be considered as satisfactory. Design of surfactants involving imidazolium core, hydroxyl and thiol groups, and studies on their reactivity showed that the micellar effects in such surfactants are no more than ten-fold, i.e. considerably less than those in enzymatic reactions [99–103]. Therefore, functionalization of surfactant for the purpose of obtaining supernucleophilic systems requires somewhat different approach. It would be expected that the most efficient micellar systems can be, and this is the case, those combining the advantages of microheterogenous medium (high solubilizing ability toward substrate) and inorganic anionic α–nucleophile (abnormally high reactivity for electron-deficient centers – carbon, phosphorus and sulfur).

It was found that the most promising are the compounds functionalized by oximate, hydroxamate and amidoximate fragments. In this series oxime derivatives proved to be especially attractive. Firstly, an ease of structure modifications makes it possible to obtain oximes capable of decomposing ecotoxicants in a wide range of acidity of medium – from neutral to highly alkaline. Secondly, the most efficient antidotes, reactivators of acetylcholine esterase inhibited by organophosphorus compounds, were found among the compounds of this type. A search in this line is continued until now [14, 15, 27–30, 40, 51–63]. Undoubtedly the abnormally high reactivity of oximes is one of the factors determining their bioactive power [52–55, 57, 60, 62].

Comparison studies on nucleophilic reactivity of the functionalized surfactants based on imidazole (XVI–XX) and pyridine (XXI–XXV) involving α-nucleophilic functionality – aldoxime or ketoxime fragments (Fig. 12) – in decomposition of acyl substrates made it possible to establish the factors responsible for an increase in the observed reaction rates. Among these factors are nucleophilicity changes with structure and composition of co-micelles, basicity of oxime group, hydrophobic properties of substrate, etc. [44, 45, 51–63, 107].

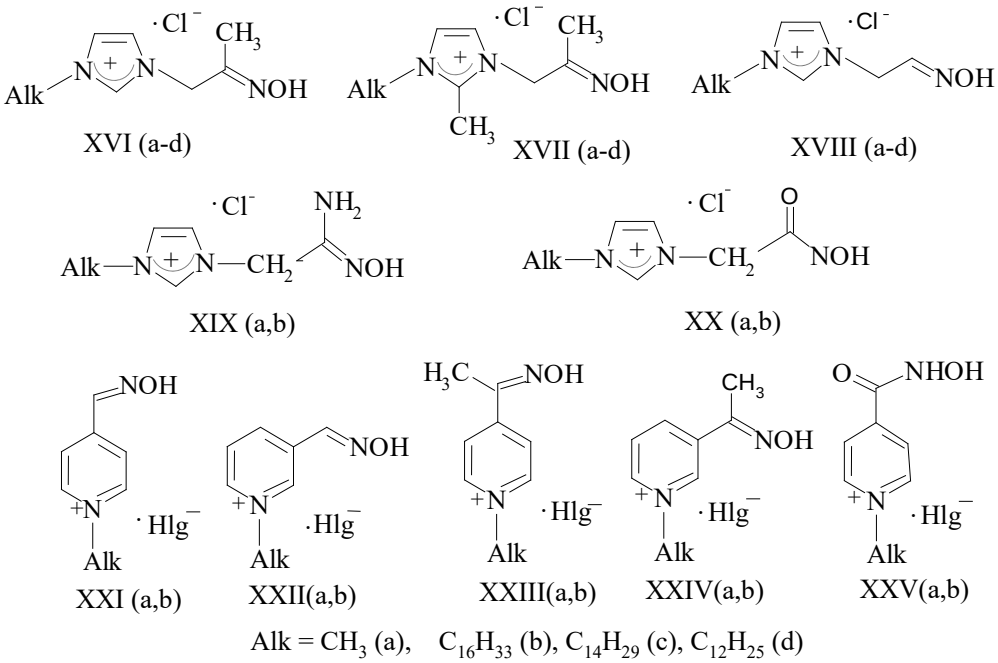
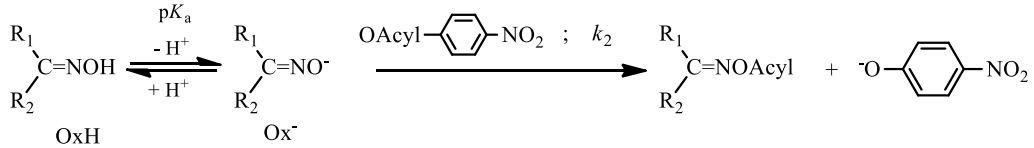


Fig. 12. Structure of functionalized monomeric surfactants on the basis of imidazole and pyridine.

Reactivity of the surfactants was compared with the nucleophilicity of the micelle-nonforming oximes (XVIa–XXVa). Nucleophilic attack of oximate fragment (Ox^-) of the functionalized surfactants and their micelle-nonforming methyl counterparts on electron-deficient centers of phosphorus and sulfur in substrates NPDEPN, NPDEP and NPOTos result in the formation of acylated oxime and 4-nitrophenolate ion [31, 44, 45] (Scheme 11):



where $R_1(R_2)C{=}NO^-$ is the corresponding fragment of surfactants XVI–XXV or oximes XVIa–XXa; Acyl = Et(EtO)P(O), $(EtO)_2P(O)$ or Tos.

Nucleophilicity of α-nucleophilic fragment in methyl counterparts XVIa–XXVa was determined from relationship «$k_2^{'} - k_2^{'} \cdot a_{H^+}$»:

$$k_2^{'} = \frac{k_{obs.} - k_{HO^-}^{w} \cdot a_{HO^-}}{[OxH]_0} = k_2^{w} - \frac{k_2^{'} \cdot a_{H^+}}{K_a}, \qquad (12)$$

where $[OxH]_0$, M is the analytical concentration of oxime; a_{OH^-} and a_{H^+} is the activity of hydroxide anion and hydrogen ion, respectively; $k_{obs.}$, s^{-1} is the observed reaction rate; k_2^w and $k_{HO^-}^w$, $M^{-1}s^{-1}$ is the second-order reaction rate describing the nucleophilicity of oximate and hydroxide ion, respectively; K_a is the acid dissociation constant of oxime [44, 45, 51–63].

In the presence of functionalized surfactants XVI–XXI the reaction rate is increased with pH at a constant analytical concentration of the surfactant (Fig. 13) and with the surfactant concentration at a constant pH (Fig. 14).

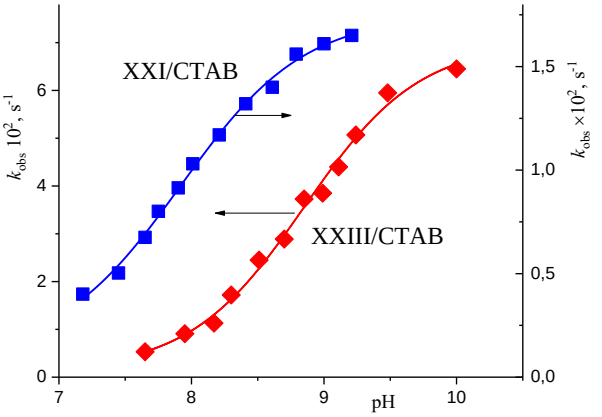


Fig.13. pH-dependence for interaction of comicellar systems XXI / CTAB and XXIII / CTAB with NPDEPN; c_0 0.006 M, χ 0.25, 0.01 M borate buffer, 25°C.

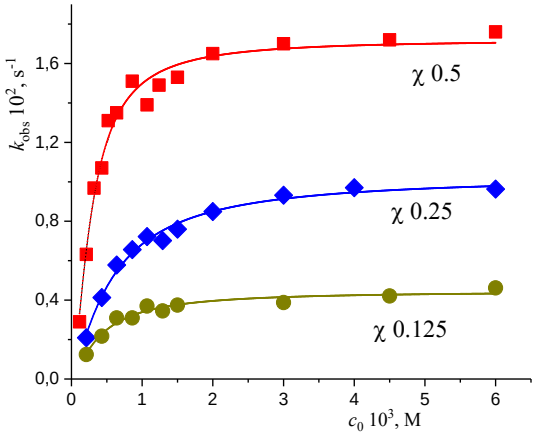


Fig.14. Concentration plots for interaction of comicellar systems XXI / CTAB with NPOTos; pH 10.5, 0.01 M borate buffer, 25°C.

In the first case an increase in reaction rate supports the validity of equation 13, and, hence, the conclusion that oximate ion is the reactive form; the second case is an evidence for ever increasing substrate binding and concentrating of the substrate in micellar pseudophase. In the most complete form the reaction scheme can be presented as follows:

$$\begin{array}{lcl} (S)_m + Ox^- & \xrightarrow{k_2^m} & \text{Reaction products} \\ \rightleftarrows & & \\ (S)_w + OH^- & \xrightarrow{k_{OH}^w} & \text{Reaction products} \end{array} \qquad (13)$$

Taking into account equilibrium partitioning of substrate between aqueous and micellar phase ($P_S = [S]_m / [S]_w$), the observed rate constant can be expressed as [44, 45, 73–75]:

$$k_{obs.} = \frac{\chi(k_2^m / V_m)K_S c + k_{HO^-}^w \cdot a_{HO^-}}{1 + K_S c} \cdot \frac{K_{a,app.}}{K_{a,app.} + a_{H^+}}, \qquad (14)$$

where $K_{a,app.}$ is an apparent acid dissociation constant of the functionalized fragment. Since the functionalized surfactants are only slightly soluble in water, the micellar effects of such surfactants were studied in comicellar system "functionalized surfactant (FD) – CTAB" at a varied fraction of the former ($0{,}1 < \chi \leq 1$, where χ is the mole

fraction of the surfactant). In the most cases concentration plots were obtained at a pH where the functionalized fragment is completely ionized (Figs. 13, 14).

For acyl transfer reactions, the reactivity of oximes – typical α-nucleophiles – cannot be described by linear Brønsted relationship [31, 81, 111]. For oximes with $pK_a \approx 8.0–9.0$ the corresponding plots flatten out and the sensitivity of the reaction series to the basicity of the nucleophile (β_N) changes from $\beta_N \approx 0.4–0.6$ (at $pK_a \leq 8.0–9.0$) to $\beta_N \approx 0–0.1$ (at $pK_a \geq 8.0–9.0$). Similar change in β_N was observed for interaction of acyl substrates with "normal" oxygen reagents (alcohols and phenols with an inflection point at $pK_a \geq 12.0$ [112–118]) as well as with neutral and anionic nitrogen compounds (inflection point at $pK_a \approx 10.0–11.0$ [116]). It is remarkable that their methyl counterparts XVIIa–XXVIIa (like XVIa in [44, 45, 52, 55]) behave without any sign of being distorted (for example, due to a charge "effect") and the points for these oximes fall on the corresponding plots (Fig. 15).

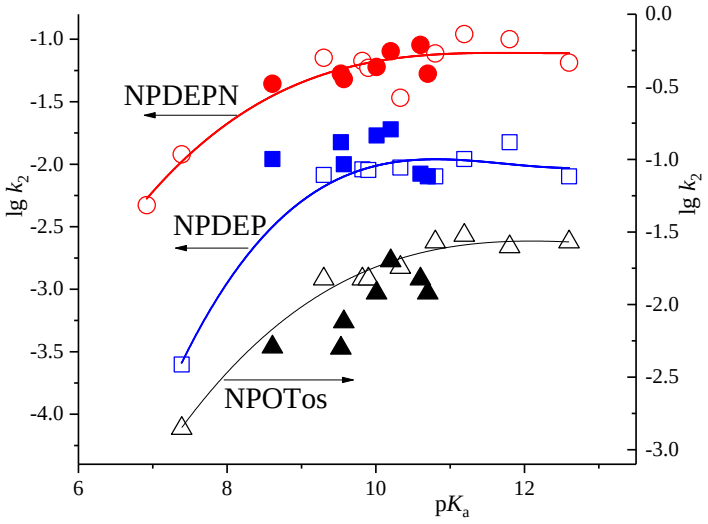


Fig. 15. Brønsted plots for interaction of micelle-nonforming oximes (open symbols) with NPDEPN, NPDEP, and NPOTos; filled symbols denote points for methyl counterparts XVIa–XVIIIa and XXIa–XXIVa; points for the other oximes were taken from [31, 52]).

Nonlinearity of Brønsted plots for the reactants of diverse nature – oximate, alkoholate, phenolate ions, and neutral and anionic nitrogen compounds – can be assigned to a number of factors including structure changes in the transition state, or energetically unfavorable solvation effects whose contribution becomes progressively more significant with an increase in the basicity of nucleophile. Large body of evidence [111–115] suggests that it is the differences in solvation states of low- and high-basicity oximes appear to be responsible for the observed nonlinearity of Brønsted relationships in reactions of oximate ions with acyl substrates.

As evidenced by $\Delta_1 = k_2^m / k_2^w$ in Table 6, nucleophilicity of oximate fragments in functionalized surfactants is slightly higher than that in their methyl counterparts. A somewhat different behavior was detected in reactions of NPDEPN with oximate group of functionalize surfactant XVII and reaction of NPDEP and NPOTos with XXI. In the first reaction the second-order rate constant increases about six-fold, whereas a decrease in ratios k_2^m / k_2^w (see the corresponding values of Δ_1 in Table 6)

is observed for the other two. Such discrepancies in the reactivity may be caused by differences in localization of substrate and oximate fragment in functionalized surfactant [105, 106]. In most reaction series an increase in nucleophilicity should be attributed not only to favorable orientation of the ester relative to functionalized fragment in micellar pseudophase, but also to the influence of micellar medium on desolvation of oximate ion.

Table 6. Micellar effects of functionalized surfactants in decomposition of NPDEPN, NPDEP and NPOTos

Surfactant	α_S*	Substrate											
		NPDEPN				NPDEP				NPOTos			
		χ**	Δ_1	Δ_2	Δ***	χ**	Δ_1	Δ_2	Δ***	χ**	Δ_1	Δ_2	Δ***
XVIb	<<1	1.0	1.8	520	940	1.0	0.95	560	530	1.0	2.1	6600	13860
	≈ 0.9	1.0	1.8	52	94	1.0	0.95	56	53	1.0	2.1	660	1390
XVIIb	<<1	1.0	6.4	400	2560	1.0	1.25	320	400	1.0	3.3	4400	14520
	≈ 0.9	1.0	6.4	40	256	1.0	1.25	32	40	1.0	3.3	440	1450
XVIIIb	<<1	1.0	2.3	480	1100	1.0	1.3	360	470	1.0	1.7	6000	10200
	≈ 0.9	1.0	2.3	48	110	1.0	1.3	36	47	1.0	1.7	600	1020
XXIb	<<1	0.5	1.0	500	500	0.5	0.25	475	120	0.25	0.3	6750	2030
	≈ 0.9	0.5	1.0	50	50	0.5	0.25	48	12	0.25	0.3	675	203
XXIIb	<<1	0.25	3.6	400	1440	0.5	0.9	375	340	0.5	3.2	7000	22400
	≈ 0.9	0.25	3.6	40	144	0.5	0.9	38	34	0.5	3.2	700	2240
XXIIIb	<<1	0.5	4.2	530	2230	0.5	1.7	500	850	0.25	1.3	7500	9750
	≈ 0.9	0.5	4.2	53	223	0.5	1.7	50	85	0.25	1.3	750	975
XXIVb	<<1	0.25	3.2	630	2020	0.25	0.9	625	560	0.25	1.25	7500	9380
	≈ 0.9	0.25	3.2	63	202	0.25	0.9	63	57	0.25	1.25	750	938

*Fraction of substrate in micellar pseudophase.

**Mole fraction of functionalized surfactant in comicelles with CTAB.

***From equation $\Delta = \Delta_1 \cdot \Delta_2 = (k_2^m / k_2^w) \cdot \chi \cdot P_S \cdot c / \{[OxH]_0^{MeA} \cdot (1 + K_S \cdot c)\}$, where Δ_1 and Δ_2 correspond to the change in reactivity of oximate fragment and the effect of substrate concentrating, respectively [52].

The similar tendency in influence of acid-base properties on the reactivity of functionalized fragment was first detected in our laboratory for oximate surfactants XVIb–XVIIIb and XXIb–XXIVb (Fig. 16). As in the case of micelle-nonforming oximes [31, 81, 110], functionalized surfactants with $pK_a \geq 8.5$–9.0 react with NPDEPN, NPDEP and NPOTos at nearly the same rates with $\beta_N \rightarrow 0$. At $pK_a \leq 8.5$–9.0 the reactivity of functionalized surfactant decreases, i.e. Brønsted plot is nonlinear and $\beta_N > 0$. Reliable estimation of β_N on the descending portion of the Brønsted plots can be carried out using extended set of surfactants with $pK_a \leq 9.0$. Similarity in the effects of acid-base properties on nucleophilicity of oximes in water (Fig. 15) and oxime group in functionalized surfactants XVIb–XVIIIb and XXIb–XXIVb (Fig. 16) in acyl transfer makes it possible to give some assumptions on the role of the microenvironment in micelles of functionalized surfactants and development of supernucleophilic systems with the required reactivity.

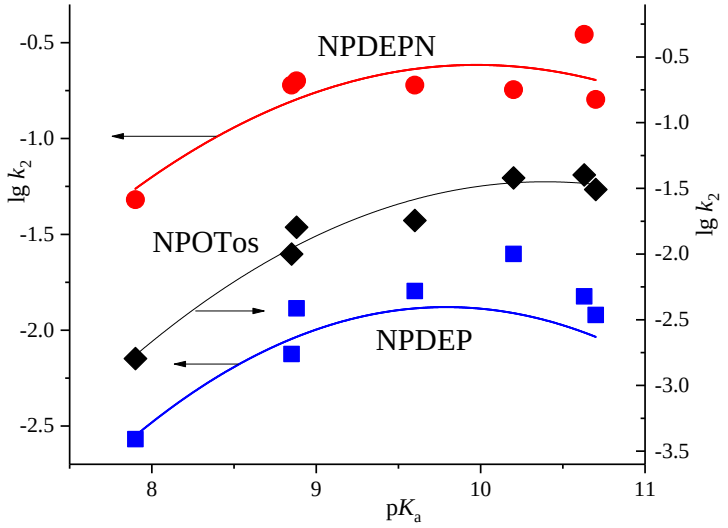


Fig. 16. Brønsted plots for reactions of functionalized surfactants with NPDEPN, NPDEP, and NPOTos [52].

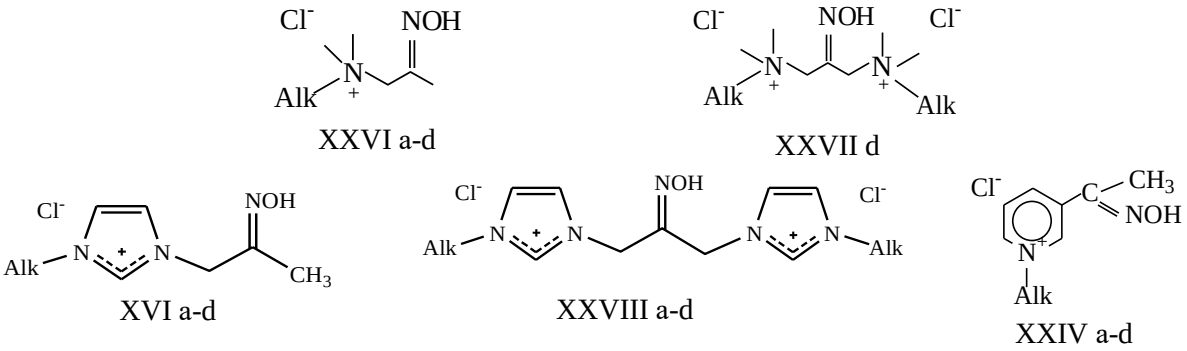
Nonlinearity of Brønsted plots and the fact that the inflection points are observed at similar pK_a values of oxime and oxime fragment in functionalized surfactant clearly show that microenvironmental effects in micelles are much like those in water, and desolvation effects in functionalized fragment, as is the case in micelle-nonforming oximes, are also essential here. Therefore, design of surfactant-based supernucleophilic systems with oxime functionality for decomposition of ecotoxicants under "mild" conditions requires surfactants with p$K_a \approx 7.0–9.0$.

A comparison of Δ_1 and Δ_2 from Table 6 suggests that the effect of substrate concentrating in micelles and comicelles is the main factor responsible for micellar effects in the monomeric functionalized surfactants.

In practice, half-reaction time ($\tau_{1/2}$, s) is a characteristic useful in estimating the efficiency of decomposition of ecotoxic acyl substrates. Half-reaction times are dependent on the nature of substrate, their minimum values were calculated to be 1s (NPDEPN), 14s (NPDEP) and 9s (NPOTos), which fully meet the requirements for active components of the formulations suitable for decomposition of organophosphorus compounds. Therefore, the oxime-functionalized surfactants are powerful supernucleophilic reagents, which can provide ~ 10^2–10^4-fold acceleration in decomposition of acyl substrate as compared to their methyl counterparts. Their efficiency in decomposition of acyl substrates not only highly competitive with, but also outperform currently existing functional surfactants of other types.

Reactivity of micellar systems based on dimeric functionalized surfactants. Surfactants with α-nucleophilic functionalities – hydroxamate, amidoximate and oxymate – combine both abnormally high reaction rates in acyl transfer and efficient solubilzation of the substrates slightly soluble in water [60, 61, 118, 122]. Between these compounds oxime-functionalized surfactants are the most attractive for supernucleophilic systems design. Firstly, structure variations in the surfactants make it possible to obtain compounds with pK_a of oxime functionalities close to physiological pH [60, 61, 121]. Secondly, the reactivity of oximate fragment in the surfactants, as with their micelle-nonforming counterparts, directly depends on its acid-base properties [19, 55,

60, 61]. Inflection points in Brønsted plots fall into the same range of pK_a ≈ 8.5–9.5. Already known interrelation between the nucleophilic reactivity (k_2^m and k_2^w, $M^{-1}\cdot s^{-1}$) and acid-base properties of oxime group simplifies design of the surfactants with desired nucleophilicity and pK_a. Thirdly, since physico-chemical properties of micellar pseudophase depend largely on the nature of the head group [52, 53], the structure of the latter is one of the main factors responsible for micellar effects. And, finally, since substrate concentrating in the micellar pseudophase makes dominating contributions to the observed reaction rate, the hydrophobic properties of functionalized surfactants become essential for micellar effects [54, 57, 58, 62, 121, 122].



Alk = CH_3 (a), $C_{16}H_{33}$ (в), $C_{14}H_{29}$ (c), $C_{12}H_{25}$ (d),

Fig. 17. Structure of functionalized monomeric and dimeric surfactants.

While the influence of the functional fragment, hydrophobicity of surfactant and substrate on micellar effects can be considered as being well-established, the effects of the nature of cationic center in the head group, and hydrophobic properties require further investigations.

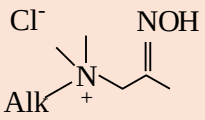
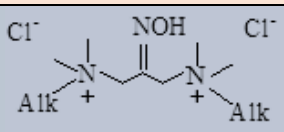
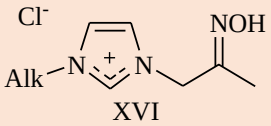
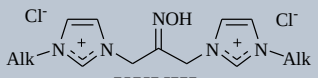
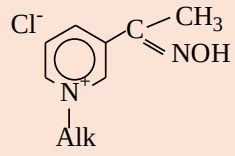
Comparative analysis of micellar effects at a varied nature of cationic fragment in the head group and the length of hydrocarbon tail in micellar and comicellar systems XVI, XXIV and XXVI–XXVIII, presented further. It should be noted that studies on the effects of hydrophobic properties is also of pragmatic interest since it makes possible to optimize the structure of surfactant with due regard for the nature of alkyl substituent. Undoubtedly, the appropriate selection of structure modifications in surfactant requires a close examination of changes in a number of physico-chemical parameters of functionalized surfactants in aqueous solutions: solubilization efficiency of substrate, nucleophilic reactivity of oximate group in surfactant, aqueous solubility of surfactants, cmc, etc.

Regularities in the kinetics of 4-nitrophenyl diethylphosphonate decomposition in micelles and comicelles. The main regularities in decomposition of esters, NPDPEN included, both in comicells and solutions involving functional dimeric surfactants are similar to those discussed above for monomeric surfactants. Regularities in behavior of the observed pseudo-first order rate constants are well fitted by equation 14 [73, 75].

Physico-chemical parameters used in description of NPDEPN hydrolysis in functionalized surfactants micelles and comicelles FD/CTAB are given in Table 7.

An important property of micellar systems is their ability to solubilize a wide diversity of compounds. Solubilization is closely associated with hydrophobic features of surfactant such as the nature of the head group and number of methylene

Table 7. Reactivity of oximate ion (k_2^m) in decomposition of NPDEPN in micellar and comicellar systems, and physico-chemical characteristics of surfactants (p$K_{a,\,app.}$, K_S, cmc) for compounds XVI, XXIV and XXVI–XXVIII

Compound	Alk	p$K_{a,\,app.}$*	χ**	k_2^m, $M^{-1}s^{-1}$***	K_S, M^{-1}***	cmc, M****
 XXVI	XXVIb $C_{16}H_{33}$	10.12 (sp.), χ 1.0) 10.33 (kin.), χ 0.125)	0.1 0.125	0.05 0.08	115 160	$< 3 \cdot 10^{-5}$
	XXVIc $C_{14}H_{29}$	10.25 (sp.), χ 1.0 10.20 (kin.), χ 0.125	0.1 0.125	0.1 0.1	160 260	$3 \cdot 10^{-5}$ (kin.)
	XXVId $C_{12}H_{25}$	10.15 (sp.), χ 1.0 10.23 (sp.), χ 0.125	0.1 0.125	0.13 0.13	70 60	$2 \cdot 10^{-3}$ (kin.) $2 \cdot 10^{-4}$ (kin.)
 XXVII	XXVIId $C_{12}H_{25}$	9.44 (sp.), χ 1.0 9.49 (sp.), χ 0.125	1.0 0.125	0.08 0.08	72 93	$4 \cdot 10^{-4}$ (kin.) $4 \cdot 10^{-4}$ (kin.)
 XVI	XVIb $C_{16}H_{33}$	10.7 (kin), χ 1.0 10.39 χ 1.0 10.44 χ 0.125	1.0 0.125	0.16 0.16	260 364	$2.5 \cdot 10^{-4}$ (kin.) $< 2.6 \cdot 10^{-4}$ $6.4 \cdot 10^{-4}$
	XVIc $C_{14}H_{29}$	10.60 χ 1.0 10.37 χ 0.125	1.0 0.125	0.13 0.16	130 260	$4.2 \cdot 10^{-4}$ (kin.) $8.4 \cdot 10^{-3}$
	XVId $C_{12}H_{25}$	10.50 (sp.), χ 1.0 10.10 (kin.), χ 1.0 10.29 (sp.), χ 0.125	1.0 0.5 0.125	0.09 0.12 0.11	91 91 155	$3 \cdot 10^{-3}$ (kin.) $2.8 \cdot 10^{-3}$
 XXVIII	XXVIIIb $C_{16}H_{33}$	9.0 (kin.), χ 1.0 8.9 (sp.), χ 1.0 8.7 (sp.), χ 0.125	1.0	0.20	250	$< 2 \cdot 10^{-5}$
	XXVIIIc $C_{14}H_{29}$	8.9 (kin.), χ 1.0 8.,8 (sp.), χ 1.0 8.9 (sp.), χ 0.125	1.0	0.20	250	$< 2 \cdot 10^{-5}$
	XXVIIId $C_{12}H_{25}$	8.8 (kin.), χ 1.0 8.9 (sp.), χ 1.0 8.9 (sp.), χ 0.125	1.0 0.125	0.20 0.17	155 160	$< 2 \cdot 10^{-4}$ $1 \cdot 10^{-4}$
 XXIV	XXIVb $C_{16}H_{33}$	9.29 (sp.), χ 1.0	0.25 0.125	0.22 0.23	250 250	$< 3 \cdot 10^{-4}$ $< 3 \cdot 10^{-4}$
	XXIVc $C_{14}H_{29}$	9.63 (sp.), χ 1.0	0.5	0.23	200	$3 \cdot 10^{-4}$ (kin.)
	XXIVd $C_{12}H_{25}$	9.90 (sp.), χ 1.0	1.0 0.125	0.18 0.20	180 180	$5 \cdot 10^{-4}$ (kin.

*Spectrophotometric (sp.) or kinetic (kin.) measurements;
**Mole fraction of functional surfactant in comicelles FD/CTAB.
***Accurate within 10%.
****From kinetic data.

units in alkyl substituent. In the case of dimeric surfactants, the length and structure of the bridge chain (spacer) is also should be taken into account [123]. One of the most important characteristics of micelle formation is a critical micelle concentration

(cmc). Since cmc depends on a number of factors (length of alkyl substituent, the presence of polar and ionogenic groups and influence of electrolytes used in maintenance of pH in the system), in the most cases preference was given to the cmc determined by kinetic method.

Acid dissociation constants of oxime group ($pK_{a,app.}$) were determined by spetrophotometric and kinetic methods [51–63]. The values of $pK_{a,app.}$ are slightly affected by variations in the length of alkyl substituent in the head moiety of monomeric and dimeric surfactants (Table 8) whereas an introduction of the second electron-deficient substituent with the formation of dicationic surfactant results in significant decrease in $pK_{a,app.}$ (Table 7), i.e. compounds XXVII and XXVIII are more strong acids than oximes XXVI and XVI.

Fraction χ variations do not change $pK_{a,app}$ sufficiently in the case of dimeric surfactants; for monomeric surfactants, influence is not regular (see Table 7), and data rationalization is not obvious.

There is principal difference: for non-functionalized cationic surfactants, changes in nucleophile $pK_{a,app}$ are considered as result of changes in binding of neutral and anionic forms with micelle; in a case of functionalized cationic surfactants, changes in nucleophile $pK_{a,app}$ are connected with differences in micelle structure, and with specific features of proton transfer into micelle surface layer.

The observed rate constants increase with increasing fraction χ of functionalized surfactant in comicelles FD/CTAB. Since the functionalized surfactants serve a dual function, namely, participate in formation of micellar pseudophase and, on the other hand, act as a functionalized reagent, the concentration of oximate ion and, hence, reaction rate increases with increased fraction of functionalized surfactant.

Reactivity, binding efficiency and micellar effects in decomposition of 4-nitrophenyl diethyl-phosphonate. Influence of hydrophobic "tail". Concentration plots in Figs. 18 and 19 demonstrate an influence of hydrophobicity of alkyl substituent and the nature of head group on the efficiency of micellar catalysis in micelles and comicelles FD/CTAB. Since $k_{obs.}$ for OMS were determined at a constant pH, their comparison will be more illustrative in terms of ratios $k_{obs.}/\alpha$, where α is the ionization degree of oxime group.

Effects of the length of alkyl "tail" on $k_{obs.}/\alpha$ ratios for tetraalkylammonium surfactants are different from those for compounds with imidazole and pyridine core [52, 58, 60]. In the two latter cases an expected regular change in reaction rate is observed at a varied number of methylene units in alkyl substituent: $k_{obs.}/\alpha$ for XVId < XVIc < XVIв; $k_{obs.}/\alpha$ XXVIIId < XXVIIIc < XXVIIIв, and XXIVd < XXIVc < < XXIVв (Figs. 18, 19). In this case the micellar effects of dimeric surfactants XXVIIIc in decomposition of NPDEPN is markedly higher than those for their monomeric counterparts. It looks reasonable to suppose that, as distinguished from monomeric surfactants and their dimeric counterparts at Alk = const, insertion of more water molecules and, hence, the formation of more loosely packed micellar structures does not occur here.

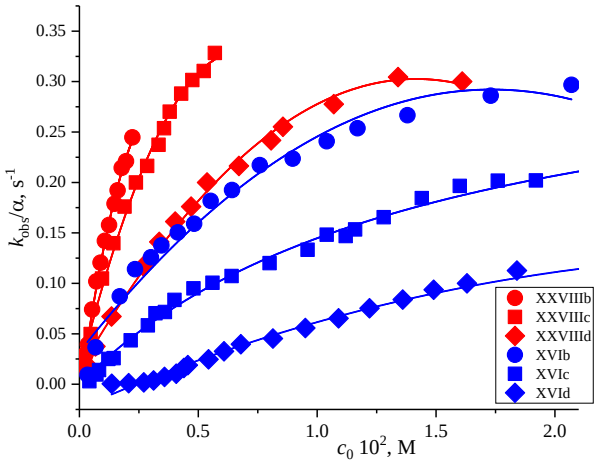


Fig. 18. $k_{obs.}/\alpha$, s^{-1} for decomposition of NPDEPN *vs* surfactant concentration in micelles XVI and XXVIII; χ 1.0; water, 25°C.

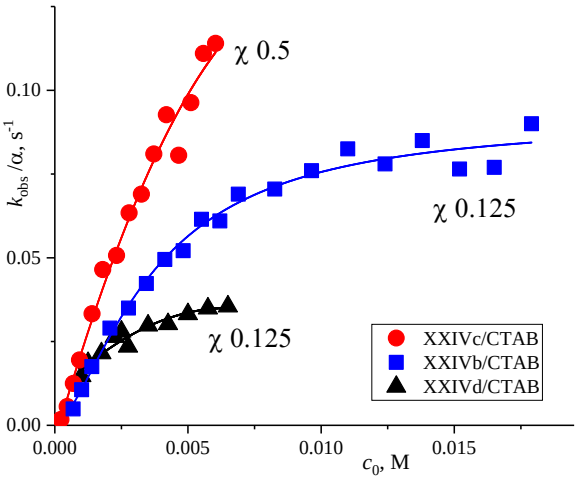


Fig.19. $k_{obs.}/\alpha$, s^{-1} for decomposition of NPDEPN *vs* analytical surfactant concentration in comicelles XXIV/CTAB; water, 25°C.

An influence of alkyl tail in tetraalkylammonium surfactants on micellar effects is not so distinct as for pyridine and imidazole containing compounds. Firstly, the micellar effects in surfactants XXVI (b-d) are nearly the same; secondly, those for dimeric surfactant XXVII are markedly less (down to two-fold) than in their monomeric counterparts. In addition, micellar effects depends on a number of factors such as nucleophilicity of the functional fragment, "shift" in $pK_{a,\,app.}$ and reagent concentrating in micellar pseudophase.

Binding constants K_S (Table 7) may serve as a measure of reagents concentrating. For electrically neutral substrate NPDEPN the hydrophobicities of both substrate itself and functionalized surfactant contribute significantly to K_S. Less efficient binding of NPDEPN by OMS based on XXVII as compared with that of XXVIIIb exerts diminishing effect on its concentrating in micelles and comicelles, thus reducing the observed reaction rates. Near two-fold decrease in binding constant of NPDEPN for XXVIb and XXVIIIb appears to be indicative of changes in the region of ester localization (near the surface of micelle). This hypothesis requires further studies on substrates with other hydrophobic properties. Nevertheless, there is little doubt that substrate concentrating is one of the controlling factors responsible for efficiency of micellar "catalysis".

And, finally, the nucleophilicity of oximate fragment needs more detailed consideration. Data from Table 7 unambiguously show that k_2^m depends only slightly on the length of alkyl "tail" and comicellar composition. This appears to be due to a close similarity in changes of medium properties in the micellar and comicellar regions where the reaction proceeds. Moreover, in spite of decrease in apparent acid dissociation constants of functionalize fragment going from monomeric XVI to dimeric XXVIII surfactants, k_2^m vary only slightly. Such behavior agree with our previous observations that, as in water, Brønsted relationships for decomposition of acyl substrates in micelles and comicelles involving imidazole, pyridine and tetraalkylammonium moieties are nonlinear with an inflection point at $pK_{a,\,app.} \approx 8.5–9.0$ [50–55, 58]. Negative deviation of XXVIId from Brønsted plot in Fig. 20 is consistent with low values of K_S and k_2^m (Table 7), i.e. there is an unidirectional

action of two factors – decrease in substrate concentrating in micelles and nucleophilic reactivity [50–55, 58].

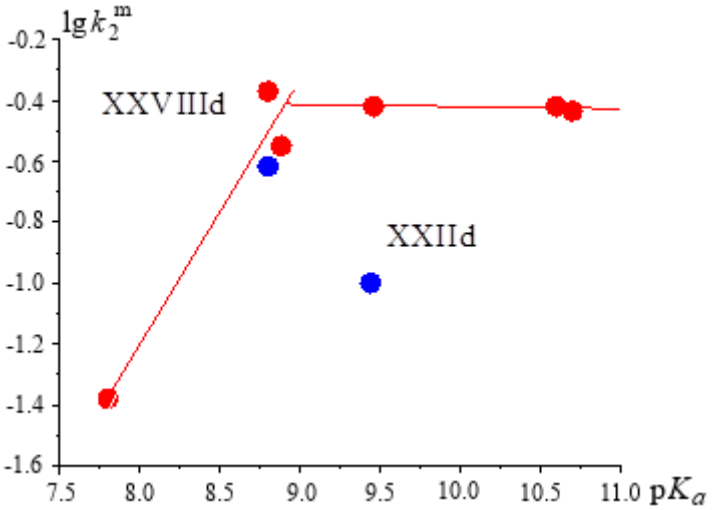


Fig. 20. Brønsted plot for decomposition of NPDEPN by oxime surfactants XXVIId and XXVIIId (solid circles); the remaining points (open circles) were taken from [110].

Data on k_2^m and K_S gives no straightforward information on the scope of micellar effects of the functional surfactants under study. At the same time the differences in the trends of the observed reaction rates in water (micelle-nonforming oximes with pK_a ≈ ≈ p$K_{a,\ app.}$) and micellar systems make it possible to draw some conclusions concerning these factors, and possible directions of structure modifications in functionalized surfactants that would be the most effective. Thus, half-reaction times in OMS on the basis of XVIId and XXIVd were found to be 13 and 9 s, whereas those for their methyl counterparts are 760 and 1400 s; i.e. an increase in reaction rate is about 60 and 150 times, respectively. Maximum acceleration is detected for imidazolium and pyridinium surfactants, whereas minimum acceleration is observed for tetraalkylammonium compounds (Fig. 21).

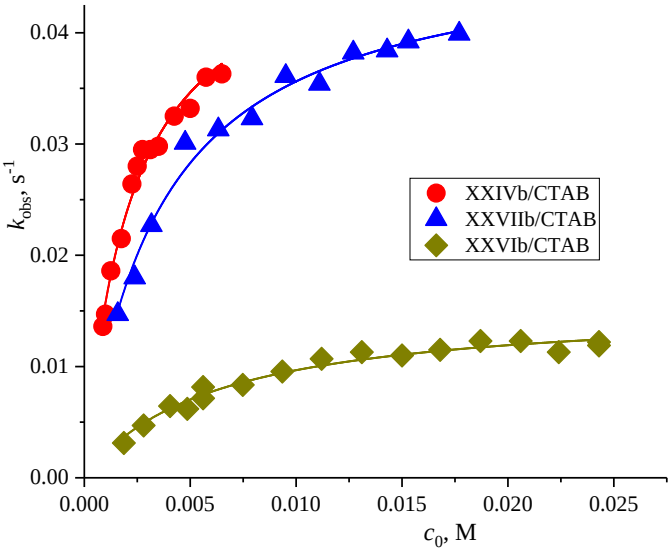


Fig 21. Observed rate constants $k_{obs.}$, s^{-1} *vs* total concentration of surfactants for decomposition of NPDEPN in comicelles at pH > p$K_{a,\ app.}$; χ 0.125; water, 25°C.

However, some consideration should be taken into account. **Firstly**, an increased length of alkyl substituent gives rise to significant increase in water solubility of functionalized surfactants, so that the micellar effects in the systems with no inert cosurfactant (CTAB) can be determined only for compounds XXVId and XXIVd. Table 8 gives the data on low soluble surfactants at their fraction χ 1.0. Unfortunately, experimentally accessible concentration range for such surfactants is extremely narrow. In this respect pyridinium and tetraalkylammonium surfactants are behind imidazolium surfactants whose solubility even for surfactant XVIb with Alk = $=C_{16}H_{33}$) is plenty large enough for their study without the use of comicellar systems. A decrease in fraction of functionalized surfactant in comicelles results in proportional decrease in the observed reaction rates in decomposition of substrate. **Secondly**, for all surfactants under study the substrate concentrating adds considerably to the observed reaction rates. Water solubility is one of the most important properties, since water can be efficiently used as a solvent to fit the requirements of "green" chemistry.

Micellar effects in functionalized tetraalkylammonium surfactants. Influence of substrate structure. Studies on the reactivity of dimeric functionalized surfactants XXVII and XXVIII in decomposition of NPDEPN showed that the nucleophilicity of XXVII, in spite of higher basicity, is lower than that of XXVIII [53–55]. Bronsted plots for functionalized surfactants in phosphonyl transfer demonstrate that the point for XXVII undergo significant negative deviation whereas that for XXVIII obeys the Bronsted relationship (Fig. 20). Whether this phenomenon is general or specific of, and peculiar to 4-nitrophenyl diethylphosphonate? Some considerations regarding the reactivity of tetraalkylammonium surfactant XXVII in phosphoryl (NPDEP) and sulfonyl (NPOTos) transfer are given below.

Since the solubility of the functionalized tetraalkylammonium surfactant proved to be too low, an estimation of the micellar effects and their comparison were carried out with comicellar systems "functionalized surfactant – CTAB". Effects of comicellar systems XXVII/CTAB on reaction rates in decomposition of substrates NPDEPN, NPDEP and NPOTos are similar to those established previously for micellar and comicellar systems involving oximate functionality [45, 52–55].

All concentration and pH dependences are well fitted by pseudophase model (Eq. 14). Table 8 gives $pK_{a,\,app.}$, k_2^m and other parameters for decomposition of esters in the systems involving XXVIId and XXVIIId in micellar pseudophase. The values of cmc were determined from kinetic data [45; 55].

As with NPDEPN [55], the behavior of surfactants XXVIId and XXVIIId differs markedly. Nucleophilic reactivity of XXVIId is lower than that of XXVIIId both in decomposition of NPOTos [k_2^m (XXVIIId) / k_2^m (XXVIId) ≈ 5] and NPDEP [k_2^m (XXVIIId) / k_2^m (XXVIId) ≈ 2.5].The similar ratios of rate constants were detected in their reaction with NPDEPN [k_2^m (XXVIIId) / k_2^m (XXVIId) ≈ 2, Table 8]. As evidenced by the data in Figs. 22 and 23, the points for XXVIId in Brønsted plots for decomposition of NPDEP and NPOTos by functionalized surfactants, as with NPDEPN, exhibit negative deviations. The binding constants of substrates (K_S) for comicelles on the basis of surfactant XXVIId are lower than that for XXVIIId, and the

observed decrease is nearly independent of the nature of substrate (Table 8). Deviations in nucleophilicity of oximate fragment in XXVIId in ethers decomposition can be attributed to decreased electron density at nucleophilic center as a result of efficient electrostatic interaction with one of the cationic centers of the molecule [55]. This kind of interaction is less effective in surfactant XXVIIId due to planarity of imidazole rings and packing features of surfactant molecules in micelle formation [86, 123]).

Table 8. Physico-chemical properties and nucleophilic reactivity of surfactants XXVIId and XXVIIId in decomposition of NPDEPN, NPDEP and NPOTos; 0.01 M borate buffer, 25°C

Surfactant	p$K_{a,\ app.}$	χ	pH	k_2^m / V_M, s^{-1}	k_2^m, $(M^{-1}\cdot s^{-1})$	K_S, M^{-1}	cmc, M
NPDEPN							
XXVIId	9.44 (χ 1.0) 9.49 (χ 0.125)	0.5 0.25 0.125	10.45 10.46 10.46	0.19 0.20 0.19	0.076 0.080 0.076	72 74 93	0.0004 0.0003 0.0003
XXVIIId	8.9 (χ 1.0) 8.9 (χ 0.125)	1.0 0.125	10.00 10.51	0.40 0.43	0.20 0.17	155 160	0.00005 0.0001
NPDEP							
XXVIId	9.4 (χ 1.0) 9.5 (χ 0.125)	0.5 0.25	10.46 10.40	0.0073 0.0075	0.0029 0.0030	90 90	0.0004 0.0003
XXVIIId	8.9 (χ 1.0) 8.9 (χ 0.125)	1.0	10.94	0.034	0.017	175	0.00007
NPOTos							
XXVIId	9.4 (χ 1.0) 9.5 (χ 0.125)	0.5 0.25 0.125	10.65 10.46 10.40	0.018 0.017 0.017	0.0072 0.0068 0.0068	820 520 570	0.0003 0.0003 0.0003
XXVIIId	8.9 (χ 1.0) 8.9 (χ 0.125)	1.0	10.99	0.031	0.016	1700	0.00002

As for binding constants, geometry and electrostatics are hardly satisfactory enough for explanation on the differences of. A 2 - 5-fold decrease in binding constants of substrates by comicelles XXVIId/CTAB as compared to similar systems involving XXVIIId (Table 8) irrespective of their hydrophobic properties is evidence for changes both in the localization of less hydrophobic esters NPDEPN, NPDEP (close to the micellar surface) and significantly more hydrophobic ester NPOTos (close to the micellar core). This observation is unexpected since the formation of micelles usually proceeds with changes at the micellar surface rather than in micellar core [63, 73, 123]. This interesting object (comicelles of XXVIII/CTAB) deserve for detailed structural studies.

To summarize, the results suggest that (i) structural changes of cationic center in the head group of functionalized surfactants can affect their properties, (ii) the most prominent effects are observed in dimeric surfactants and (iii) the replacement of imidazolium ring by tetraalkylammonium fragment gives rise to a decrease in the micellar effects. Therefore, functionalized dimeric imidazolium surfactants are more appropriate for use in designing new supernucleophilic systems.

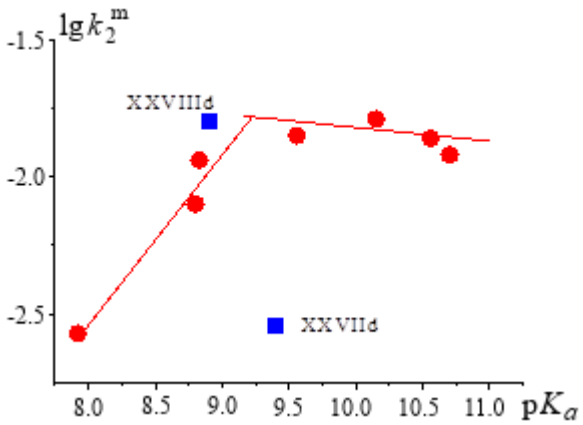


Fig. 22. Brønsted plots for decomposition of NPOTos by oxime-functionalized surfactants XXVIId and XXVIIId, the remaining (open circles) were taken from [52, 54].

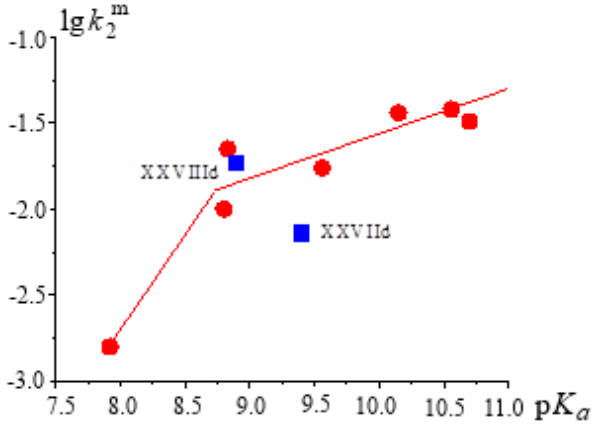


Fig. 23. Brønsted plots for decomposition of NPDEP by oxime-functionalized surfactants XXVIId and XXVIIId, the remaining (open circles) were taken from [52; 54].

CONLUSIONS

The present study is aimed at establishing the regularities in self-organization and relationships «chemical structure – supramolecular architecture – functional activity of nano-sized systems», and designing new micro- and nano-containers and reactors with controllable properties.

Of special interest as host molecules are dimeric (Gemini) surfactants capable of forming a variety of micelles in aqueous solutions. The main advantage of Gemini surfactants is that they exhibit the properties which result in increased efficiency of the systems on their basis. The use of Gemini for esterolytic reactions poses a number of fundamental problems. Whether the regularities in decomposition of esters in micelles of cationic Gemini and those of monomeric surfactants involving nucleophiles under study are general? How wide is the kinetic range for some of these reaction in the micellar medium involving Gemini? How much changes in the spacer length affect the reaction rates of such reactions?

The present study dealt with OMS based on cationic dimeric and functionalized surfactants as well as those with a reactive counterion, in decomposition of compounds similar in structure and behavior of ecotoxic substrates.

Detailed studies on physico-chemical characteristics and kinetic behavior of various surfactants in decomposition of acyl substrates, including toxic organophosphorus compounds, make it possible to evaluate the role of structure factors in micellar effects of surfactants and formulate the ways to modifications of OMS.

Micellar effects in the surfactants under study depend on the structural features of both the surfactant and substrate. The esters under study are electrically neutral compounds, i.e. the main driving force of substrate binding is hydrophobic interactions, which, in turn, depend on hydrophobic properties of surfactant. An increase in the length of alkyl “tail” is accompanied by an increase in the observed rate constant of alkaline hydrolysis both of BrO^- ion and oximate group. In this case

the effect of the length of alkyl substituent does not change in comparison with that in monomeric counterpart. In addition, micelles of dicationic Gemini surfactants provide better surrounding for nucleophilic deacylation compared with corresponding monocationic micelles. Such kinetic advantages of Gemini surfactants can be caused by the spacer chain resulting in decreased water penetration at the micellar surface. Dephosphorylation and deacylation reactions proceed, in general, easier under decreased water content of reaction surrounding and, in turn, depend on the nature of spacer.

There is no doubt that the substrate hydrophobicity and change in reactivity in transferring the decomposition process into micellar pseudophase contribute also to the efficiency of micellar catalysis. In most cases the observed reaction rates of NPDEPN are higher, whereas those for NPOTos and NPDEP are comparable in magnitude. However, in all cases micellar effects are governed by reagent concentrating in the Stern layer, microenvironment polarity changes, and depend on the ratio of their contributions to the observed reaction rates.

It should be particularly emphasized that in micelles of Gemini the observed reaction rates at every concentration used are an order of magnitude (or even more) higher compared with those in micelles of monomeric surfactants. Therefore, the systems for decomposition of ecotoxicants involving Gemini surfactants will be more acceptable environmentally. However, there is another obstacle to the application of dimeric surfactants. Maximum increase in reaction rates was detected for OMS at Alk = $C_{16}H_{33}$, but there are certain difficulties associated with the solubility of surfactant themselves. This issue can be partially resolved by adding co-surfactant, such as CTAB. In this case an increase in solubility is accompanied by a decrease in micellar effects, so the selection of suitable experimental conditions «micellar composition – micellar effects» are of prime consideration.

In closing: whether kinetic efficiency of such reactions can be enhanced by suitable modification of the host surfactant, or any other skeleton is necessary? The follow-on studies are now in progress.

CONFLICT OF INTERESTS;
The authors declare no conflict of interests

References:

1. Kim, K., Tsay, O.G., Atwood, D.A., & Churchill, D.G. (2011). Destruction and detection of chemical warfare agents. *Chem. Rev.*, *111*, 5345–5403.https://doi.org/10.1021/cr100193y
2. Mondal, M.H., Roy, A., Malik, S., Ghosh, A., & Saha, B. (2015). Review on chemically bonded geminis with cationic heads: second-generation interfactants. *Res. Chem. Intermed.*, *42*(3), 1913–1928. https://doi.org/10.1007/s11164-015-2125-z
3. Domínguez-Arca, V., Sabín, J., Taboada, P., García-Río, L., & Prieto, G. (2020). Micellization Thermodynamic Behavior of Gemini Cationic Surfactants. Modeling its Adsorption at Air/Water Interface. *J. Mol. Liq*, *308*(15), 1–48. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113100
4. Duirk, S. E., Desetto, L.M., & Davis, G. M. (2009). Transformation of Organophosphorus Pesticides in the Presence of Aqueous Chlorine: Kinetics, Pathways, and Structure-Activity Relationships. *Environ. Sci. Technol.*, *43*(7), 2335–2340. https://doi.org/10.1021/es802868y

5. Polarz, S., Kunkel, M., Donner, A., & Schlött, M. (2018). Added-Value Surfactants. *Chem. Eur. J.*, *24*(71), 18842–18856. https://doi.org/10.1002/chem.201802279
6. Kushan, P., Mistry, B. Jana, S., Gupta, S., Devkar, R.V., & Kumar, S. (2015). Physico-biochemical studies on cationic gemini surfactants: Role of spacer. *J. Mol. Liq.*, *206*, 19–28. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.01.055
7. Raynal, M., Ballester, P., Vidal-Ferran, A., & van Leeuwen, Piet W.N.M. (2014). Supramolecular catalysis. Part 1: non-covalent interactions as a tool for building and modifying homogeneous catalysts. *Chem. Soc. Rev.*, *43*, 1660–1733. https://doi.org/10.1039/c3cs60027k
8. Deraedt, C., & Didier, A. (2016). Supramolecular nanoreactors for catalysis. *Coord. Chem. Rev.*, *324*, 106–122. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.07.007
9. Mirgorodskaya, A.B., Zakharova, L.Ya, Khairutdinova, E.I., Lukashenko, S.S., & Sinyashin O.G. (2016). Supramolecular systems based on gemini surfactants for enhancing solubility of spectral probes and drugs in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A*, *510*, 33–42. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.07.065
10. Zakharova, L.Ya., & Konovalov. A.I. (2012). Supramolecular systems based on cationic surfactants and amphiphilic macrocycles. *Colloid Journal*, *74*(2), 194–206. https://doi.org/10.1134/S1061933X12020147
11. Pavez, P., Oliva, G., & Millán D. (2016). Green solvents as a Promising Approach to Degradation of Organophosphorate Pesticides. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, *4*(12), 7023–7031. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01923
12. Bhadani, T., Misono, S., Singh, K., Sakai, H., Sakai, M., & Abe, M. (2016). Structural diversity, physicochemical properties and application of imidazolium surfactants: Recent advances. *Advances in Colloid and Interface Science.*, *231*(12), 36–58. https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.03.005
13. Zubareva, T.M., Belousova, I.A., Prokop'eva, T.M., Gaidash, T.S., Razumova N.G., Panchenko, B.V., & Mikhailov V.A. (2020). Reactivity of Inorganic α-Nucleophiles in Acyl Group Transfer Processes in Water and Surfactant Micelles: II. Alkaline Hydrolysis of Ethyl 4-Nitrophenyl Ethylphosphonate in Systems Based on Dimeric Cationic Surfactants. *Russ. J. Org. Chem.*, *56*(1), 53–58. https://doi.org/1134/S1070428020010091
14. Kandpal, N., Dewangan, H.K., Nagwanshi, R., Ghosh, Kallol K., & Satnami, M.L. (2018). Micellar-accelerated hydrolysis of organophosphate and thiophosphates by pyridine oximate. *Int. J. Chem. Kinet.*, *50*(11), 827–835. https://doi.org/10.1002/kin.21217
15. Kandpal, N., Dewangan, H.K., Nagwanshi, R., Ghosh, Kallol K., & Satnami, M.L. (2018). Influence of pyridine oximate and quaternized pyridinium oximate ions on the hydrolysis of phosphate esters in cationic microemulsions. *J. Dispersion Sci. Technol.*, *30*, 1–8. https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1476151
16. Mirgorodskaya, A.B., Valeeva, F.G., Lukashenko, S.S., Kushnazarova, R.A., Prokop'eva, T.M., Zubareva, T.M., Mikhailov, V.A., & Zakharova, L.Ya. (2018). Dicationic hydroxylic surfactants: Aggregation behavior, guest-host interaction and catalytic effect. *J. Mol. Liq.*, *250*, 229–235. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.175
17. Samiey, B., Cheng, C.-H., & Wu, J. (2014). Effects of Surfactants on the Rate of Chemical Reactions *J. Chem.*, *2014*, 1–4. http://dx.doi.org/10.1155/2014/908476
18. Bedford, C.T. Reactions of Carboxylic, Phosphoric, and Sulfonic Acids and their Derivatives. In: Organic Reaction Mechanisms 2014 / Ed. A.C. Knipe – Wiley, 2018. – P. 87–122.
19. Wagner, G.W., Sorrick, D.C., Procell, L.R., Brickhouse, M.D., Mcvey, I.F., & Schwartz, L.I. (2007). Decontamination of VX, GD, and HD on a Sulface Using Modified Vaporized Hydrogen Peroxide. *Langmuir*, *23*(3), 1178–1186. https://doi.org/10.1021/la062708i
20. Yang, Yu-Chu, (1999). Chemical Detoxification of Nerve Agent VX. *Acc. Chem. Res.*, *32*(2), 109–115. https://doi.org/10.1021/ar970154s
21. Talmage, S.S., Watson, A.P., Hauschild, V., Munro, N.B., & King J. (2007). Chemical Warfare Agent Degradation and Decontamination. *Curr. Org. Chem.*, *11*(3), 285–298. https://doi.org/10.2174/138527207779940892

22. Cassagne, T., Cristau, H.-J., Delmas, G., Desgranges, M., Lion, C., Magnaud, G., Torreilles, É., & Virieux, D. (2001). Destruction of Chemical Warfare Agents VX and Soman by α-Nucleophiles as Oxidizing Agents. *Heteroat. Chem.*, *12*(6), 485–490. https://doi.org/10.1002/hc.1074
23. Wagner, G.W., & Yang, Yu-Chu (2002). Rapid Nucleophilic/Oxidative Decontamination of Chemical Warfare Agents. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *41*(8), 1925–1928. https://doi.org/10.1021/ie010732f
24. Yang, Yu-Chu, Baker, J.A., & Ward, J.R. (1992). Decontamination of Chemical Warfare Agents. *Chem. Rev.*, *92*(8), 1729–1743. https://doi.org/10.1021/cr00016a003
25. Yao, H., & Richardson, D.E. (2003). Bicarbonate Surfoxidants: Micellar Oxidations of Aryl Sulfides with Bicarbonate-Activated Hydrogen Peroxide. *J. Am. Chem. Soc.*, *125*(20), 6211–6221. https://doi.org/10.1021/ja0274756
26. Bunton, C.A., & Gillitt, N.D. (2002). Oxidation of Thioanisole by peroxomolybdate ions: direct oxygen transfer from tetraperoxomolybdate ion. *J. Phys. Org. Chem.*, *15*(1), 29–35. https://doi.org/10.1002/poc.442
27. Ghosh, K.K., Tiwari, S., Marek, J. & Kuca, K. (2010). New insights into detoxification of chemical warfare simulants and pesticides using micelle mediated systems. *Main Group Chemistry*, *9*(3,4), 337 - 353. https://doi.org/10.3233/MGC-2010-0026.
28. Singh, N., Karpichev, Ye., Tiwari, A.K., Kuca, K., & Ghosh, Kallol K. (2015). Oxime functionality in surfactant self-assembly: An overview on combating toxicity of organophosphates. *J. Mol. Liq.*, *208*, 237–252. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.04.010
29. Kapitanov, I.V., Mirgorodskaya, A.B., Valeeva, F.G., Gathergood, N., Kuca, K., Zakharova, L.Ya., & Karpichev, Ye. (2017). Physicochemical properties and esterolytic reactivity of oxime functionalized surfactants in pH-responsive mixed micellar system. *Colloids and Surfaces A*, *524*, 143–159. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.04.039
30. Manfredi, A.M., Demos, W., Wanderlind, E.H., Silva, B.V., Pinto, A.C., Souza, B.S. & Nome, F. (2016). Rapid cleavage of phosphate triesters by the oxime 2-(hydroxyimino)-N-phenyl-acetamide. *J. Phys. Org. Chem.*, *29*(11), 600–603. https://doi.org/10.1002/poc.3549
31. Prokop'eva, T.M., Simanenko, Yu.S., Suprun, I.P., Savelova, V.A., Zubareva, T.M., & Karpichev, E.A. (2001). Nucleophilic Substitution at a Four-Coordinate Sulfur Atom: VI. Reactivity of Oximate Ions. *Russ. J. Org. Chem.*, *37*(5), 655–666. https://doi.org/10.1023/A:1012487415041
32. Simanenko, Yu.S., Prokop'eva, T.M., Popov, A.F., Bunton, C.A., Karpichev, E.A., Savelova, V.A., & Ghosh, K.K. (2004). O-nucleophilicity of hydroxamate ions in reactions with ethyl 4-nitrophenyl ethylphosphonate, diethyl 4-nitrophenyl phosphate, and 4-nitrophenyl 4-toluenesulfonate. *Russ. J. Org. Chem.*, *40*(9), 1337–1350. https://doi.org/10.1007/s11178-005-0017-1
33. Prokop'eva, T.M., Simanenko, Yu.S., Karpichev, E.A., Savelova, V.A., & Popov A.F. (2004). O-nucleophilic features of amidoximes in acyl group transfer reactions. *Russ. J. Org. Chem.*, *40*(11), 1617–1629. https://doi.org/10.1007/s11178-005-0068-3
34. Pavez, P., Oliva, G., & Millán, D. (2016). Green Solvents as a Promising Approach to Degradation of Organophosphorate Pesticides *ACS Sustain. Chem., Eng.*, *4*(12), 7023–7031. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01923
35. Simanenko, Yu.S., Popov, A.F., Prokop'eva, T.M., Karpichev, E.A., Savelova, V.A., Suprun, I.P., & Bunton, C.A. (2002). Inorganic Anionic Oxygen-Containing α-Nucleophiles - Effective Acyl Group Acceptors: Hydroxylamine Ranks First among the α-Nucleophile Series. *Russ. J. Org. Chem.*, *38*(9), 1286 - 1298. https://doi.org/10.1023/A:1021699628721
36. Simanenko, Yu.S., Popov, A.F., Prokop'eva T.M., Saviolova,V.A., Belousova, I.A., Zubareva, T.M. (1994) Anion hydroxylamine as a powerful acyl group acceptor. *Mendeleev Commun.*, *4*(6), 210 - 212. https://doi.org/10.1070/MC1994v004n06ABEH000417
37. Zubareva, T.M., Anikeev, A.V., Karpichev, E.A., Red'ko, A.N., Prokop'eva, T.M., & Popov, A.F. (2012). Cleavable dicationic surfactant micellar system for the decomposition of

organophosphorus compounds. *Theor. Exp. Chem.*, *47*(6), 377–383. https://doi.org/10.1007/s11237-012-9230-5

38. Pisárčik, M., Polakovičová, M., Markuliak, M., Lukáč M., & Devínsky, F. (2019). Self-Assembly Properties of Cationic Gemini Surfactants with Biodegradable Groups in the Spacer. *Molecules*, *24*, 1–13. https://doi.org/10.3390/molecules24081481
39. Zahran, M.K., Negm, N.A., & Mahmoud, W.A. (2013). Synthesis and Surface Activity of Some Cationic Gemini Surfactants Containing Aliphatic Spacers. *Egypt. J. Chem.*, *56*(1), 35 - 47.
40. Kandpal, N., Dewangan, H.K., Nagwanshi, R., & Satnami, M.L. (2018). Influence of pyridine oximate and quaternized pyridinium oximate ions on the hydrolysis of phosphate esters in cationic microemulsions. *J. Dispersion Sci. Technol.*, *30*, 1–8. https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1476151
41. Zhuang, L.-H., Yu, K.-H. , Wang, G.-W., & Yao, C. (2013). Synthesis and properties of novel ester-containing gemini imidazolium surfactants. *J. Colloid Interface Sci.*, *408*, 94–100. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.029
42. Zana, R. (2002). Dimeric and oligomeric surfactants. Behavior at interfaces and in aqueous solution: a review. *Adv. Colloid Interface Sci. 97*(1-3), 205 - 253. https://doi.org/10.1016/s0001-8686(01)00069-0
43. Severs, N.J. (2007). Freeze-fracture electron microscopy. *Nat. Protoc. 2*(3), 547–576. https://doi.org/10.1038/nprot.2007.55
44. Simanenko, Yu.S., Popov, A.F., Karpichev, E.A., Prokop'eva, T.M., Savelova, V.A., & Bunton, C.A. (2002). Micelle Effects of Functionalized Surfactants, 1-Cetyl-3-(2-hydroxyiminopropyl)imidazolium Halides, in Reactions with p-Nitrophenyl p-Toluenesulfonate, Diethyl p-Nitrophenyl Phosphate, and Ethyl p-Nitrophenyl Ethylphosphonate. *Russ. J. Org. Chem.*, *38*(9), 1314–1325. https://doi.org/10.1023/A:1021655813700
45. Simanenko, Yu.S., Karpichev, E.A., Prokop'eva, T.M., Lattes, A., Popov, A.F., Savelova, V.A., & Belousova I.A. (2004). Functional Detergents Containing an Imidazole Ring and Typical Fragments of α-Nucleophiles Underlying Micellar Systems for Cleavage of Esters of Phosphorus Acids. *Russ. J. Org. Chem.*, *40*(2), 206–218. https://doi.org/10.1023/B:RUJO.0000034943.58369.eb
46. Anikeev, A.V., Zubareva, T.M., Belousova, I.A., Prokopyeva, T.M., & Popov, A.F. (2010). Aggregative Properties and Electrochemical Characteristics of the Dimeric Detergents Synthesized from Diepoxides. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, *1*(4), 450–456 (in Russ).
47. Zana, R., Benrraou, M., & Rueff, R. (1991). Alkanediyl-α,ω-bis(dimethylalkylammonium bromide) Surfactants. 1. Effect of the Spacer Chain length on the Critical Micelle Concentration and Micelle Ionization Degree. *Langmuir*, *7*(6), 1072–1075. https://doi.org/10.1021/la00054a008
48. Anikeev, A.V., Prokopyeva, T.M., Zubareva, T.M., & Popov, A.F. (2010). Some physico-chemical properties of dimeric detergents based on tertiary diamines. *Ukr. Chem. J.*, *76*(5-6), 51–55 (in Russ).
49. Mikhailov, V.A., Yufit, D.S., & Struchkov, Yu.T. (1992). Reaction of bromine with
50. N,N-dialkylacetamides. J. Gen. Chem. USSR, 62(2), 322–327 (in Russ).
51. Savelova, V.A., Bunton, C.A., Prokop'eva, T.M., Turovskaya, M.K., Karpichev, E.A., Mikhailov, V.A., Kanibolotskii, A.L., Burakov, N.I., & Popov, A.F. (2004). Organotrihalide Complexes: α-Nucleophiles and Effective Oxidizing Agents in Decomposition Reactions of Organophosphorus Compounds in Water and Surfactant Micelles. *Theor. Exp. Chem.*, *40*(5), 300–308. https://doi.org/10.1023/B:THEC.0000049076.85204.82
52. Karpichev, E.A., Prokop'eva, T.M., Turovskaya, M.K., Mikhailov, V.A., Kapitanov, I.V., Savelova, V.A., & Popov, A.F. (2007). Micellar effects of cetyltrimethylammonium dibromobromate in phosphoryl group transfer reactions. *Theor. Exp. Chem.*, *43*(4), 241–246. https://doi.org/10.1007/s11237-007-0028-9

53. Kapitanov, I.V., Belousova, I.A., Turovskaya, M.K., Karpichev, E.A., Prokop'eva, T.M., & Popov, A.F. (2012). Reactivity of micellar systems based on supernucleophilic functional surfactants in processes of acyl group transfer. *Russ. J. Org. Chem.*, *48*(5), 651–662. https://doi.org/10.1134/S1070428012050041
54. Kapitanov, I.V., Belousova, I.A., Shumeiko, A.E., Kostrikin, M.L., Prokop'eva, T.M., & Popov, A.F. (2013). Supernucleophilic systems based on functionalized surfactants in the decomposition of 4-nitrophenyl esters derived from phosphorus and sulfur acids: I. Reactivity of a hydroxyimino derivative of gemini imidazolium surfactant. *Russ. J. Org. Chem.*, *49*(9), 1291–1299. https://doi.org/10.1134/S1070428013090091
55. Kapitanov, I.V., Belousova, I.A., Shumeiko, A.E., Kostrikin, M.L., Prokop'eva, T.M., & Popov, A. F. (2014). Supernucleophilic systems based on functionalized surfactants in the decomposition of 4-nitrophenyl esters derived from phosphorus and sulfur acids: II. Influence of the length of hydrophobic alkyl substituents on micellar effects of functionalized monomeric and dimeric imidazolium surfactants. *Russ. J. Org. Chem.*, *50*(5), 694–704. https://doi.org/10.1134/S1070428014050133
56. Prokop'eva, T.M., Kapitanov, I.V., Belousova, I.A., Shumeiko, A.E., Kostrikin, M.L., Turovskaya, M.K., Razumova, N.G., & Popov, A.F. (2015). Supernucleophilic systems based on functionalized surfactants in the decomposition of 4-nitrophenyl esters derived from phosphorus and sulfur acids. III. Reactivity of mixed micellar systems based on tetraalkylammonium and imidazolium surfactants. *Russ. J. Org. Chem.*, *51*(8), 1083–1090. https://doi.org/10.1134/S1070428015080047
57. Belousova, I.A., Kapitanov, I.V., Shumeiko, A.E., Turovskaya, M.K., Prokop'eva, T.M., & Popov, A.F. (2008). Structure of the head group, nucleophilicity, and micellar effects of functional detergents in acyl transfer reactions. *Theor. Exp. Chem.*, *44*(2), 93–100. https://doi.org/10.1007/s11237-008-9015-z
58. Belousova, I.A., Kapitanov, I.V., Shumeiko, A.E., Mikhailov, V.A., Razumova, N.G., Prokop'eva, T.M., & Popov, A.F. (2008). Reactivity of functional detergents with a pyridine ring and an α-nucleophile fragment in the head group. *Theor. Exp. Chem.*, *44*(5), 292–299. https://doi.org/10.1007/s11237-008-9044-7
59. Turovskaya, M.K., Kapitanov, I.V., Belousova, I.A., Tuchinskaya, K.K., Shumeiko, A.E., Kostrikin, M.L., Razumova, N.G., Prokop'eva, T.M., & Popov, A.F. (2011). Reactivity of micelle-forming 1-alkyl-3(1-oximinoethyl)pyridinium bromides in acyl group transfer reactions. *Theor. Exp. Chem.*, *47*(1), 21–29. https://doi.org/10.1007/s11237-011-9179-9
60. Turovskaya, M.K., Prokop'eva, T.M., Karpichev, E.A., Shumeiko, A.E., Kostrikin, M.L., Savelova, V.A., Kapitanov, I.V., & Popov, A.F. (2006). Nucleophilicity of functional surface active substances in the transfer of phosphoryl groups. *Theor. Exp. Chem.*, *42*(5), 295–302. https://doi.org/10.1007/s11237-006-0056-x
61. Prokop'eva, T.M., Karpichev, E.A., Belousova, I.A., Turovskaya, M.K., Shumeiko, A.E., Kostrikin, M.L., Razumova, N.G., Kapitanov, I.V., & Popov, A.F. (2010). Characteristic features of the change in reactivity of supernucleophilic functional surfactants in acyl group transfer processes. *Theor. Exp. Chem.*, *46*(2), 94–101. https://doi.org/10.1007/s11237-010-9124-3
62. Belousova, I.A., Kapitanov, I.V., Shumeiko, A.E., Anikeev, A.V., Turovskaya, M.K., Zubareva, T.M., Panchenko, B.V., Prokop'eva, T.M., & Popov, A.F. (2010). Role of the hydrophobic properties of functional detergents on micellar effects in the dissociation of environmental toxicants. *Theor. Exp. Chem.*, *46*(4), 225–232. https://doi.org/10.1007/s11237-010-9144-z
63. Kapitanov, I.V., Belousova, I.A., Kostrikin, M.L, Prokop'eva, T.M., & Karpichev, A.E. (2015). Acyl transfers in monomeric and dimeric oximatefunctionalized surfactant micelles. *VIth International Chemistry Conference "Toulouse – Kiev"* (ICTK-8), 1-4 June 2015. P.184 (P109).

64. Kapitanov, I.V., Serdyuk, A.A., Shumeiko, Prokop'eva, T.M., & Karpichev, E.A.Popov, A.F. (2017). Acid-base properties of functionalized surfactants in micellar systems. *Ukr. Chem. J.*, *83*(8), 94–102. (in Russ).
65. Khan, M.N. (2006). Micellar Catalysis. *Surfactant Science Series*. *133*., Boca Raton: CRC Press. P. 482. https://doi.org/10.1201/9781420015843
66. Handbook of applied surface and colloid chemistry (2001) / ed. by K.Holmberg. – Weinheim, England: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., P. 1100
67. Patel, U., Parekh, P., Sastry, N.V., Aswal, V.K., & Bahadur, P. J. (2017). Surface activity, micellization and solubilization of cationic Gemini surfactant – conventional surfactants mixed systems. *Mol. Liq.*, *225*, 888–896. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.017
68. Kamboj, R., Singh, S., Bhadani, A., Kataria, H., & Kaur, G. (2012). Gemini Imidazolium Surfactants: Synthesis and Their Biophysiochemical Study. *Langmuir*, *28*, 11969–11978. https://doi.org/10.1021/la300920p
69. Alam, Md.S., Siddig, A.M., & Mandal, A.B. (2018). The Influence of Electrolytes on the Mixed Micellization of Equimolar (Monomeric and Dimeric) Surfactants. *Russ. J. Phys. Chem. A*, *92*(1), 185–190. https://doi.org/10.1134/s0036024418010028
70. Scholz, N., Behnke, T., & Resch-Genger, U. (2018). Determination of the Critical Micelle Concentration of Neutral and Ionic Surfactants with Fluorometry, Conductometry, and Surface Tension – A Method Comparison. *J. Fluor.*, *28*(1), 465–476. https://doi.org/10.1007/s10895-018-2209-4
71. Zhang, Q., Gao, Z., Xu, F., & Tai, S. (2012). Effect of hydrocarbon structure of the headgroup on the thermodynamic properties of micellization of cationic gemini surfactants: An electrical conductivity study. *J. Coll. Interface Sci*., *371*, 73–81. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.12.076
72. Prokop'eva, T.M., Belousova, I.A., Turovskaya, M.K., Razumova, N.G., Panchenko, B.V., & Mikhailov, V.A. (2018). Supernucleophilic Systems Underlain by Functionalized Surfactants in Cleavage of 4-Nitrophenyl Esters of Phosphorus and Sulfur Acids: IV. Micellar Effects of Functionalized Surfactants with a Variable Nature of the Head Group and Hydrophobicity in Transfer Reactions of the Phosphonyl Group. *Russ. J. Org. Chem.*, *54*(11), 1630–1637. https://doi.org/10.1134/S1070428018110027
73. Bhattacharya, S., & Kumar, V.P. (2004). Evidence of Enhanced Reactivity of DAAP Nucleophiles toward Dephosphorylation and Deacylation Reactions in Cationic Gemini Micellar Media. *J. Org. Chem.*, *69*(2), 559–562. https://doi.org/10.1021/jo034745+
74. Bunton, C.A. (2006). The dependence of micellar rate effects upon reaction mechanism. *Adv. Coll. Interface Sci.*, *123–126*, 333–343. https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.05.008
75. Berezin, I.V., Martinek, K., & Yatsimirskii, A.K. (1973). Physicochemical Foundations of Micellar Catalysis. *Russ. Chem. Rev.*, *42*(10), 787–802. https://doi.org/10.1070/rc1973v042n10abeh002744
76. Wetting, S.D., & Verrall, R.E. (2001). Thermodynamic Studies of Aqueous m-s-m Gemini Surfactants. *J. Coll. Interface Sci.*, *235*, 310–316. https://doi 10.1006/jcis.2000.7348
77. Sood, A.K., & Sharma, S. (2016). Influence of organic solvents and temperature on the micellization of conventional and gemini surfactants: a conductometric study. *Phys. Chem. Liq.*, *54*, 574–588. https:/ doi 10.1080/00319104.2016.1139711
78. Banipal, T.S., Sood, A.K., & Singh, K. (2011). Micellization Behavior of the 14-2-14 Gemini Surfactant with Some Conventional Surfactants at Different Temperatures. *J. Surfactants Deterg.*, *14*, 235–244. https://doi 10.1007/s11743-010-1217-4
79. Sood, A.K., Singh, K., Kaur, J., & Banipal, T.S. (2012). Mixed Micellization Behavior of m-2-m Gemini Surfactants with Some Conventional Surfactants at Different Temperatures. *J. Surfactants Deterg.*, *15*(3), 327–338. https://doi 10.1007/s11743-011-1314-z
80. Wetting, S.D., Novak, P., & Verrall, R.E. (2002). Thermodynamic and Aggregation Properties of Gemini Surfactants with Hydroxyl Substituted Spacers in Aqueous Solution. *Langmuir*, *18*, 5354–5359. https://doi 10.1021/la011782s

81. Pal, J., Datta, S., Aswal, V.K., & Bhattacharya, S. (2012). Small-Angle Neutron-Scattering Studies of Mixed Micellar Structures Made of Dimeric Surfactants Having Imidazolium and Ammonium Headgroups. *J. Phys. Chem. B.*, *116*, 13239–13247. https://doi 10.1021/jp304700t
82. Buncel, E., & Um, I.-H. (2004). The α-effect and its modulation by solvent. *Tetrahedron, 60*(36), 7801–7825. https://doi.org/10.1016/j.tet.2004.05.006
83. Simanenko, Yu.S., Prokop'eva, T.M., Bunton, C.A., Savelova, V.A., Turovskaya, M.K., Karpichev, E.A., Mikhailov, V.A., & Popov, A.F. (2004). Supernucleophilic reactivity of hypobromite ion toward 4-nitrophenyl diethylphosphonate in water and micelles of cetyltrimethylammonium bromide. *Theor. Exp. Chem.*, *40*(3), 154–160. https://doi.org/10.1023/B:THEC.0000036210.02532.8c
84. Saikia, I., Borah, A.J., & Phukan, P. (2016). Use of Bromine and Bromo-Organic Compounds in Organic Synthesis. *Chem. Rev.*, *116*(12), 6837–7042. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00400
85. Wu, X., Peng, X., Dong, X., & Dai, Z. (2012). Synthesis of 5-Bromo-2-Furfural under Solvent-Free Conditions using 1-Butyl-3-Methylimidazolium Tribromide as Brominating Agent. *Asian J. Chem.*, *24*(2), 927–928. http://www.asianjournalofchemistry.co.in
86. Li, Z., Sun, X., Wang, L., Li, Y., & Ma, Y. (2010). Silica-Supported Quinolinium Tribromide: A Recoverable Solid Brominating Reagent for Regioselective Monobromination of Aromatic Amines. *J. Braz. Chem. Soc.*, *21*(3), 496–501. https://doi.org/10.1590/S0103-50532010000300015
87. Wu, L.-Q., Yang, C.-G., Wu, Y.-F., & Yang, L.-M. (2009). Synthesis of 6-Bromocoumarins using Tetrabutylammonium Tribromide as a Selective Brominating Agent and an Efficient Generator of HBr. *J. Chin. Chem. Soc.*, *56*(3), 606–608. https://doi.org/10.1002/jccs.200900090
88. Kar, G., Saikia, A.K., Bora, U., Dehury, S.K., & Chaudhuri M.K. (2003). Synthesis of Cetyltrimethylammonium Tribromide (CTMATB) and its Application in the Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides. *Tetrahedron Lett.*, *44*(24), 4503–4505. https://doi.org/10.1016/S0040-4039(03)01015-3
89. Pourmousavi, S.A., & Salehi, P. (2009). Synthesis of Benzyl Triethyl Ammonium Tribromide and its Application as a Highly Efficient and Regioselective Reagent for the Bromination of Activated Aromatic Compounds. *Acta Chim. Slov.*, *56*(3), 734–739. http://acta-arhiv.chem-soc.si>56>56-03-734
90. Prokop'eva, T.M., Mikhailov, V.A., Turovskaya, M.K., Karpichev, E.A., Burakov, N.I., Savelova, V.A., Kapitanov, I.V., & Popov, A.F. (2008). New sources of "active" halogen bis(dialkylamide)hydrogen dibromobromates, efficient reagents for destruction of ecotoxicants. *Russ. J. Org. Chem.*, *44*(5), 637–646. https://doi.org/10.1134/S1070428008050011
91. Kelley, C. M., & Tartar, H. V. (1956). On the System: Bromine-W. *J. Amer. Chem. Soc.*, *78*(22), 5752–5756. https://doi.org/10.1021/ja01603a010
92. Turovskaya, M.K., Mikhailov, V.A., Burakov, N.I., Kapitanov, I.V., Zubareva, T.M., Lobachev, V.L., Panchenko, B.V., & Prokop'eva, T.M. (2017). Reactivity of inorganic α-nucleophiles in acyl group transfer processes in water and surfactant micelles: I. Systems based on organic complexes of tribromide anion. *Russ. J. Org. Chem.*, *53*(3), 351–358. https://doi.org/10.1134/S107042801703006X
93. Brycki, B., Kowalczyk, I., Szulc, A., Kaczerewska, O., Pakiet, M. (2017), Najjar, R. (Ed.). Multi-functional gemini surfactants: structure, synthesis, properties and applications Application and Characterization of Surfactants. *InTech, Rijeka*, 97–155. https://doi.org/10.5772/intechopen.68755
94. Lombardo, D., Kiselev, M.A., Magazù, S., & Calandrabhan, P. (2015). Amphiphiles Self-Assembly: Basic Concepts and Future Perspectives of Supramolecular Approaches. *Adv. Condensed Matter Phys.*, *2015*, 1–22. https://doi.org/10.1155/2015/151683
95. Mirgorodskaya, A.B., Kudryavtseva, L.A., Pankratov, V.A., Lukashenko, S.S., Rizvanova, L.Z., & Konovalov, A.I. (2006). Geminal Alkylammonium Surfactants: Aggregation Properties

Catalytic Activity. *Russ. J. Gen. Chem.*, *76*(10), 1625–1631. https://doi.org/10.1134/S1070363206100215

96. Kotenko, A.A., Hilko, S.L., Prokopieva, T.M., & Mikhailov, V.A. (2019). Micellisation of cetyltrimethylammonium dihalogenohalogenates in water under basic conditions. *Bulletin of Donetsk National University. Series A: Natural Sciences*, No. 1, 90–99 (in Russ).
97. Simanenko, Yu.S., Popov, A.F., Prokop'eva, T.M., Karpichev, E.A., Belousova, I.A., & Savelova, V.A. (2002). Micellar effects of cationic detergents in the decomposition of ecotoxic substrates by hydroxide ion. *Theor. Exp. Chem.*, *38*(4), 242–249. https://doi.org/10.1023/A:1020515831658
98. Solomoichenko, T.N., Sadovskii, Yu.S., Prokop'eva, T.M., Karpichev, E.A., Kapitanov, I.V., Piskunova, Zh.P., Savelova, V.A., & Popov, A.F. (2006). Micellar effects of surfactants in cleavage of 4-nitrophenyl diethyl phosphonate by hydroperoxide anion. *Theor. Exp. Chem.*, *42*(6), 364–370. https://doi.org/10.1007/s11237-006-0067-7
99. Moss, R.A., Scrimin, P., Bhattacharya, S., & Swarup, S. (1987). An imidazole-functionalized phosphatidylcholine derivative: nucleophilic vesicles with adjustable reactivity. *J. Am. Chem. Soc.*, *109*(20), 6209–6210. https://doi.org/10.1021/ja00254a064
100. Brown, J.M., Bunton, C.A., Diaz, S., & Ihara, Y. (1980). Dephosphorylation in functional micelles. The role of the imidazole group. *J. Org. Chem.*, *45*(21), 4169–4174. https://doi.org/10.1021/jo01309a021
101. Moss, R.A., Nahas, R.C., & Lukas, T.J. (1978). A cysteine-functionalized micellar catalyst. *Tetrahedron Lett.*, *19*(6), 507–510. https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)85318-1
102. Bunton, C.A., McAneny, M. (1976). Micellar effects on the hydrolysis of p-nitrobenzoyl choline and the related N-hexadecyl ester. *J. Org. Chem.*, *41*(1), 36–39. https://doi.org/10.1021/jo00863a008
103. Moss, R.A., & Ihara, Y. (1983). Cleavage of phosphate esters by hydroxyl-functionalized micellar and vesicular reagents. *J. Org. Chem.*, *48*(4), 588–592. https://doi.org/10.1021/jo00152a035
104. Moss, R.A., Bizzigotti, G.O., & Huang, C.-W. (1980). Nucleophilic esterolytic and displacement reactions of a micellar thiocholine surfactant. *J. Am. Chem. Soc.*, *102*(2), 754–762. https://doi.org/10.1021/ja00522a053
105. Epstein, J., Kaminski, J.J., Bodor, N., Enever, R., Sowa, J., & Higuchi, T. (1978). Micellar acceleration of organophosphate hydrolysis by hydroximinomethylpyridinium type surfactants. *J. Org. Chem.*, *43*(14), 2816–2821. https://doi.org/10.1021/jo00408a015
106. Cibulka, R., Hampl, F., Kotoučová, H., Mazáč, J., & Liška, F. (2000). Quaternary pyridinium ketoximes – new efficient micellar hydrolytic catalysts. *Collect. Czech. Chem. Comm.*, *65*(2), 227–242. https://doi.org/10.1135/cccc20000227
107. Kivala, M., Cibulka, R., & Hampl, F. (2006). Cleavage of 4-nitrophenyl diphenyl phosphate by isomeric quaternary pyridinium ketoximes – how can structure and lipophilicity of functional surfactants influence their reactivity in micelles and microemulsions? *Collect. Czech. Chem. Comm.*, *71*(11-12), 1642–1658. https://doi.org/10.1135/cccc20061642
108. Simanenko, Yu.S., Karpichev, Eu.A., Prokop'eva, T.M., Panchenko, B.V., & Bunton, C.A. (2001). Micelles of an oxime functionalized imidazolium surfactant. Reactivities at phosphoryl and sulfonyl groups. *Langmuir*, *17*(3), 581–582. https://doi.org/10.1021/la001327g
109. Moss, R.A., & Ganguli, S. (1989). Iodosobenzoate-functionalized surfactant vesicles: adjustable reactivity in reactive phosphate cleavage. *Tetrahedron Lett.*, *30*(16), 2071–2074. https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)93714-1
110. Moss, & R.A., Zhang, H. (1993). Toward a broad spectrum decontaminant for reactive toxic phosphates/phosphonates: N-alkyl-3-iodosopyridinium-4-carboxylates. *Tetrahedron Lett.*, *34*(39), 6225–6228. https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)73716-6
111. Prokop'eva, T.M., Kapitanov, I.V., Belousova, I.A., Shumeiko, A.E., Kostrikin, M.L., Serdyuk, A.A., Turovskaya, M.K., & Razumova, N.G. (2017). Reactivity of co-micellar systems based on

dimeric functionalized tetraalkylammonium surfactant in phosphoryl and sulfonyl group transfer processes. *Russ. J. Org. Chem. 53*(4), 510–513. https://doi.org/10.1134/S1070428017040029
112. Terrier, F., Rodríguez-Dafonte, P., Le Guével E., & Moutiers, G. (2006). Revisiting the reactivity of oximate α-nucleophiles with electrophilic phosphorus centers. Relevance to detoxification of sarin, soman and DFP under mild conditions. *Org. Biomol. Chem. 4(23)*, 4352–4363. https://doi.org/10.1039/b609658c
113. Senatore, L., Ciuffarin, E., Fava, A., & Levita, G. (1973). Nucleophilic substitution at sulfur. Effect of nucleophile and leaving group basicity as probe of bond formation and breaking. *J. Am. Chem. Soc.*, 95(9), 2918–2922. https://doi.org/10.1021/ja00790a031
114. Hupe, D.J., & Jencks, W.P. (1977). Nonlinear Structure-Reactivity Correlations. Acyl Transfer between Sulfur and Oxygen Nucleophiles. *J. Am. Chem. Soc., 99*(2), 451–464. https://doi.org/10.1021/ja00444a023
115. Jencks, W.P., Brant, S.R., Gandler, J.R., Fendrich, G., & Nakamura, C. (1982). Nonlinear Bronsted Correlations: The Roles of Resonance, Solvation and Changing Transion-State Structure. *J. Am. Chem. Soc.*, *104*(25), 7045–7051. https://doi.org/10.1021/ja00389a027
116. Simanenko, Yu.S., Prokopeva, T.M., Savyolova, V.A., Zakhalichnaya, L.P., Belousova, I.A., Popov, A.F., & Sakhulin, G.S. (1989). Nucleophilic substitution at tetracoordinated sulfur atom. III. Reactivity of anionic oxygen-containing nucleophiles - arylate and alcoholate ions. *Organic Reactivity*, *26*(1-2), 28–54. https://dspace.ut.ee/handle/10062/54382
117. Savyolova, V.A., Karpichev, Eu.A., Simanenko, Yu.S., Prokop'eva, T.M., Lobachev, V.L., & Belousova, I.A. (1996), Nucleophilic substitution at tetracoordinated sulfur. IV. Reactivity of anionic oxygen nucleophiles. *Russ. J. Org. Chem.*, *32*(4), 551–560.
118. Epstein, J., Cannon, P.L., Michel, H.O., Hackley, B.E., & Mosher, W.A. (1967). Charge effect in nucleophilic displacement reactions. *J. Am. Chem. Soc., 89*(12), 2937–2943. https://doi.org/10.1021/ja00988a023
119. Kumar, B., Tikariha, D., Ghosh, K.K., Barbero, N., & Quagliotto P. (2013). Kinetic study on effect of novel cationic dimeric surfactants for the cleavage of carboxylate ester. *J. Phys Org. Chem.*, *26*(8), 626–631. https://doi.org/10.1002/poc.3141
120. Geng, Y., Romsted, L.S., & Menger, F. (2006). Specific ion pairing and interfacial hydration as controlling factors in gemini micelle morphology. Chemical trapping studies. *J. Am. Chem. Soc.*, *128*(2), 492–501. https://doi.org/10.1021/ja056807e
121. Morales-Rojas, H., & Moss, R.A. (2002). Phosphorolytic Reactivity of o-Iodosylcarboxylates and Related Nucleophiles. *Chem. Rev.*, *102*(7), 2497–2522. https://doi.org/10.1021/cr9405462
122. Pang, Q.-H., Zang, R.-R., Kang, G.-L., Li, J.-M., Hu W., Meng X.-G., & Zeng, X.-C. (2006). Hydrolysis of p-Nitrophenyl Picolinate Catalyzed by Gemini Surfactants with Different Hydrophobic Tail Groups. *J. Dispersion Sci. Technol.*, *27*(5), 671–675. https://doi.org/10.1080/01932690600660541
123. Oda, R., Huc, I., & Candau, S.J. (1997). Gemini surfactants, the effect of hydrophobic chain length and dissymmetry. *Chem. Commun.*, *21*(21), 2105–2106. https://doi.org/10.1039/a704069e
124. Gemini surfactants: synthesis, interfacial and solution-phase behavior, and applications / Ed. by R. Zana, J. Xia. – N.Y.: Marcel Dekker, 2004. P. 331.

Технологии ликвидации источников химической опасности

УДК 547.89:547.565 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20002

Особенности очистки дициклогексил-18-краун-6 через получение кристаллических стехиометрических комплексов с HN-кислотными органическими молекулами

В. Н. Глушко[1]✉, Н. Ю. Садовская[2], Л. И. Блохина[1], С. К. Белусь[1], В. М. Ретивов[1], М. Ю. Жила[3]

[1]Федеральное государственное унитарное предприятие «Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия, e-mail: tetrazoli@yandex.ru
[2]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
[3]Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научный центр «НИОПИК», Московская область, Россия

Поступила в редакцию: 23.08.2021 г.; после доработки: 29.09.2021 г.; принята в печать: 04.10.2021 г.

Аннотация – Представлена технологичная методика синтеза и очистки дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6) методом жидкофазного каталитического гидрирования ДБ18К6 на рутениевом катализаторе в 50% изопропаноле при повышенном давлении и температуре. Предложен эффективный способ выделения смеси изомеров А и В ДЦГ18К6 и их разделения. Перспективным является применение ДБ18К6, как компонента в различных композитах для эффективного удаления Sr^{2+} в средах с высокой кислотностью.

Ключевые слова: краун-эфиры, комплексообразование, изомеры, гидрирование.

Technologies for elimination of chemical hazards

UDC 547.89:547.565 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20002

Special aspects of the purification of dicyclohexyl-18-crown-6 through the preparation of crystalline stoichiometric complexes with HN-acid organic molecules

Valentina N. Glushko[1]✉, Nataliya Yu. Sadovskaya[2], Lidiya I. Blokhina[1], Svetlana K. Belus'[1], Vasiliy M. Retivov[1], and Margarita Yu. Zhila[3]

[1]The Federal State Unitary Enterprise «Institute of Chemical Reagents and High Purity Chemical Substances of National Research Centre «Kurchatov Institute», Moscow, Russia, e-mail: tetrazoli@yandex.ru
[2]Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia
[3]The Federal State Unitary Enterprise «State Scientific Center «NIOPIK», Moscow Region, Russia

Received: August 23, 2021; Revised: September 29, 2021; Accepted: October 4, 2021

Abstract – A technological procedure for the synthesis and purification of dicyclohexyl-18-crown-6 (DCG18C6) by the method of liquid-phase catalytic hydrogenation of DB18C6 on a ruthenium catalyst in 50% isopropanol at elevated pressure and temperature is presented. An efficient method for the isolation of a mixture of isomers A and B of DCH18C6 and their separation is proposed. It is promising to use DB18C6 as a component in various composites for efficient removal of Sr^{2+} in media with high acidity.

Keywords: crown ethers, complexing, isomers, hydrogenation.

ВВЕДЕНИЕ

Дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6) относят к классу макрогетероциклических полиэфиров. Данное соединение может существовать в виде пяти различных стереоизомеров, основанных на слиянии циклогексановых колец (*цис*- или *транс*-) и соотношении двух циклогексановых единиц (*син*- или *анти*-). В литературных источниках изомер *цис–син–цис*-ДЦГ18К6 (Изомер А, рис. 1 (2)) и *цис–анти–цис*-ДЦГ18К6 (изомер В, рис. 1 (3)) обычно получают каталитическим гидрированием, однако выходы продукта реакции и технологичность методик не всегда удовлетворительны. Но именно изомеры А и В наиболее востребованы в применении.

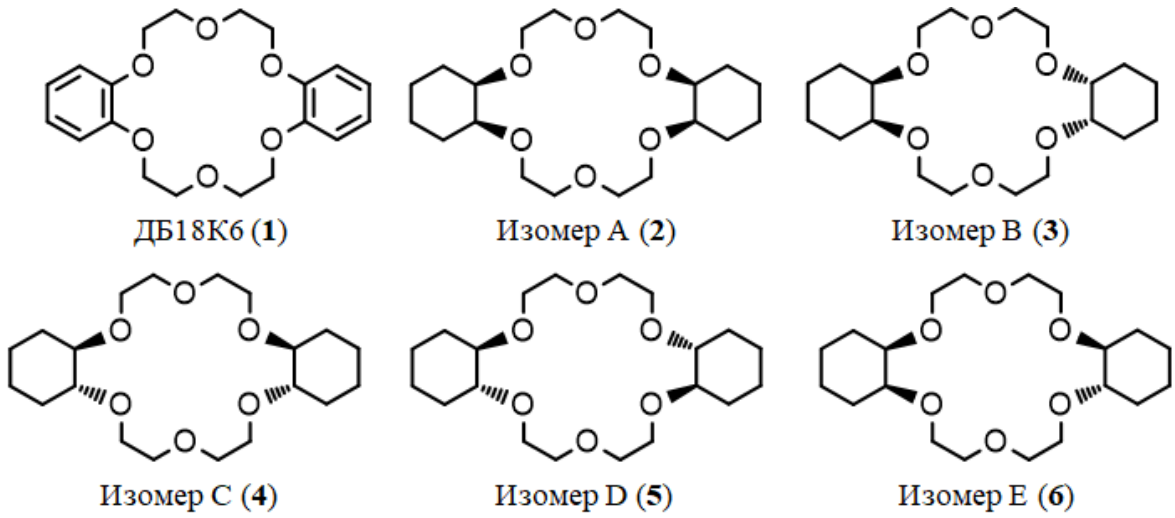


Рис. 1. Структурные формулы дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6) и стереоизомеров ДЦГ18К6

Fig. 1. Structural formulas of dibenzo-18-crown-6 (DB18C6) and stereoisomers of DCH18C6

Соединение уже много лет находит широкое применение в различных областях химии как катализатор фазового переноса различных химических реакций [1], как экстрагент для извлечения и очистки металлов [2–7], в качестве биологически активных веществ [8]. В ходе анализа публикаций мировых ученых последних 5 – 10 лет выявлен высокий интерес к данному соединению. Так, например, в работе [9] указано, что в качестве адсорбента для селективного отделения Sr^{2+} из раствора кислой среды был получен композит титанатных нанотрубок, пропитанный дициклогексил-18-краун-6. В серийных экспериментах было исследовано влияние концентрации азотной кислоты,

дозировки адсорбента, ионной силы, начальной концентрации Sr^{2+} и времени контакта. Результаты показали, что синтезированный гибридный композит обладает высокой стабильностью в жесткой кислой среде, что указывает на его перспективность в качестве эффективного адсорбента для удаления Sr^{2+} из кислого раствора.

В статье [10] изучено влияние размера катионов на относительные выходы расщепления макроцикла при облучении стереоизомерных комплексов дициклогексил-18-краун-6 с хлоридами щелочноземельных металлов с целью имитации радиолиза макроциклических компонентов экстрагентов, применяемых для переработки радиоактивных отходов.

Авторами [11] исследовано однократное извлечение рения(VII) и урана(VI) из раствора азотной кислоты растворами дициклогексил-18-краун-6. Доказано, что ДЦГ18К6 можно применять для разделения технеция(VII) / урана(VI) из раствора азотной кислоты.

Положительных результатов достигли авторы [12] в молекулярно-динамических исследованиях межфазного поведения экстракции цезия (Cs+) *бис*-(2-пропилокси)-каликсом-[4]-краун-6 (БПК6) и дициклогексил-18-краун-6.

В источнике [13] был охарактеризован стереоизомерный состав дициклогексил-18-краун-6 и его комплексов при радиационно-химических испытаниях. Методом ЭПР-спектроскопии изучено влияние стереоизомерии макроцикла на радиационно-химические превращения комплексов дициклогексил-18-краун-6 с $BaCl_2$. Установлено, что стереоизомерия влияет на состав радикалов, образующихся при радиолизе при – 196,15°С.

В работе [14] был синтезирован новый вид полисилоксановой смолы, функционализированной дициклогексил-18-краун-6, методом постмодификации. Полученные результаты показали, что лиганды ДЦГ18К6 успешно связались с полисилоксановой смолой с удовлетворительной степенью прививки (33,6% масс.), следовательно, смола может эффективно отделять Sr^{II} в средах с высокой кислотностью.

Вышеописанные статьи свидетельствуют о том, что дициклогексил-18-краун-6 продолжает быть предметом повышенного интереса мировых ученых как с целью фундаментальных исследований, так и прикладных. Так, например, на основе ДЦГ18К6 продолжают создаваться инновационные сорбенты, носителем в которых являются как неорганические носители (силикагель, керамика), так и полимерные мембраны [15].

В силу столь широкого применения краун-соединений необходимо получение достаточного их количества. Модификация технологий синтеза должна обеспечивать повышение качества продукта и увеличение его выхода. Нами разработаны методики синтеза обширного ассортимента ароматических краун-эфиров [16–19], которые являются прекурсорами для синтеза алициклических краун-эфиров в процессе гидрирования.

Как указано в источнике [20], данным способом было получено 13 алициклических краун-эфиров. Гидрирование ароматических колец краун-эфиров обычно осуществляют на рутениевом катализаторе водородом под давлением [21] (рис. 2).

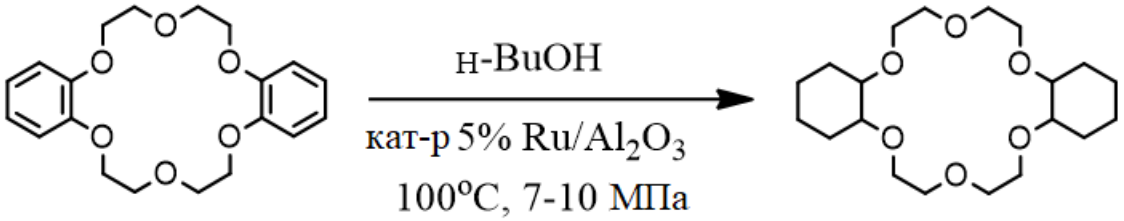


Рис. 2. Процесс получения ДЦГ18К6 гидрированием ДБ18К6

Fig. 2. The synthesis of DCH18C6 by hydrogenation of DB18C6

В данном случае сырой продукт реакции очищают пропусканием его в растворе гептана через колонку, наполненную оксидом алюминия, предварительно промытый кислотой. Получают продукт в виде смеси стереоизомеров с температурой плавления 38–54°С. Авторы [22, 23] считают, что продукт данного способа гидрирования является смесью изомера А с температурой плавления 61–62°С и изомера В с двойной точкой плавления при 69–70 и 83–84°С.

Царенко с авторами [24] предложил проводить процесс гидрирования суспензии дибензо-18 краун-6 в легких углеводородах при 150°С и исходным давлением водорода 21 МПа с применением в качестве катализатора никеля Ренея. Полная конверсия ДБ18К6 в ДЦГ18К6 в этих условиях проходит за 6 ч, чистота конечного продукта по данным жидкостной хроматографии не ниже 98%. Серьезным недостатком данного способа, как считают сами авторы, является сложность технологического оформления в непрерывном варианте и необходимость применения водорода под высоким давлением, а также низкое суммарное содержание изомеров А и В (39,5%). Согласно информации, представленной в источнике [25], очищенный товарный ДЦГ18К6, полученный в результате каталитического гидрирования ДБ18К6, представляет собой смесь именно А и В изомеров.

Второе направление синтеза ДЦГ18К6 – циклизация производных циклогексана, например, циклогександиола-1,2 [26]. Схема данного процесса представлена на рисунке 3.

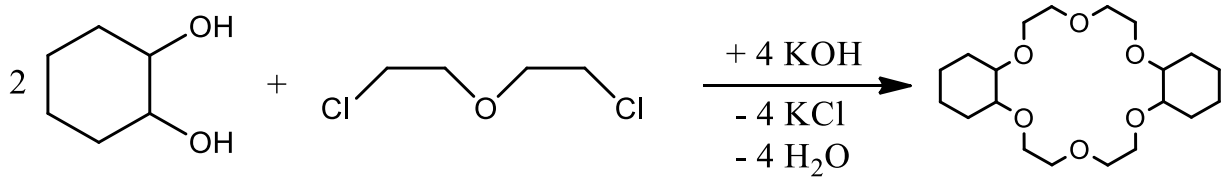


Рис. 3. Схема получения ДЦГ18К6 циклизацией циклогександиола-1,2

Fig. 3. Synthesis scheme of DCH18C6 by cyclization of cyclohexanediol-1,2

Однако выход целевого продукта не превышает 10%. Повысить выход до 40% авторам удалось при использовании принципов темплатного синтеза и проведения процесса в условиях межфазного катализа с краун-эфирами в качестве катализаторов (рис. 4).

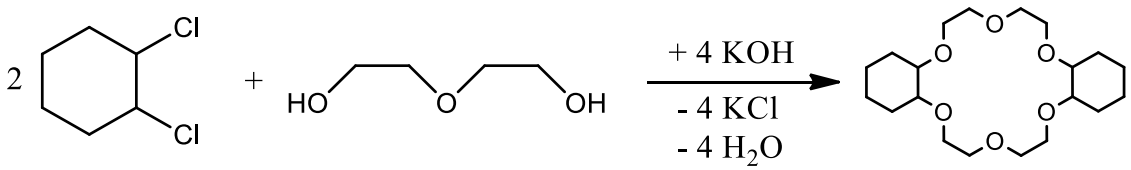


Рис. 4. Схема получения ДЦГ18К6 из 1,2-дихлорциклогексана

Fig. 4. Synthesis scheme of DCH18C6 derived from dichlorocyclohexane

Так как 1,2-дихлорциклогексан быстро дегидрохлорируется в щелочных растворах, то выход ДЦГ18К6 составляет не более 10%.

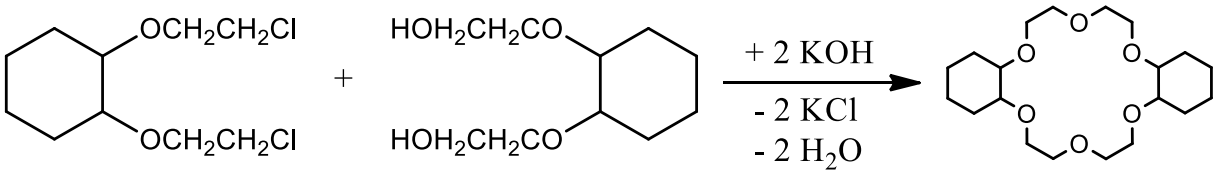


Рис. 5. Схема получения ДЦГ18К6 с применением межфазного катализа

Fig. 5. Synthesis scheme of DCH18C6 derived with phase-transfer catalysis

При проведении процесса получения ДЦГ18К6 по схеме, представленной на рисунке 5, выход колеблется в пределах 10–20%.

В работе [27] получили *транс–анти–транс* форму (температура плавления 120–121°С) из циклогександиола-1,2.

Гидрирование ДБ18К6 проводят при давлении водорода 2 МПа. Получают технический продукт с содержанием основного вещества не ниже 85%, содержание смеси изомеров А и В составляет 64%.

Способ получения дициклогексил-18-краун-6 каталитическим восстановлением дибензо-18-краун-6 водородом при повышенных температуре и давлении в спиртовой среде описан в патенте [28], в качестве катализатора используют никель Ренея или промотированный никель-алюминиевый катализатор. Процесс проводят при 150–200°С и давлении 10–20 МПа.

Авторами работы [29] описан двухстадийный способ, который включает в себя темплатный синтез дибензо-18-краун-6 из пирокатехина и дихлордиэтилового эфира в присутствии карбоната цезия с последующим восстановлением фенильных колец молекулярным водородом под давлением и при нагревании в присутствии палладиевого катализатора (рис. 6). Недостаток этого метода состоит в том, что при восстановлении образуется смесь изомерных циклогексанов.

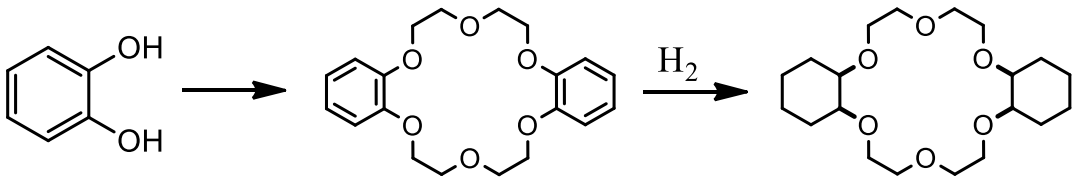


Рис. 6. Схема получения ДЦГ18К6 в две стадии из пирокатехина

Fig. 6. Scheme of obtaining DCH18C6 in two stages from pyrocatechol

Теми же авторами предложен другой метод синтеза ДЦГ18К6 из циклогексена, являющегося более доступным исходным веществом. Начальной стадией является окисление циклогексена гидрокси(тозилокси)иодбензолом, которое приводит к образованию *цис*-1,2-дитозилоксициклогексана (рис. 7). При взаимодействии его с диэтиленгликолем в условиях темплатного синтеза с использованием карбоната цезия происходит образование целевого дициклогексил-18-краун-6. Выходы целевого продукта в работе не указаны.

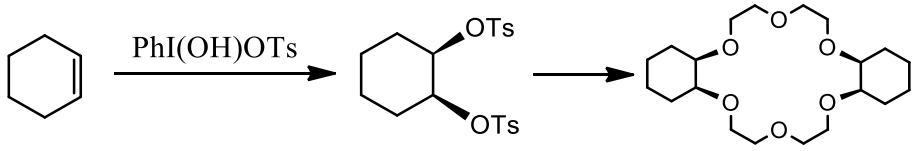


Рис. 7. Схема получения ДЦГ18К6 из циклогексена

Fig. 7. Synthesis scheme of DCH18C6 derived from cyclohexene

В работе [30] описано, как с помощью различных видов рутениевых катализаторов дибензо-18-краун-6 гидрировали до дициклогексил-18-краун-6 с использованием в качестве растворителя *н*-бутилового спирта при 135°С и 10 МПа. При гидрировании ДБ18К6 оценены каталитические характеристики крупнозернистого порошка рутения, оксида рутения и наночастиц рутения. Доказана высокая эффективность наночастицы рутения, полученной восстановлением оксида рутения, для стереоселективного гидрирования ДБ18К6 с получением ДЦГ18К6. С наночастицами рутения в качестве катализатора соотношение *син/анти*-продукта ДЦГ18К6 достигает 6:1 при высокой конверсии ДБ18К6 (99,4%).

Систематические исследования со всеми пятью изомерами дициклогексана (ДЦГ) крайне редки, это связано с трудностью синтеза и очистки, особенно для изомера D. О получении изомеров С и D впервые сообщили Стоддарт и его коллеги [31]. Оба изомера были получены многостадийным синтезом, включая разделение диастереомеров. Однако общий выход был крайне низким.

Эти же авторы также описали однореакторную реакцию *транс*-1,2-циклогександиола и дитозилата диэтиленгликоля [32]. В этом случае *транс*-дициклогексил-18-краун-6 был получен в качестве побочного продукта, и авторы отметили большие трудности выделения изомера D.

В этой же публикации авторы описали процесс получения оптически активной формы изомера D из хирального *транс*-1,2-циклогександиола. Они также попытались проделать ту же процедуру с рацемическим *транс*-1,2-циклогександиолом, однако был получен только изомер С.

В работе [33] опубликовали четырехстадийный синтез изомеров С и D, включающий монопротекторный *транс*-1,2-циклогександиол.

В работе [34] продемонстрирован нестандартный подход к синтезу изомеров С и D ДЦГ18К6 (рис. 8).

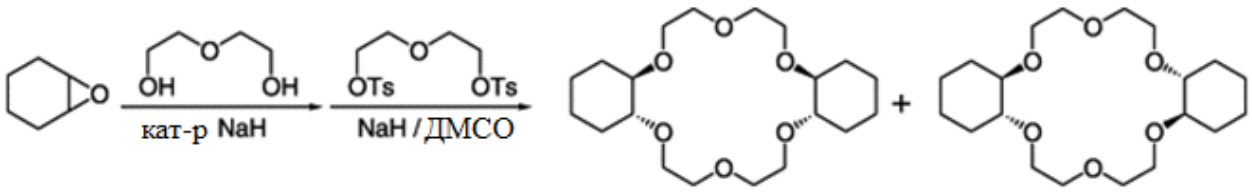


Рис. 8. Схема получения изомеров C и D ДЦГ18К6

Fig. 8. Synthesis scheme of C and D isomers of DCH18C6

Два *транс*-стереоизомера дициклогексил-18-краун-6 синтезированы двухстадийным методом из оксида циклогексена.

После проведения синтеза значительную роль в получении качественного продукта высокой чистоты играет подходящий способ очистки. Чаще всего в литературных источниках встречаются два метода очистки: колоночная хроматография и очистка через комплексные соединения.

Колоночная хроматография была впервые применена Педерсеном [20]. В работе элюирование сырого продукта реакции гидрирования ДБ18К6 проводили гептаном через колонку, наполненную кислым оксидом алюминия с последующим сбором фракции, в которой не обнаруживается гидроксильных групп по ИК-спектрам.

Более подробно эта методика приведена в работе [27]. 50 г технического дициклогексил-18-краун-6 (74%), полученного гидрированием дибензо-18-краун-6, растворяют в 200 мл гексана и помещают в колонку, наполненную оксидом алюминия. Оксид алюминия предварительно промывают 5% соляной кислотой, а затем водой до нейтральной среды и высушивают. ДЦГ18К6 элюируют 1800 мл гексана, периодически отбирают пробы элюата и анализируют их методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ). Процесс заканчивают при появлении в пробе примесей. Продолжительность процесса составляет около 20 ч. От элюата отгоняют растворитель, остатки которого затем удаляют в вакууме, и получают 18,8 г (выход – 49,8%), содержащего по данным ГЖХ 98% основного вещества. Недостатки данного метода – сложность, трудоемкость, низкая производительность процесса, особенно с увеличением его масштабов. Теоретически ДЦГ18К6 может образовывать пять изомеров, однако продуктом данного гидрирования и очистки является только смесь изомеров A и B. Отметим, что в процессе описанной очистки первым элюируется изомер A, а затем изомер B, на этом основано последовательное выделение индивидуальных изомеров колоночной хроматографии [35].

Более простым является способ очистки краун-эфиров, описанный в работе [36]. Принцип способа заключается в том, что краун-эфиры кипятят в растворителе при перемешивании над оксидом алюминия в течение 20–30 мин, далее смесь охлаждают и выпавшие кристаллы очищаемого соединения отделяют фильтрованием. В качестве растворителя применяют гептан, гексан, октан и другие насыщенные углеводороды.

Очистка через комплексы основана на способности краун-эфиров образовывать устойчивые комплексы с катионами металлов и ионами

гидроксония. Впервые такой метод был описан в работе [37]. Используя различия растворимости комплексов изомеров А и В с хлорной кислотой и перхлоратом свинца, авторы осуществили последовательное выделение изомеров.

Известен также метод очистки ДЦГ18К6 без указания изомерного состава при использовании 1,2-этандисульфоната бария [38], однако выход продукта невелик и составляет 34%.

Нами было изучено комплексообразование ряда нитроанилинов с ДЦГ18К6 в метаноле и показано, что 4-нитро- и 3-нитроанилин образуют комплексы как с изомером А, так с изомером В. 2-нитро- и 2,4-динитроанилин образуют комплексы только с изомером В. Аналогичной 2-нитроанилинам способностью селективно образовывать комплексы с изомером В обладает 4-аминобензолсульфамид. 4-аминобензойная кислота образует кристаллические комплексы «хозяин-гость» состава 1:2 как с изомером В, так и с изомером А. Разрушение этих комплексов происходит при воздействии на них 5% соляной кислоты в отличие от нитроанилиновых комплексов, которые разрушаются под воздействием 36% соляной кислоты.

Целью работы является разработка технологичной методики синтеза и очистки ДЦГ18К6.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза ДЦГ18К6. В автоклав, снабженный электромагнитной мешалкой (120 об/мин), вместимостью 500 мл, загружают 90 мл изопропанола и 90 мл воды дистиллированной, 5 г катализатора (5% Ru/C) и 56,7 г (0,16 моль) ДБ18К6. Автоклав герметизируют, трижды продувают азотом с давлением 0,3–0,5 МПа, далее продувают водородом.

После проверки автоклава на герметичность при рабочем давлении водорода 6 МПа включают обогрев автоклава до 100°С. После прекращения поглощения водорода смесь выдерживают 20 мин, затем реакционную массу охлаждают и стравливают водород. Реактор дважды продувают азотом, стравливают избыточное давление до атмосферного. Катализатор выгружают, отфильтровывают и отправляют на регенерацию. Из гидрогенизата отгоняют бинарный растворитель (изопропанол-вода). Получают 54,8-55,7 г технического продукта с содержанием основного вещества 80–85%.

Выделение смеси изомеров А и В. В колбу загружают 200 г ДЦГ18К6 технического, 117,6 г (0,84 моль) 4-аминобензойной кислоты и 500 мл изопропилового спирта. Смесь продуктов перемешивают при кипении (82°С) до полного растворения, после чего раствор переливают в стеклянный стакан и охлаждают льдом в течение 4 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают изопропиловым спиртом. Полученный комплекс разлагают 5% соляной кислотой при 45°С, после расслоения смеси нижний слой с ДЦГ18К6 отделяют, верхний экстрагируют дважды 200 мл хлороформа. ДЦГ18К6 и хлороформные экстракты объединяют и промывают 2 раза по 200 мл 10% соляной кислотой и 400 мл дистиллированной воды.

Затем отгоняют хлороформ, который возвращают на стадию экстракции. Остаток после отгонки подвергают вакуумной перегонке со сбором следующих фракций:

Первая фракция: 8–9 г при температуре паров 220°С при $1{,}33 \cdot 10^{-4}$ МПа.

Вторая фракция: 61–62 г при температуре паров 220–225°С при $1{,}33 \cdot 10^{-4}$ МПа.

Выход готового продукта составляет 30%.

Последовательное выделение изомеров А и В. 18,9 г (11 моль) 4-аминобензолсульфамида растворяют при 78°С в 130 мл этанола, к раствору добавляют 46,6 г (0,1 моль) неочищенного ДЦГ18К6 и оставляют на 24 ч, после чего фильтруют кристаллы.

Выделение изомера В. Выпавшие кристаллы комплекса изомера В с 4-аминобензолфульфамидом отфильтровывают и перекристаллизовывают из 170 г этанола, затем растворяют в растворе соляной кислоты (20 мл концентрированной кислоты, 80 мл воды) и экстрагируют 50 мл хлороформа. Хлороформный экстракт промывают 50 мл 10% соляной кислотой, затем 100 мл воды и упаривают. Полученный изомер В перекристаллизовывают из 10 мл гексана. Выход изомера составляет 14 г, 47% от суммы изомеров А и В, температура плавления 69–70°С.

Выделение изомера А. Маточник, оставшийся после фильтрации комплекса изомера В с 4-аминобензолсульфаниламидом, упаривают, добавляют 30 мл хлороформа, фильтруют, фильтрат промывают 30 мл 10% соляной кислотой, затем хлороформ отгоняют. Оставшееся масло добавляют к кипящему раствору 15,1 г (0,11 моль) 4-аминобензойной кислоты в 30 мл этанола и оставляют кристаллизоваться. Выпавшие кристаллы растворяют в разбавленной соляной кислоте, приготовленной из 40 мл концентрированной соляной кислоты и 120 мл воды, затем экстрагируют 50 мл хлороформа. Хлороформный экстракт дважды промывают сначала 10% соляной кислотой, затем 100 мл воды и упаривают. Полученный изомер А перекристаллизовывают из 10 мл диэтилового эфира. Выход изомера А ДЦГ18К6 составляет 9,5 г, 32% от суммы изомеров А и В, температура плавления 61–62°С.

По данным ГЖХ содержание основного вещества в очищенных изомерах А и В составляет 99%. По данным тонкослойной хроматографии (ТСХ), элюент - метанол: хлороформ в с соотношением 1:10, R_f изомеров А и В составляет 0,29 и 0,42 соответственно.

Регистрацию спектров ЯМР проводили с использованием ЯМР-спектрометра Bruker Avance III Nanobay в режиме термостабилизации при 25°С с применением стандартных методик Bruker. Регистрацию ИК-спектров проводили с использованием ИК-Фурье спектрометра Bruker Vertex 70 с применением приставки НПВО PIKE MIRacle с алмазным кристаллом на селениде цинка.

Дициклогексил-18-краун-6: ^{1}H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): 3,79-3,47 (20H, м, -O-CH_2-, O-CH-), 1,92-1,74 (4H, м), 1,67-1,51 (4H, м), 1,49-1,36 (4H, м), 1,34-1,17 (4H, м). $^{13}C\{^{1}H\}$ (75 МГц, $CDCl_3$): 77,30, 71,17, 70,56, 67,99, 67,93, 27,64, 22,04.

ИК (НПВО, алмаз/ZnSe): 3449 (ср), 2933-2862 (с, С-Н), 1729 (с), 1449(ср), 1357 (сл), 1340(сл), 1286(сл), 1243(сл), 1201(сл), 1094 (с, С-О-С), 991(ср), 951(сл), 915(сл), 881(сл), 846(сл), 819(сл), 786(сл).

Элементный анализ $C_{20}H_{36}O_6$. Найдено (%): С 64,67, О 25,34, Н 9,68. Вычислено (%): С 64,43, О 25,77, Н 9,66.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нами разработана методика синтеза ДЦГ18К6 методом жидкофазного каталитического гидрирования ДБ18К6 на рутениевом катализаторе в 50% изопропаноле при повышенном давлении и температуре. Полученный технический продукт имеет чистоту 80–90% по данным ГЖХ. Для получения ДЦГ18К6 реактивной чистоты нами проведено исследование по различным методам очистки полученного соединения с исходной концентрацией 90%. Вначале сделана попытка получить чистый ДЦГ18К6 вакуумной разгонкой при остаточном давлении $(1{,}3–4{,}0)\cdot10^{-4}$ МПа. Однако при перегонке под вакуумом примеси не удалось отделить от основного продукта. Для связывания примесей в технический продукт перед вакуумной перегонкой были добавлены гидроксид натрия и оксид бария в соотношении 1:2, но при повышении температуры происходит разложение продукта.

Следующим способом очистки нами был применен метод экспозиции ДЦГ18К6 технического в растворителе (ацетон, хлороформ, четыреххлористый углерод) над оксидом алюминия (соотношение оксида алюминия к ДЦГ18К6 составляет 1:10) в течение 2,5 ч. По данным ГЖХ после данного метода очистки количество примесей осталось неизменным.

Вследствие неудовлетворительных результатов вышеописанных методов очистки нами был предложен способ очистки ДЦГ18К6 через комплексы. Очистка этого типа основана на способности краун-эфиров образовывать устойчивые кристаллические комплексы с катионами металлов и гидроксония. Однако такая очистка приводит к выделению не только изомеров А и В, но и всех остальных изомеров (табл.).

В плане поиска соединений, способных образовывать устойчивые, но достаточно просто разрушаемые, с высвобождением лиганда, кристаллические комплексы с ДЦГ18К6, мы обратили внимание на комплексы с органическими молекулами. Работы Фетгле с коллегами [39] посвящены изучению комплексообразования 18-краун-6 - стерически не затрудненного гомолога ДЦГ18К6 с органическими молекулами, в частности с нитроанилинами, типа «гость-хозяин». Как показано в статье, основой образования таких комплексов является водородная связь между атомами кислорода полиэфирного макроциклического кольца и аминогруппами, как правило, двух молекул нитроанилина. При этом понижение основности аминогруппы за счет введения в положения 2 и 4 бензольного кольца «гостевых» молекул нитро-групп приводит к усилению водородных связей и увеличению стабильности комплекса, причем наличие нитро-группы в *орто*-положении по отношению к комплексующему H_2N-центру в нитроанилинах не создает пространственных препятствий при образовании комплексов с 18-краун-6.

Таблица. Методы очистки технического ДЦГ18К6

Table. Purification methods of the commercial DCH18C6

Способ очистки	Условия проведения	Массовая доля основного вещества (ГЖХ), %
Вакуумная разгонка	$P = (1,3\text{-}4)\cdot10^{-4}$ МПа	90
Вакуумная разгонка	В присутствии NaOH : BaO = 1:2	Разложение продукта
Промывка водой	ДЦГ18К6 : H_2O = 1:1	90
Экспозиция в оксиде алюминия	В ацетоне	92
	В хлороформе	93
	В четыреххлористом углероде	90
Комплексообразование с 4-аминобензолсульфамидом	–	99,0
Комплексообразование с 4-аминобензойной кислотой	–	99,5

Взаимодействие ДЦГ18К6 с органическими молекулами исследовано плохо. Однако описанный выше механизм образования комплексов с 18-краун-6 делает возможным селективное выделение с их помощью различных диастереоизомеров ДЦГ18К6. Основываясь на этом, мы провели системное изучение комплексообразования ряда нитроанилинов с ДЦГ18К6 в метаноле в мольном соотношении 1:1 и обнаружили, что 4- и 3-нитроанилин образуют комплексы как с изомером А, так и с изомером В, а 2-нитро и 2,4-динитроанилин образуют комплексы только с изомером В.

Использование нитроанилинов для выделения чистого ДЦГ18К6 оказалось не очень удачным из-за низкой основности нитроанилинов, для разрушения комплекса необходимо использовать 36% соляную кислоту, что не технологично.

Однако проведенное исследование подтвердило различную способность изомеров к комплексообразованию и перспективность использования органических «гостевых» молекул.

В связи с этим мы провели реакции взаимодействия ДЦГ18К6 с рядом органических HN- и HO-кислотных молекул. Было обнаружено, что способностью селективно образовывать комплексы с изомером В обладает 4-иминобензолсульфамид. В этом случае пространственные препятствия создает конфигурация всей молекулы 4-аминобензолсульфамида, которая изогнута по отношению к комплексующему центру по связи N-, S- и C- примерно на 113°. Замена в 4-аминобензолсульфамиде сульфамидной группы на карбоксильную (4-аминобензойная кислота) приводит к понижению селективности и позволяет как с изомером В, так и с изомером А получать кристаллические комплексы «хозяин-гость» состава 2:1. Не исключено, что карбоксильная группа 4-аминобензойной кислоты принимает участие в комплексообразовании, но основной причиной образования комплексов является, по-видимому, водородная связь между атомами кислорода эфирного макроциклического кольца и водорода аминогруппы. Разрушение комплексов 4-

аминобензосульфамида и 4-аминобензойной кислоты с изомерами ДЦГ18К6 происходит при воздействии на них 5% соляной кислоты. Таким образом, с помощью 4-аминобензосульфамида можно вначале выделять изомер В, а с помощью 4-аминобензойной кислоты получать сразу смесь изомеров А и В. Разработанные на этой основе способы очистки и выделения изомеров А и В лишены сложности, присущей способам, использующим колоночную хроматографию, и более безопасны, чем способы, основанные на комплексообразовании ДЦГ18К6 с хлорной кислотой и перхлоратами тяжелых металлов.

Расшифровка примесей, суммарное количество которых составило 1% масс., проводилась масс-спектрометрическим методом, основными примесями являются моно- и дициклогексиловые эфиры диэтиленгликоля и продукт неполного гидрирования ДБ18К6.

ВЫВОДЫ

В работе впервые обнаружена различная способность изомеров ДЦГ18К6 к образованию кристаллических стехиометрических комплексов с HN-кислотными органическими молекулами. На этой основе разработаны способы очистки ДЦГ18К6 путем как последовательного разделения изомеров с помощью 4-аминобензолсульфамида, так и совместного их выделения при использовании 4-аминобензойной кислоты. Разработанные способы значительно проще хроматографических, а также взрыво- и пожаробезопаснее использования хлорной кислоты и ее производных.

Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА при финансовой поддержке проекта Российской Федерацией в лице Минобнауки России, Соглашение № 075-11-2021-070 от 19.08.2021.

ACKNOWLEDGEMENT
Analytical studies were performed using the scientific equipment of the Research Equipment Sharing Center of the National Research Center «Kurchatov Institute» - IREA with the financial support of the project by the Russian Federation represented by the Ministry of Science of Russia, Agreement No. 075-11-2021-070 dated 19.08.2021.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:
The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Вебер В., Гокель Г. (1980). *Межфазный катализ в органическом синтезе.* М.: Мир.

2. Frensdorff, H.K. (1971). Salt complexes of cyclic polyethers. Distribution equilibriums. *J. Am. Chem. Soc., 93*(19), 4684–4688. https://doi.org/10.1021/ja00748a006
3. Pedersen, C.J. (1968). Ionic complexes of macrocyclic polyethers. *Fed. Proc., 27(6),* 1305–1309.
4. Pedersen, C.J. & Frensdorff, H.K. (1972). Macrocyclic polyethers and their complexes. *Angew. Chem. Int. Ed., 11(1),* 16–25. https://doi.org/10.1002/anie.197200161
5. Kimura, T., Iwashima, K., Ishimori, T. & Hamagu, H. (1977). Separation of strontium ion from a large amount of calcium ion by the use of a macrocyclic ether. *Chem. Lett., 6*(5), 563 – 564. https://doi.org/10.1246/cl.1977.563
6. Kimura, T., Iwashima, K., Ishimori, T. & Hamada, T. (1979). Separation of strontium-89 and -90 from calcium in milk with a macrocyclic ether. *Anal. Chem., 51*(8), 1113–1116. https://doi.org/10.1021/ac50044a005
7. Пат. 2318258 РФ, 2008.
8. Садовская Н.Ю., Глушко В.Н., Блохина Л.И., Ретивов В.М. (2020). Биологическая активность краун-эфиров и их металлокомплексов. *Химическая безопасность, 4*(2*)*, 80–100. https://doi.org/10.25514/CHS.2020.2.18006
9. Ma, J., Zhang, Y., Ouyang, J., Wu, X., Luo, J., Liu, Sh., & Gong, X. (2019). A facile preparation of dicyclohexano-18-crown-6 ether impregnated titanate nanotubes for strontium removal from acidic solution. *Solid State Sciences, 90,* 49–55. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.02.002
10. Nesterov, S.V., Zakurdaeva, O.A., Sokolova, N.A., Rudakova, T.A., & Feldman, V.I. (2019). Conformational insight into radiation-chemical transformations of dicyclohexano-18-crown-6 complexes with alkaline earth metal chlorides: Effect of cation size. *Radiation Physics and Chemistry, 164,* 108368. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108368
11. Favre-Réguillon, A., Draye, M., Cote, G., & Czerwinsky, K.R. (2019). Insights in uranium extraction from spent nuclear fuels using dicyclohexano-18-crown-6 – Fate of rhenium as technetium homolog. *Separation and Purification Technology, 209,* 338–342. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.034
12. Sappidi, P., Mir, Sh.H., & Singh, J.K. (2018). Effect of polystyrene length for the extraction of Gd^{3+} and UO_2^{2+} ions using dicyclohexano crown ether (DCH18C6) with octanol and nitrobenzene: A molecular dynamics study. *J. Mol. Liq., 271,* 166–174. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.133
13. Zakurdaeva, O.A., Nesterov, S.V., & Feldman, V.I. (2017). Stereoisomeric effect in low temperature radiolysis of dicyclohexano-18-crown-6 complexes with $BaCl_2$. *Radiation Physics and Chemistry, 130,* 379–384. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.09.024
14. Ye, G., Bai, F., Wei, J., Wang, J., & Chen, J. (2012). Novel polysiloxane resin functionalized with dicyclohexano-18-crown-6 (DCH18C6): Synthesis, characterization and extraction of Sr(II) in high acidity HNO_3 medium. *J. Haz. Mat., 225–226,* 8–14. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.020
15. Бежин Н.А., Довгий И.И. (2015). Сорбенты на основе краун-эфиров: получение и применение для извлечения стронция. *Успехи химии, 84*(12), 1279–1293. https://doi.org/10.1070/RCR4505
16. Глушко В.Н., Блохина Л.И., Садовская Н.Ю., Певцова Л.А., Белусь С.К. (2014). Особенности получения бензоаза-12-крауна-4 методом конденсации о-аминофенола с дихлоридом триэтиленгликоля. *Журнал общей химии, 84*(11), 1780–1785.
17. Глушко В.Н., Цирульникова Н.В., Блохина Л.И., Певцова Л.А., Садовская Н.Ю., Фетисова, Т.С. Подмарева О.Н. (2013). Технология получения макроциклического полиэфира дибензо-18-крауна-6 – эффективного реагента многоцелевого назначения. *Наукоемкие технологии, 14*(3), 005–010.
18. Садовская Н.Ю., Глушко В.Н., Барышникова М.А., Афанасьева Д.А., Жила М.Ю., Белусь С.К. (2019). Синтез и исследование медных комплексов некоторых азометиновых

производных монобензокраун-эфиров. *Журнал общей химии, 89*(3), 412–418. https://doi.org/10.1134/S1070363219030125
19. Глушко В.Н., Садовская Н.Ю., Блохина Л.И., Жила М.Ю., Белусь С.К., Ващенкова Е.С., Шмелева И.А. (2018). Получение изомеров динитро-и диаминопроизводных полициклических краун-эфиров дибензо-18-краун-6 и дибензо-24-краун-8. *Журнал общей химии, 88*(8), 1273–1279. https://doi.org/10.1134/S1070363218080078
20. Pedersen, C.J. (1967). Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *J. Am. Chem. Soc., 89*(26), 7017–7036. https://doi.org/10.1021/ja01002a035
21. Pedersen, C.J. (1972). Macrocyclic polyethers: dibenzo-18-crown-6 polyether and dicyclohexyl-18-crown-6 polyether. *Org. Synth., 52,* 66–74. https://doi.org/10.15227/orgsyn.052.0066
22. Frensdorff, H.K. (1971). Stability constants of cyclic polyether complexes with univalent cations. *J. Am. Chem. Soc., 93*(3), 600–606. https://doi.org/10.1021/ja00732a007
23. Izatt, R.M., Nelson, D.P., Rytting, J.H., Haymore, B.L., & Christensen, J.J. (1971). Calorimetric study of the interaction in aqueous solution of several uni- and bivalent metal ions with the cyclic polyether dicyclohexyl-18-crown-6 at 10, 25, and 40 deg. *J. Am. Chem. Soc., 93*(7), 1619–1623. https://doi.org/10.1021/ja00736a008
24. Пат. 981318 СССР, 1982.
25. Хираока М. (1986). *Краун-соединения. Свойства и применения.* М.: Мир.
26. Яшкин В.В., Жукова Н.Г., Царенко Н.А., Ласкорин Б.Н. *ДАН СССР, 273*(6), 1398–1400.
27. Пат 1244925 СССР, 1984.
28. Пат. 1027162 СССР, 1983.
29. Головко Л.В., Русинов Г.Л., Морженин Ю.Ю. (2012). Разработка методов получения дициклогексил-18-краун-6. Тезисы докладов XXII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященной 100-летию со дня рождения А.А. Тагер. Екатеринбург: Изд. УрФУ. С. 321–322.
30. Gao, J., Chen, S., Chen, J. (2012). Stereoselective reduction of dibenzo-18-crown-6 ether to dicyclohexano-18-crown-6 ether catalyzed by ruthenium catalysts. *Cat. Comm., 28*, 27–31. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.08.019
31. Stoddart, J. F., & Wheatley, C. M. (1974). Stereospecific synthesis of the trans-anti-trans- and trans-syn-trans- isomers of dicyclohexyl-18-crown-6. *J. Chem. Soc., Chem. Commun., 10*, 390–391. https://doi.org/10.1039/C39740000390
32. Hayward, R. C., Overton, C. H., & Whitham, G. H. (1976). Chiral crown ethers derived from (+)-(1S, 2S)-trans-cyclohexane-1,2-diol. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*(22), 2413–2415. https://doi.org/10.1039/P19760002413
33. Huber, V. J., & Dietz, M. L. (2001). Improved conditions for the addition of alkoxides to di(ethylene glycol) di-p-tosylate: application to the stereospecific synthesis of the trans-isomers of dicyclohexano-18-crown-6. *Tetrahedron Lett., 42(*16), 2945–2948. https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)00331-8
34. Yamato, K., Bartsch, R.A., Dietz, M.L., & Rogers, R.D. (2002). Improved stereospecific synthesis of the trans-isomers of dicyclohexano-18-crown-6 and the solid-state structure of the trans–syn–trans-isomer. *Tetrahedron Lett., 43(12),* 2153–2156. https://doi.org/10.1016/S0040-4039(02)00221-6
35. Пат. 1065415 СССР, 1984.
36. Гусейнова Т.М. (1984). *Азерб. хим. журнал*, *2*, 39.
37. Izatt, R.M., Haymore, B.L., Bradshaw, J.S. (1975). Facile separation of the cis isomers of dicyclohexyl-18-crown-6. *Inorg. Chem., 14*(12), 3132–3133. https://doi.org/10.1021/ic50154a059
38. Jong. F., Reinhoudt, D.N., Zon, A., Torny, G.J., & Vondervoort, E.M. (1981). Chemistry of crown ethers (XVI)†. A safe and efficient procedure for the isolation and purification of crown ethers by complex formation with alkaline earth metal alkanedisulfonates. *J. Royal. Nether. Chem. Soc., 100*(12), 449–452. https://doi.org/10.1002/recl.19811001204

39. Фетгле Ф. (1985). *ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 30*, 500.

References:

1. Weber, W. & Gockel, G. (1980). *Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis*. M.: Mir (in Russ.).
2. Frensdorff, H.K. (1971). Salt complexes of cyclic polyethers. Distribution equilibriums. *J. Am. Chem. Soc., 93(19),* 4684 – 4688. https://doi.org/10.1021/ja00748a006
3. Pedersen, C.J. (1968). Ionic complexes of macrocyclic polyethers. *Fed. Proc., 27*(6), 1305–1309.
4. Pedersen, C.J. & Frensdorff, H.K. (1972). Macrocyclic polyethers and their complexes. *Angew. Chem. Int. Ed., 11*(1), 16–25. https://doi.org/10.1002/anie.197200161
5. Kimura, T., Iwashima, K., Ishimori, T. & Hamagu, H. (1977). Separation of strontium ion from a large amount of calcium ion by the use of a macrocyclic ether. *Chem. Lett., 6*(5), 563–564. https://doi.org/10.1246/cl.1977.563
6. Kimura, T., Iwashima, K., Ishimori, T. & Hamada, T. (1979). Separation of strontium-89 and -90 from calcium in milk with a macrocyclic ether. *Anal. Chem., 51*(8), 1113–1116. https://doi.org/10.1021/ac50044a005
7. Pat.2318258, Russian Federation, 2008.
8. Sadovskaya, N.Yu, Glushko, V.N., Blokhina, L.I, & Retivov, V.M. (2020). Biological activity of crown ethers and their metal complexes. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science, 4*(2), 80–100 (in Russ). https://doi.org/10.25514/CHS.2020.2.18006
9. Ma, J., Zhang, Y., Ouyang, J., Wu, X., Luo, J., Liu, Sh., & Gong, X. (2019). A facile preparation of dicyclohexano-18-crown-6 ether impregnated titanate nanotubes for strontium removal from acidic solution. *Solid State Sciences, 90,* 49–55. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.02.002
10. Nesterov, S.V., Zakurdaeva, O.A., Sokolova, N.A., Rudakova, T.A., & Feldman, V.I. (2019). Conformational insight into radiation-chemical transformations of dicyclohexano-18-crown-6 complexes with alkaline earth metal chlorides: Effect of cation size. *Radiation Physics and Chemistry, 164,* 108368. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108368
11. Favre-Réguillon, A., Draye, M., Cote, G., & Czerwinsky, K.R. (2019). Insights in uranium extraction from spent nuclear fuels using dicyclohexano-18-crown-6 – Fate of rhenium as technetium homolog. Separation and Purification Technology, 209, 338–342. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.034
12. Sappidi, P., Mir, Sh.H., & Singh, J.K. (2018). Effect of polystyrene length for the extraction of Gd^{3+} and UO_2^{2+} ions using dicyclohexano crown ether (DCH18C6) with octanol and nitrobenzene: A molecular dynamics study. *J. Mol. Liq., 271,* 166–174. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.133
13. Zakurdaeva, O.A., Nesterov, S.V., & Feldman, V.I. (2017). Stereoisomeric effect in low temperature radiolysis of dicyclohexano-18-crown-6 complexes with $BaCl_2$. *Radiation Physics and Chemistry, 130,* 379–384. https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.09.024
14. Ye, G., Bai, F., Wei, J., Wang, J., & Chen, J. (2012). Novel polysiloxane resin functionalized with dicyclohexano-18-crown-6 (DCH18C6): Synthesis, characterization and extraction of Sr(II) in high acidity HNO_3 medium. *J. Haz. Mat., 225–226,* 8–14. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.020
15. Bezhin, N.A., Dovhyi, I.I. (2015). Sorbents based on crown ethers: preparation and application for the sorption of strontium. *Russ. Chem. Rev., 84*(12), 1279–1293. https://doi.org/10.1070/RCR4505
16. Glushko, V.N., Blokhina, L.I., Sadovskaya, N.Yu., Pevtsova, L.A., & Belus, S.K. (2014). Special features of preparing benzoaza-12-crown-4 by condensation of o-aminophenol with triethylene glycol dichloride. *Russ. J. Gen. Chem., 84*(11), 2079–2083.

17. Glushko, V.N., Tsirulnikova, N.V., Blochina, L.I., Pevtsova, L.A., Sadovskaya, N.Yu., Fetisova, T.S., & Podmareva, O.N. Production technology of macrocyclic polyether dibenzo-18-crown-6 – multipurpose effective reagent. *Naukoyomkie tekhnologii, 14*(3), 005–010 (in Russ).
18. Sadovskaya, N.Yu., Glushko, V.N., Baryshnikova, M.A., Afanasyeva, D.A., Zhila, M.Yu., & Belus', S.K. (2019). Synthesis and investigation of copper complexes with selected azomethine monobenzo crown ether derivatives. *Russ. J. Gen. Chem., 89*(3), 440–445. https://doi.org/10.1134/S1070363219030125
19. Glushko, V.N., Sadovskaya, N.Yu., Blokhina, L.I., Zhila, M.Yu., Belus', S.K., Vashchenkova, E.S., & Shmeleva, I.A. Synthesis of isomeric dinitro and diamino derivatives of polycyclic crown ethers: dibenzo-18-crown-6 and dibenzo-24-crown-8. *Russ. J. Gen. Chem., 88*(8), 1595–1600. https://doi.org/10.1134/S1070363218080078
20. Pedersen, C.J. (1967). Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *J. Am. Chem. Soc., 89*(26), 7017–7036. https://doi.org/10.1021/ja01002a035
21. Pedersen, C.J. (1972). Macrocyclic polyethers: dibenzo-18-crown-6 polyether and dicyclohexyl-18-crown-6 polyether. *Org. Synth., 52*, 66–74. https://doi.org/10.15227/orgsyn.052.0066
22. Frensdorff, H.K. (1971). Stability constants of cyclic polyether complexes with univalent cations. *J. Am. Chem. Soc., 93*(3), 600–606. https://doi.org/10.1021/ja00732a007
23. Izatt, R.M., Nelson, D.P., Rytting, J.H., Haymore, B.L., & Christensen, J.J. (1971). Calorimetric study of the interaction in aqueous solution of several uni- and bivalent metal ions with the cyclic polyether dicyclohexyl-18-crown-6 at 10, 25, and 40 deg. *J. Am. Chem. Soc., 93*(7), 1619–1623. https://doi.org/10.1021/ja00736a008
24. Pat. 981318, USSR, 1982.
25. Hiraoka, M. (1982). *Crown Compounds. Their Characteristics and Applications.* T.: Kodansha Ltd., Am., N.Y.: Elsevier Scientific Pub. Co.
26. Yashkin, V.V., Zhukova, N.G., Tsarenko, N.A., & Laskorin, B.N. *Doklady Akademii nauk USSR = Proceedings of the USSR Academy of Sciences, 273*(6), 1398–1400 (in Russ).
27. Pat. 1244925, USSR, 1984.
28. Pat. 1027162, USSR, 1983.
29. Golovko, L.V., Rusinov, G.L., Morzhenin, Yu.Yu. (2012). Development of methods for producing dicyclohexyl-18-crown-6. *Abstracts of the XXII Russian Youth Scientific Conference "Problems of Theoretical and Experimental Chemistry" dedicated to the 100th anniversary of the birth of A.A. Tager.* Yekaterinburg: Pub. USU. P. 321–322 (in Russ).
30. Gao, J., Chen, S., Chen, J. (2012). Stereoselective reduction of dibenzo-18-crown-6 ether to dicyclohexano-18-crown-6 ether catalyzed by ruthenium catalysts. *Cat. Comm., 28*, 27–31. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.08.019
31. Stoddart, J. F., & Wheatley, C. M. (1974). Stereospecific synthesis of the trans-anti-trans- and trans-syn-trans- isomers of dicyclohexyl-18-crown-6. *J. Chem. Soc., Chem. Commun., 10*, 390–391. https://doi.org/10.1039/C39740000390
32. Hayward, R. C., Overton, C. H., & Whitham, G. H. (1976). Chiral crown ethers derived from (+)-(1S, 2S)-trans-cyclohexane-1,2-diol. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*(22), 2413–2415. https://doi.org/10.1039/P19760002413
33. Huber, V. J., & Dietz, M. L. (2001). Improved conditions for the addition of alkoxides to di(ethylene glycol) di-p-tosylate: application to the stereospecific synthesis of the trans-isomers of dicyclohexano-18-crown-6. *Tetrahedron Lett., 42*(16), 2945–2948. https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)00331-8
34. Yamato, K., Bartsch, R.A., Dietz, M.L., & Rogers, R.D. (2002). Improved stereospecific synthesis of the trans-isomers of dicyclohexano-18-crown-6 and the solid-state structure of the trans–syn–trans-isomer. *Tetrahedron Lett., 43*(12), 2153–2156. https://doi.org/10.1016/S0040-4039(02)00221-6
35. Пат. 1065415 СССР, 1984.

36. Guseynova, T.M. (1984). *Azerbaijanian khimicheskii zhurnal, 2,* 39 (in Russ).
37. Izatt, R.M., Haymore, B.L., Bradshaw, J.S. (1975). Facile separation of the cis isomers of dicyclohexyl-18-crown-6. *Inorg. Chem., 14*(12), 3132–3133. https://doi.org/10.1021/ic50154a059
38. Jong, F., Reinhoudt, D.N., Zon, A., Torny, G.J., & Vondervoort, E.M. (1981). Chemistry of crown ethers (XVI)†. A safe and efficient procedure for the isolation and purification of crown ethers by complex formation with alkaline earth metal alkanedisulfonates. *J. Royal. Nether. Chem. Soc., 100*(12), 449–452. https://doi.org/10.1002/recl.19811001204
39. Feggle, F. (1985). *Zhurnal Vserossi'skogo Khimicheskogo Obschestva im. D.I. Mendeleeva, 30*, 500 (in Russ).

Технологии ликвидации источников химической опасности

УДК 628.32 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20003

Проблемы загрязнения водоемов нефтесодержащими сточными водами промышленных предприятий и варианты их решения

Е. С. Дремичева✉

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия,
e-mail: lenysha@mail.ru

Поступила в редакцию: 07.07.2021 г.; после доработки: 23.11.2021 г.; принята в печать: 25.11.2021 г.

Аннотация – Рассмотрена проблема загрязнения природных водоемов сточными водами, содержащими нефть и нефтепродукты. В связи с тем, что зачастую на промышленных предприятиях при разработке схем очистки сточных вод не учитываются их многокомпонентность и многофазность, в работе были проведены экспериментальные исследования по оценке эффективности очистки вод, содержащих нефтепродукты в разных состояниях. Были проведены эксперименты по седиментации, сорбции, также были оценены реологические свойства сточных вод. В заключение была приведена схема очистки сточных вод от нефтепродуктов, по которой очищенные воды могут быть направлены в водооборотные системы различных производств.

Ключевые слова: нефтепродукты, сточные воды, отстаивание, реологические свойства, адсорбция, схема очистки, водооборотные системы.

Technologies for elimination of chemical hazards

UDC 628.32 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20003

Problems of pollution of water bodies with oil-containing wastewater of industrial enterprises and options for their solution

Elena S. Dremicheva✉

Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia,
e-mail: lenysha@mail.ru

Received: July 7, 2021; Revised: November 23, 2021; Accepted: November 25, 2021

Abstract – The problem of pollution of natural water bodies with wastewater containing oil and petroleum products is considered. Often in industrial enterprises in the development of wastewater treatment schemes do not take into account their multicomponent and multiphase. Experimental studies to evaluate the effectiveness of treatment of waters containing petroleum products in different states were conducted in the work. Experiments were conducted on sedimentation,

sorption, and the rheological properties of wastewater were also evaluated. In conclusion, a scheme of wastewater treatment of petroleum products was given.

Keywords: petroleum products, wastewater, settling, rheological properties, adsorption, cleaning scheme, water-co-airing systems.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из экологических проблем является сброс в водоемы сточных вод, которые не подвергались очистке или очистка была проведена не соответствующим образом. При этом нормы сброса сточных вод по различным показателям строго нормированы, достаточно жесткие, а для некоторых примесей зачастую эти нормы равны требованиям ПДК. Природные водоемы также являются и источником водоснабжения. Поэтому влияние качества поступающей на производство воды весьма существенное, и остро встает необходимость в предотвращении отрицательного воздействия производственных сточных вод на водоемы.

Одним из основных направлений научно-технологического развития является создание малоотходных и безотходных технологических процессов. В области очистки сточных вод таким направлением является разработка водоотводящих систем с минимальным сбросом сточных вод в водоем, бессточных и оборотных систем.

Особую опасность представляют сточные воды, загрязненные нефтью и продуктами ее переработки. Легкие нефтепродукты создают пленку на поверхности воды, нарушая тем самым ее аэрацию, тяжелые оседают на дно и губительно действуют на придонную флору и фауну. Кроме того, нефтепродукты обладают низкими значениями ПДК, их биохимическое окисление протекает крайне медленно. Поэтому их воздействие на природные водоемы носит длительный характер.

Также особенность нефтепродуктов как загрязнителей окружающей среды заключается в том, что их количество плохо поддается прогнозированию. Помимо основного запланированного сброса загрязненных сточных вод основным источником загрязнений природных вод нефтью и нефтепродуктами остаются техногенные аварии и значительное количество неорганизованного отвода ливневого и талого стоков с территорий нефтедобывающих предприятий, нефтяных терминалов и нефтебаз, хранилища нефтепродуктов, а также системы перекачки и транспортировки [1].

Очистка сточных вод на современных промышленных предприятиях включает в себя несколько последовательных стадий, при этом степень удаления загрязняющих веществ практически не регламентируется и определяется исключительно условиями сброса в водоем или использования в водооборотной системе. В данный момент для решения большинства возникающих при очистке сточных вод технологических и технических проблем накоплен определенный опыт, который учитывает и многокомпонентность, и многофазность содержащихся в воде нефти и

нефтепродуктов. Однако на практике в целях экономии часто реализуются типовые схемы, не учитывая количество, состав и качество сточных вод [1, 2].

На первом этапе разработки технологической схемы очистки сточных вод необходимо учитывать компонентный состав содержащихся в них нефтепродуктов, их количество, состояние и степень устойчивости. Устойчивость сточных вод, загрязненных нефтепродуктами, как дисперсных систем подразделяют на два вида:

– седиментационную устойчивость – устойчивость к осаждению дисперсной фазы, характеризующую способность сохранять равномерное распределение их частиц по объему дисперсионной среды;

– агрегативную устойчивость – устойчивость к агрегации частиц дисперсной фазы, характеризующую способность их противодействовать процессам укрупнения частиц дисперсной фазы [3].

По физическим свойствам различают легко отделяемые, трудноотделимые и растворенные в воде нефтепродукты.

По фазово-дисперсному состоянию нефтепродукты могут находиться как в виде гетерогенных систем (эмульсии), так и в виде гомогенных (растворенные нефтепродукты). Причем, какая система будет образовываться, определяется размерами частиц нефтепродуктов и их концентрацией. Также на фазовое состояние влияет наличие в воде стабилизирующих веществ.

Таким образом, при высоких концентрациях нефтепродуктов в воде основное их количество будет находиться в виде грубых эмульсий – крупных капель. Также образованию такого рода эмульсий способствует отсутствие в стоках стабилизирующих веществ. При низких концентрациях нефтепродуктов в сточных водах, а также при наличии стабилизирующих веществ практически все нефтепродукты находятся в тонкоэмульгированном состоянии. Следует отметить, что образование тонких эмульсий происходит чаще всего в результате перекачки и движения нефтесодержащих вод в трубопроводах [1, 3].

К стабилизирующим веществам, вызывающим агрегативную устойчивость тонкоэмульгированных нефтепродуктов, относят использующиеся на производстве для приготовления технологических растворов анионными и неионогенными ПАВ, высокомолекулярные органические соединения. Также ПАВ могут попадать в сточные воды после применения для каких-либо других технологических целей. Стабилизирующее действие на нефтепродукты могут оказывать также содержащиеся в сточной воде твердые коллоидные примеси [1, 3].

Наиболее простым и распространенным способом выделения из сточных вод неэмульгированных и грубоэмульгированных нефтепродуктов, которые под действием гравитационной силы из-за разности плотностей воды и нетфепродуктов, либо оседают на дне аппарата, либо всплывают на его поверхность, является процесс отстаивания. Его осуществляют в нефтеловушках различных конструкций [4].

Определить скорость разделения водонефтяной эмульсии по аналитическим формулам достаточно сложно. Для этого проводят экспериментальные исследования и строят кривые кинетики разделения –

зависимости эффекта осветления воды и относительного количества выделенных нефтепродуктов в процессе осаждения [5].

Измерение обводненности и расхода эмульсии, плотности воды и нефти позволяет определить агрегативную устойчивость водонефтяных эмульсий. От плотности нефтепродуктов также зависит и их крупность. Для более точного определения агрегативной устойчивости водонефтяных эмульсий необходимо знать дисперсный состав эмульсии или распределение нефти по размерам капель [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент проводился в соответствии с ОСТ 39-232-89 «Вода для заводнения нефтяных пластов. Определение размера частиц эмульгированной нефти» колориметрическим методом на модельной водонефтяной эмульсии. Для ее создания бралась дистиллированная вода и нефть Ромашкинского месторождения плотностью ρ=908 кг/м^3, вязкостью η_{20}=33,8 сПз. Концентрацию нефти в эмульсии изменяли от 10–30% об. Эмульсия готовилась пропеллерной мешалкой с частотой вращения 1500 об/мин и временем перемешивания 10 минут.

В основу колориметрического метода положен седиментационный анализ всплывших эмульгированных частиц нефти в цилиндрах Спильнера с последующим фотоколориметрированием слитого экстракта. В качестве экстрагента использовался толуол [6].

Результаты экспериментальных исследований по оценке эффективности седиментационной очистки представлены на рисунке 1.

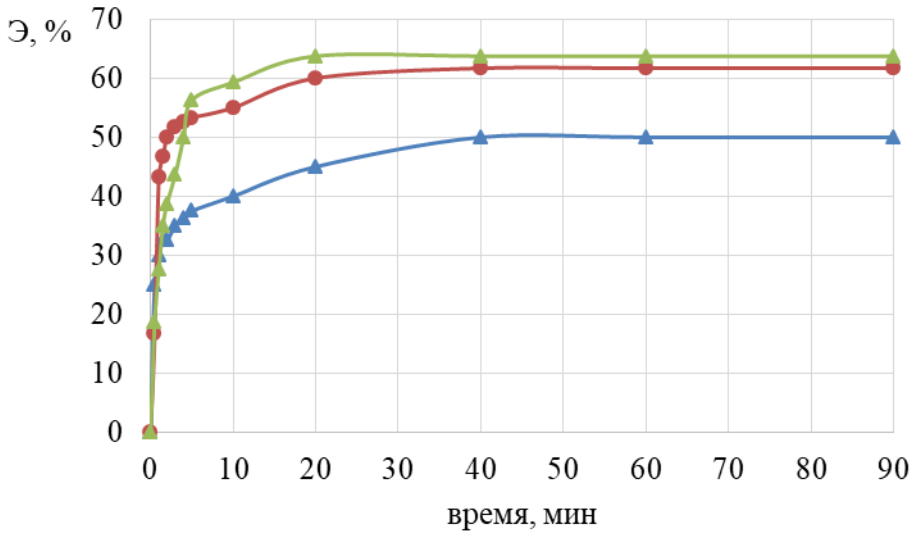


Рис. 1. Эффективность осаждения нефти при начальном содержании: ▲ – 10 % об., ● – 20 % об., ■ – 30 % об.

Fig. 1. Efficiency of oil deposition at initial content: ▲ – 10 %, ● – 20 %, ■ – 30 %.

Для оценки зависимости плотности и вязкости эмульсий от концентрации нефти в воде были исследованы ее реологические свойства. Измерение плотности проводилось весовым методом и ареометром типа АН. Измерение

вязкости осуществлялось в вискозиметре конструкции Энглера ВУ-М-ПХП с дальнейшим пересчетом условной вязкости в динамическую. Результаты представлены на рисунке 2.

Из рисунка 2 видно, что плотность эмульсии с увеличением концентрации нефти уменьшается незначительно. Значения динамической вязкости при концентрации нефти, начиная с 5% об. резко увеличиваются.

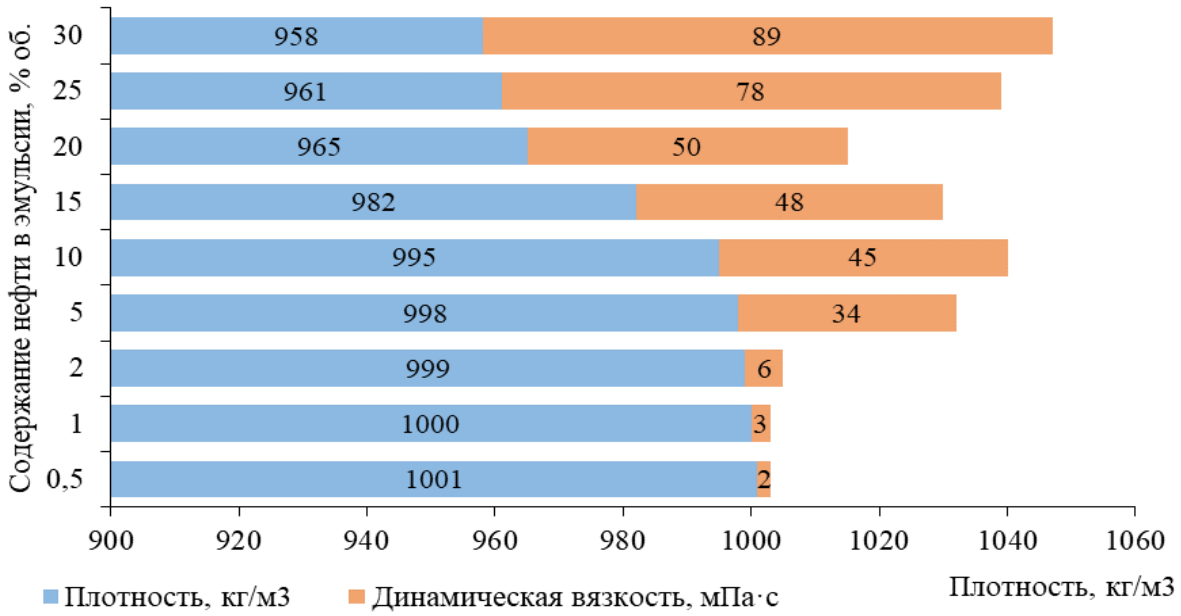


Рис. 2. Изменения плотности и вязкости эмульсии в зависимости от содержания в ней нефти.
Fig. 2. Changes in emulsion density and viscosity depending on oil content.

Такой экстремальный характер реологической кривой наблюдается в нефтедобыче и объясняется тем, что частицы дисперсной фазы становятся плотно прижатыми друг к другу и сливаются в сплошную среду [7]. Полученные данные по значениям плотности и вязкости в дальнейшем были использованы при седиментационном анализе.

Остающиеся в очищаемых водах после прохождения отстойника-нефтеловушки нефтепродукты можно условно отнести к тонкоэмульгированным, для очистки которых широко применяются безреагентные процессы. Как правило, безреагентные методы очистки не обеспечивают получение очищенных вод с качеством, допускающим их сброс в водоёмы, требуя более глубокие методы очистки. Но в то же время, очищенные до такого качества во́ды вполне могут быть использованы в водооборотных системах [1].

Для получения очищенных вод с допустимой для сброса в водоёмы концентрацией нефтепродуктов в настоящее время находит широкое применение метод сорбционной очистки, характеризующийся высокой степенью очистки, эксплуатационной надежностью и относительной простотой аппаратурного оформления.

В наши дни для ликвидации разливов нефти производится или используется более двухсот сорбентов различной природы (минеральные и

органические, естественного или искусственного происхождения), причем их номенклатура постоянно расширяется.

Качество сорбентов определяется, прежде всего, их емкостью по отношению к нефти и нефтепродуктам, степенью гидрофобности, плавучестью после сорбции нефти, возможности десорбции нефти, регенерации или утилизации сорбента. В сложившихся макроэкономических условиях целесообразно использовать в качестве сорбентов природные материалы и отходы производств промышленных предприятий, так как такие сорбенты относительно дешевы и многие обладают достаточно высокими сорбционными свойствами по отношению к углеводородам [2, 8–11].

В работе были исследованы сорбционные свойства материалов органической природы: древесные опилки и торф. Данные виды сорбентов являются наиболее перспективными в связи с возможностью их утилизации путем сжигания и получения дополнительного количества тепловой энергии [12, 13]. Оценка нефтеемкости оценивалась относительно водонефтяных эмульсий согласно ГОСТ 33627-2015 [14].

Достоинством торфа как сорбента при очистке сточных вод промышленных предприятий является дешевизна, доступность. В работе исследовались верховой торф водной влажности (W=67%) из месторождений РТ и мелкоразмерные древесные отходы – древесные опилки (W=10%).

Эффективность очистки в статических условиях определялась при контакте навески сорбента (20 г) с раствором модельной смеси – воды и нефти из Ромашкинского месторождения в соотношении 3:1 (100 мл) через определенный интервал времени (0 – 20 часов). Результаты представлены на рисунке 3.

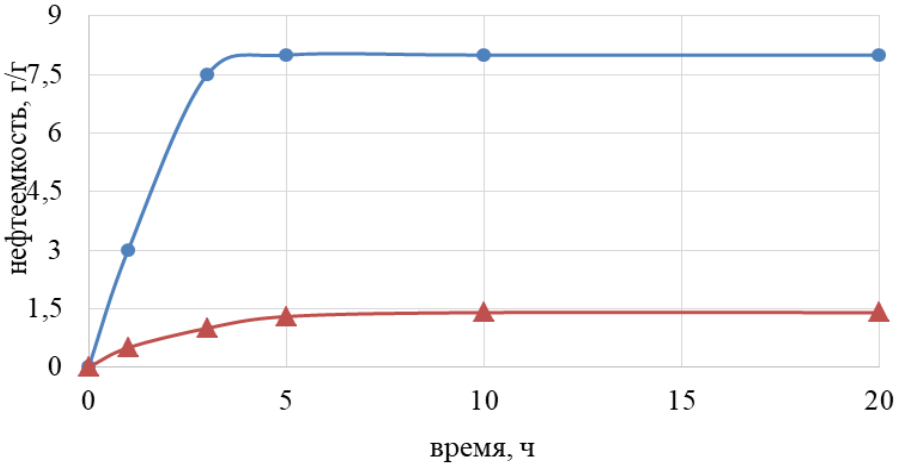


Рис. 3. Зависимость нефтеемкости различных сорбентов в зависимости от времени контакта: ● – древесные опилки, ▲ – торф.

Fig. 3. Dependence of oil capacity of different sorbents depending on contact time: ● – sawdust, ▲ – peat.

Полученные результаты позволяют заключить следующее. Лучшие результаты по сорбционной емкости (8 г/г) получены при использовании древесных опилок. Торф поглощает нефть в количестве 1,5 г/г, такие низкие значения нефтеемкости могут быть объяснены высокой влажностью

исследуемого образца. Литературные данные и ранние исследования автора показывают, что торф в воздушно-сухом состоянии способен поглотить порядка 4 – 5 г/г нефти [8, 12, 15]. Поэтому для увеличения сорбционной емкости по отношению к нефти данные материалы необходимо высушить, при этом появляются дополнительные затраты электроэнергии. Для сушки материалов может быть использована теплота уходящих газов, образующихся при утилизации отработанных материалов термическим способом.

Следует отметить, что основная масса нефти поглощается исследованными сорбентами в течение первых 5 часов контакта, далее этот процесс протекает менее интенсивно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Скорость разделения воды и нефтепродуктов в поле гравитации определяют по закону Стокса.

Закон Стокса справедлив для устойчивого состояния потока топлива, т. е. для случая, когда скорость потока равномерна, а ускорение равно нулю. Однако на границе раздела жидкостей вследствие поверхностного взаимодействия между молекулами воды и топлива возникают перемещения воды внутри капли. Также факторами, влияющими на эффективность обезвоживания, являются вязкость и плотность топлива: чем выше вязкость и плотность, тем ниже скорость осаждения капли.

Отсюда следует, что наибольшее влияние на скорость осаждения воды в топливе оказывает диаметр капли.

Определим характеристические параметры исследуемой пробы сточной воды уравнения Стокса:

$$K = \sqrt{\frac{9\nu_1\rho_1}{2\cdot 2{,}49\left(\rho_2-\rho_3\right)g}},$$

где ν_1 –кинематическая вязкость сточной воды, $10^{(-6)}$ м^2/с; ρ_1 – плотность сточной воды, кг/м^3; ρ_2 , ρ_3 – соответственно плотность дисперсной среды и фазы, кг/м^3; g – ускорение свободного падения; 2,49 – коэффициент, учитывающий состояние системы нефть–вода, влияние присутствующих ПАВ на форму, размер и концентрации дисперсной фазы.

Определим расчетный радиус частиц нефти (r_i), всплывших за период времени отстоя (τ_i) в цилиндрах Спильнера, по формуле:

$$r_i = K\sqrt{\frac{H}{\tau_i}},$$

где H – высота столба воды в цилиндре Спильнера, м; τ_i – продолжительность отстоя сточной воды в цилиндрах Спильнера [6].

По произведенным расчетам построили зависимости расчетного радиуса частиц нефти от их времени всплытия (рис. 4).

Как видно из полученных зависимостей, представленных на рисунках 1 и 2, характер всплытия частиц нефти в диапазоне концентраций 10 – 30% об. не зависит от ее начальной концентрации в сточной воде. Процесс отстаивания широко применяется на первом этапе, он достаточно прост, однако обладает

низкими значениями эффективности очистки – 40 – 60%. Также необходимо отметить, что при низких значениях концентрации нефтепродуктов и, следовательно, малого размера частиц нефтепродуктов, продолжительность разделения таких эмульсий может достигать бесконечности. Поэтому отстаивание нецелесообразно проводить более 1 – 1,5 часаов [4, 5, 16].

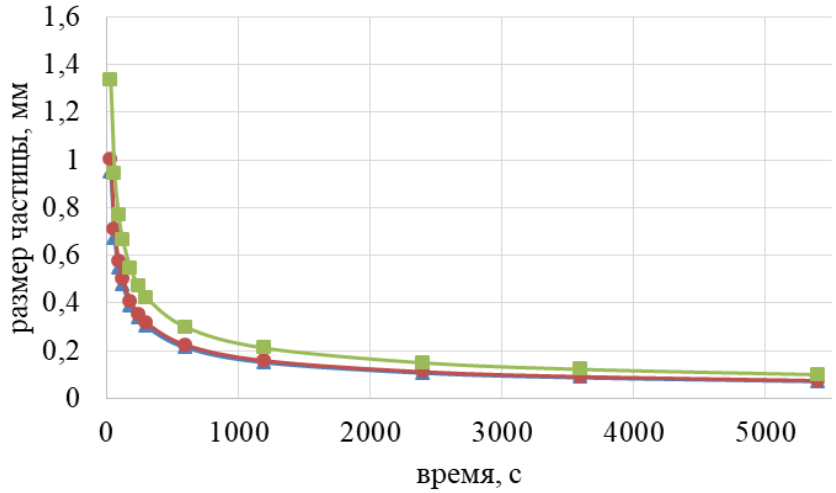


Рис. 4. Зависимость расчетного размера частиц нефти от времени всплытия: ▲ – 10 % об., ● – 20 % об., ■ – 30 % об.

Fig. 4. Dependence of design oil particle size on surfacing time: ▲ – 10 %, ● – 20 %, ■ – 30 %.

Скорость и время осаждения капли воды определяются напряжённостью гравитационного поля, т. е. плотностью и вязкостью воды и нефти, а также размерами капли. Поскольку напряжённость гравитационного поля в рассматриваемом случае постоянна, следовательно, скорость и время осаждения зависят от температуры нефти, размеров ее капель и конструктивных особенностей отстойников. Поэтому, чтобы увеличить эффективность очистки необходимо изменять либо конструкционные особенности отстойника-нефтеловушки, либо изменять температуру водонефтяной эмульсии, либо применять химические соединения – деэмульгаторы.

По проделанной работе можно сделать следующие выводы. Для получения воды с показателями качества, отвечающими нормативным требованиям сброса их в водоемы или в городские водоотводящие сети, применение отдельных методов очистки невозможно. Поэтому технологическая схема очистки сточных вод предусматривает нескольких последовательных стадий, на каждой из которой происходит отделение нефтепродуктов определенной степени крупности. Первым этапом всегда должна быть предочистка от грубоэмульгированных нефтепродуктов, далее следовать этап основной очистки и в заключении – этап доочистки от растворенных нефтепродуктов [17].

Предварительная очистка сточных вод, как правило, проводится в аппаратах, действие которых основано на разделении эмульсии вследствие разности плотностей воды и нефтепродуктов, – нефтеловушках. Если в водах присутствуют также взвешенные вещества, могут применяться

комбинированные установки – отстойники-нефтеловушки. Также в таких сооружениях можно проводить процесс интенсификации путем добавления деэмульгаторов [16].

На основном этапе целесообразно использовать безреагентную очистку на сорбционном фильтре, загруженном одним из рассмотренных выше сорбционных материалов. Преимуществом данных фильтров является то, что в них отсутствует необходимость регенерации их фильтрующих свойств путем периодической промывки фильтрующей загрузки. Данные сорбционные материалы утилизируют термическим методом, причем теплота уходящих газов может быть использована для просушки этих материалов до воздушно-сухого состояния.

Кроме того, по данной схеме очищенные воды могут быть использованы в водооборотных системах различных производств, т.к. не требуются столь низкие концентрации нефтепродуктов, как при сбросе в водоемы или системы коммунальной канализации.

Таким образом, для очистки сточных вод от нефтепродуктов может быть реализована следующая схема очистки, позволяющая использовать их в водооборотных системах различных производств (рис. 5).

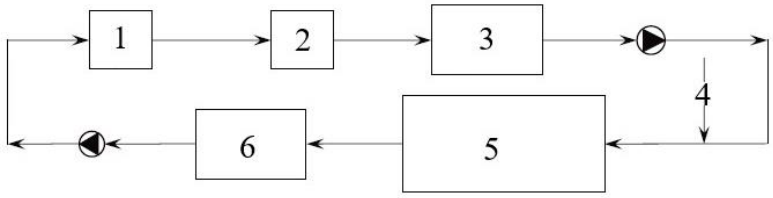


Рис. 5. Принципиальная схема очистки сточных вод от нефтепродуктов: 1 – отстойник-нефтеловушка, 2 – сорбционный фильтр, 3 – резервуар очищенной воды, 4 – подпитка, 5 – производство, 6 – резервуар-накопитель.

Fig. 5. Flow diagram of waste water treatment from oil products: 1 – sump, 2 – sorption filter, 3 – treated water tank, 4 – adding water, 5 – production, 6 – storage tank.

Данная схема безнапорная, для предотвращения дополнительного механического эмульгирования нефтепродуктов в ней не применяются промежуточные перекачки.

Также в зависимости от начальной концентрации нефтепродуктов в воде схема может быть доработана до сброса в природные водоемы путем установки сорбционного фильтра последовательно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время в связи с неуклонным ростом промышленного производства охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов приобретают исключительное значение. Эта тенденция сохранится и в обозримом будущем, так как вода – один из самых важных компонентов окружающей среды, от которого зависит жизнь всего живого на нашей планете.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

– Результаты проведенных реологических исследований водонефтяной эмульсии были использованы в дальнейших расчетах. Реологическая кривая зависимости содержания нефти в водонефтяной эмульсии носит экстремальный характер;

– На основании проведенных экспериментальных исследований по оценке эффективности седиментационной очистки был проведен расчет размера частиц эмульгированной нефти. Данный эксперимент показал, что характер всплытия частиц нефти не зависит от ее начальной концентрации в сточной воде, эффективность отстаивания как метода разделения водонефтяной эмульсии при любой начальной концентрации нефти не превышает значений порядка 40 – 60%;

– Для реализации сорбционного метода очистки сточных вод, содержащих нестабилизированные тонкоэмульгированные нефтепродукты, были изучены сорбционные свойства торфа и древесных опилок. Получены зависимости нефтеемкости данных сорбентов от времени контакта, определено оптимальное время контакта сорбентов с нефтью. Показано, что наилучшие результаты получены при использовании в качестве сорбентов древесных опилок;

– Предложена схема очистки сточных вод от нефтепродуктов, по которой очищенные воды могут быть направлены в водооборотные системы различных производств, т.к. не требуются столь низкие концентрации нефтепродуктов, как при сбросе в водоемы или системы коммунальной канализации.

Таким образом, представленные результаты могут быть использованы для разработки технологических схем, которые учитывают многофазность и многокомпонентность содержащихся в воде нефти и нефтепродуктов и позволяют использовать очищенную воду в водооборотных схемах, а также при необходимости такую схему можно доработать для получения очищенных вод с нормами качества, позволяющими сбрасывать их в природные водоемы.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Анапольский В.Н., Прокопьев К.Л., Олиферук С.В., Романенко А.П. (2007). Актуальные проблемы очистки нефтесодержащих сточных вод. *С.О.К. – Сантехника. Отопление. Кондиционирование*, https://www.c-o-k.com.ua/content/view/1072/
2. Yu, L., Han, M., & He, F. (2017). A review of treating oily wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 1913–1922. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.07.020
3. Келбалиев Г.И., Рзаев Аб.Г., Расулов С.Р., Сулейманов Г.З., Гусейнова Л.В. (2015). Процессы агрегирования и коагуляции частиц асфальтенов в нефти и нефтяной эмульсии.

Теоретические основы химической технологии, *49*(3), 239–246. https://doi.org/10.7868/S0040357115030057
4. Кравцов А.В., Ушева Н.В., Мойзес О.Е., Кузьменко Е.А., Балясина Д.А., Капустина Л.В. (2010). Исследование динамики процесса отстаивания водонефтяных эмульсий. *Известия Томского политехнического университета*, 317(3), 54–57
5. Дремичева Е.С., Шамсутдинов Э.В. (2018). Интенсификация седиментационной очистки сточных вод от нефтепродуктов. *Вода и экология: проблемы и решения*, 1(73), 3–8. https://doi.org/10.23968/2305-3488.2018.23.1.3-8
6. ОСТ 39-232-89 «Вода для заводнения нефтяных пластов. Определение размера частиц эмульгированной нефти». https://docplan.ru/Data1/51/51601/index.htm#i45546
7. Романова Н.А., Алиев З.З., Буранчин А.Р. (2009). Вязкость водонефтегазовой эмульсии и ее влияние на эффективность работы глубиннонасосных установок. *Нефтегазовое дело*, 7 (1), 43–48.
8. Дремичева Е.С. (2017). Эффективность сорбционных материалов для сбора нефтепродуктов с поверхности водоемов. *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*, 1, 35–39
9. Фоменко А.И., Соколов Л.И. (2015). Сорбционная очистка сточных вод от нефтепродуктов. *Экология и промышленность России*, 19(5), 8–12. https://doi.org/10.18412/1816-0395-2015-5-8-12
10. Ким В. (2020). Применение искусственных и природных сорбентов для очистки сточных вод от нефтепродуктов. *Водоочистка*, 4, 28–31
11. Frost, R., Carmody, O., Xi, Yu., Kokot, S. (2007). Adsorption of hydrocarbons on organo-clays – implications for oil spill remediation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 305(1), 17–24. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.09.032
12. Дремичева Е.С. (2020). Энергетические свойства торфа, насыщенного нефтепродуктами. *Надежность и безопасность энергетики*, 13(2), 105–109. https://doi.org/10.24223/1999-5555-2020-13-2-105-109
13. Филина Н.А. (2013). Определение теплотворной способности древесного опила и гранул пропитанных нефтепродуктами. *Труды Поволжского государственного технологического университета. Серия: Технологическая*, 1, 466–471.
14. ГОСТ 33627-2015 «Уголь активированный. Стандартный метод определения сорбционных характеристик адсорбентов». https://docs.cntd.ru/document/1200133296
15. Селянина С.Б., Орлов А.С., Пономарева Т.И., Труфанова М.В., Ярыгина О.Н., Соколова Т.В., Сосновская Н.Е., Пехтерева В.С. Сорбционные свойства верхового торфа Прибеломорской провинции (Россия) (2019). *Природопользование*, 1, 211–218
16. Зинуров В.Э., Дмитриев А.В., Шарипов И.И., Данг С.В., Харьков В.В. (2020). Интенсификация очистки сточных вод ТЭС от нефтепродуктов в отстойниках. *Вестник Технологического университета*, 23(6), 64–67
17. Асадов М.М., Алиев Э.Ф. (2021) Модифицирование технологической схемы очистки сточной воды от нефтепродуктов. *Азербайджанское нефтяное хозяйство*, 1, 37–43. https://doi.org/10.37474/0365-8554/2021-1-37-43

References:

1. Anapolsky, V.N., Prokopiev, K.L., Oliferuk, S.V., & Romanenko A.P. (2007). Topical problems of oil-containing waste water treatment. *S.O.K. – Santekhnika. Otoplenie. Kondicionirovanie = P.H.C. – Plumbing. Heating. Conditioning*. https://www.c-o-k.com.ua/content/view/1072/ (in Russ).
2. Yu L., Han M., & He F. (2017). A review of treating oily wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 1913–1922. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.07.020
3. Kelbaliev, G.I., Suleimanov, G.Z., Rzaev, A.G., Rasulov, S.R., & Guseinova L.V. (2015) Processes of the aggregation and coagulation of asphaltene particles in petroleum and oil

emulsion. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, *49*(3), 225–232. https://doi.org/10.1134/S0040579515030057
4. Kravtsov, A.V., Usheva, N.V., Moises, O.E., Kuzmenko, E.A., Balyasina, D.A., & Kapustin, L.V. (2010). Study of the dynamics of the process of settling water-oil emulsions. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta = News of Tomsk Polytechnic University*, *317*(3), 54–57 (in Russ).
5. Dremicheva, E.S. & Shamsutdinov, E.V. (2018). Intensification of sedimentation treatment of waste water from oil products. *Voda i ekologiya: problemy i resheniya = Water and ecology: problems and solutions*, *1*(73), 3–8. https://doi.org/10.23968/2305–3488.2018.23.1.3–8 (in Russ).
6. OST 39-232-89 «Water for oil formation flooding. Determination of particle size of emulsified oil». https://docplan.ru/Data1/51/51601/index.htm#i45546 (in Russ).
7. Romanova, N.A., Aliyev, Z.Z., & Buranchin, A.R. (2009) Viscosity of water-oil-gas emulsion and its effect on the efficiency of deep-water pump plants. *Neftegazovoe delo = Oil and gas business*, *7*(1), 43–48 (in Russ).
8. Dremicheva, E.S. (2017). Efficiency of sorption materials for collecting oil products from the surface of reservoirs. *Zashchita okruzhayushchej sredy v neftegazovom komplekse = Environmental protection in the oil and gas complex*, 1, 35–39. (in Russ).
9. Fomenko, A.I. & Sokolov, L.I. (2015) Sorption treatment of waste water from oil products. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii = Ecology and industry of Russia*, *19*(5), 8–12. https://doi.org/10.18412/1816-0395-2015-5-8-12 (in Russ).
10. Kim, V., (2020). Application of artificial and natural sorbents for treatment of waste water from petroleum products. *Vodoochistka = Water treatment*, 4. 28–31. (in Russ).
11. Frost, R., Carmody, O., Xi, Yu., & Kokot, S. (2007). Adsorption of hydrocarbons on organo-clays - implications for oil spill remediation. *Journal of Colloid and Interface Science*, *305*(1), 17–24. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.09.032
12. Dremicheva, E.S. (2020). Energy properties of peat saturated with petroleum products. *Nadezhnost' i bezopasnost' energetiki = Reliability and safety of energy*, *13*(2), 105–109. https://doi.org/10.24223/1999-5555-2020-13-2-105-109 (in Russ).
13. Filina, N.A. (2013). Determination of calorific value of wood saw and granules impregnated with petroleum products. *Trudy Povolzhskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta. Seriya: Tekhnologicheskaya = Works of the Volga State Technological University. Series: Technological*, 1, 466–471. (in Russ).
14. Selyanina, S.B., Orlov, A.S., Ponomareva, T.I., Trufanova, M.V., Yarygina, O.N., Sokolova, T.V., Sosnovskaya, N.E., & Pekhtereva, V.S. (2019). Sorption properties of the upper peat of Pribelomorsky province (Russia). *Prirodopol'zovanie = Environmental management*, 1, 211–218. (in Russ).
15. Standard method «Activated carbon. Standard test method for determination of sorbent performance of adsorbents». https://docs.cntd.ru/document/1200133296 (in Russ).
16. Zinurov, V.E., Dmitriev, A.V., Sharipov, I.I., Dang, S.V., & Kharkov, V.V. (2020). Intensification of waste water treatment of thermal power plants from oil products in settling tanks. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the University of Technology*, *23*(6), 64–67. (in Russ).
17. Asadov, M.M. & Aliyev, E.F. (2021). Modification of the process diagram for treatment of waste water from oil products. *Azerbajdzhanskoe neftyanoe hozyajstvo = Azerbaijan Oil Industry*, 1, 37–43. https://doi.org/10.37474/0365-8554/2021-1-37-43 (in Russ).

Материалы с новыми функциональными свойствами

УДК 665.61:503.36 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20004

Управляемые внешним магнитным полем сорбционные материалы для очистки водных сред от загрязнений

В. Н. Горшенев[1], А. Е. Донцов[1], М. А. Яковлева[1]✉

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия,
e-mail: lina.invers@gmail.com

Поступила в редакцию: 17.05.2021 г.; после доработки: 11.10.2021 г.; принята в печать: 14.10.2021 г.

Аннотация – В настоящее время в результате аварий при добыче, транспортировке и другим причинам происходит загрязнение окружающей среды и промышленных объектов различными вредными химическими веществами, в том числе нефтепродуктами. Поэтому для защиты природы от загрязнения, по-прежнему актуальна проблема разработки новых сорбционных материалов для локализации и сбора загрязнений, особенно эффективных для очистки водных сред. Новый подход решения этой экологической проблемы состоит в применении магнитоуправляемых сорбентов, а также, сорбентов на основе опилок, лигнина, лузги и т.д., обладающие большой сырьевой базой. В работе представлены результаты разработки технологии получения модифицированных углеродных дисперсных сорбционных материалов кластерами металлов и изготовления сорбционных конструкций для сбора и очистки водной поверхности от нефтяных загрязнений. Приводятся характеристики дисперсных углеродсодержащих сорбентов, полученных из отходов лесотехнических производств.

Ключевые слова: сорбенты, графиты, магнитоуправляемые сорбенты, полимерные композиции, экология, сорбционные материалы

Materials with new functional properties

UDC 665.61:503.36 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20004

Sorption materials controlled by an external magnetic field for the purification of aqueous media from contamination

Vladimir N. Gorshenyov[1], Alexander E. Dontsov[1], and Marina A. Yakovleva[1]✉

[1]Emanuel Institute of Biochemical Physics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,
e-mail: lina.invers@gmail.com

Received: May 17, 2021; Revised: October 9, 2021; Accepted: October 14, 2021

Abstract – Currently, as a result of accidents during production, transportation and other reasons, the environment and industrial facilities are polluted with various harmful chemicals, including oil

products. Therefore, to protect nature from pollution, the problem of developing new sorption materials for the localization and collection of pollution, especially effective for the purification of aqueous media, is still urgent. A new approach to solving this environmental problem consists in the use of magnetically controlled sorbents, as well as sorbents based on sawdust, lignin, husk, etc., which have a large raw material base. The paper presents the results of the development of a technology for obtaining modified carbon dispersed sorption materials by metal clusters and the manufacture of sorption structures for collecting and cleaning the water surface from oil pollution. The characteristics of dispersed carbon-containing sorbents obtained from wastes of forestry industries are given.

Keywords: sorbents, graphites, magnetically controlled sorbents, polymer compositions, ecology, sorption materials

---

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в результате аварий при добыче, транспортировке и другим причинам происходит загрязнение окружающей среды и промышленных объектов различными вредными химическими веществами [1–3]. Разработка новых сорбционных материалов эффективных для очистки различных природных объектов, по-прежнему, остается актуальной проблемой. [4–6]. Водные ресурсы всех видов нуждаются в защите от загрязнений, так как являются не только основными источниками питьевой воды, но и средой обитания живых организмов. Кроме проблемы очистки водных ресурсов от загрязнений нефтепродуктами и другими вредными химическими веществами, в том числе радионуклидами, существует также проблема очистки сточных вод промышленных и коммунальных хозяйств [7–10]. В этом направлении перспективным является создание дисперсных и нетканых волокнистых сорбционных материалов с высокой удельной поверхностью и структурной организацией макро, микро, мезо пор. Дисперсные и нетканые сорбционные материалы создают элементную базу для изготовления сорбционных конструкций различных видов. Экологическая задача по очистке водных сред от загрязнений, таким образом, включает создание и применение сорбционных материалов, конструкций на основе дисперсных, нетканных материалов и современные способы, технические средства локализации и сбора загрязнений. Не менее важной задачей остаётся задача по утилизации загрязнений, особенно в случае радионуклидов.

Для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов в акватории морей и портов в настоящее время используется широкий диапазон нефтесборщиков на основе скиммерных устройств, перекачивающих насосов для нефтепродуктов различной вязкости от дизельного топлива до мазута (Vikoma Interantional Ltd [11], ЭкоЛАРН [12]). Большой интерес представляют отечественные пороговые нефтесборщики ПН-4 (ООО «ЛАРН32» г. Брянск) и катамараны-нефтесборщики типа КН-1.

Плавучие боновые заграждения из полиуретана, поливинилхлорида, надувные боновые заграждения (например, из неопрена) обеспечивают локализацию разливов загрязнений до начала работы нефтесборщиков. Весь комплекс оборудования, включающий скиммерную установку, боновые

заграждения, насосы, лодку, цистерны, установку отмывки грунта, загрязненного мазутом, позволяет эффективно проводить работы по ликвидации загрязнений больших масштабов. По данным компании ELASTEC Inc., США [13] скиммерная установка весом в 45 кг собирает 16 тонн необводненной нефти в час.

Технические решения по локализации и сбору загрязнений, которые применяются при больших разливах не могут быть применены при очистке загрязнений малых рек, озёр и в технологических помещениях ряда предприятий. Так, в результате эксплуатации оборудования в машинном зале атомной электростанции (АЭС) возникают протечки масла из маслопроводов, при ремонте насосных агрегатов, а также в результате переполнения дренажных систем. Всё это приводит к загрязнению полов, скоплению масляных загрязнений в приямках машинных залов. Отсутствие сорбционных средств, материалов для локализации и сбора масляных загрязнений, соответственно, ухудшает пожарную и эксплуатационную обстановку в технологических помещениях. Для защиты технологических помещений от загрязнений целесообразно применять нетканые сорбционные материалы.

Нетканые изделия в виде сорбционных матов, сорбирующих салфеток со связывающей способностью для нефти порядка 15–25 г/г сорбирующего материала, можно многократно до 10 раз применять для сбора нефтяных загрязнений после механической регенерации изделий путем отжима [5]. Такие нетканые материалы обеспечивают сбор разливов нефтепродуктов на объектах различных масштабов и позволяют значительно снизить концентрацию опасных для природы и человека загрязняющих веществ, в том числе, поступающих со стоками на ливневые очистные сооружения.

В отличие от известных способов очистки водных сред от загрязнений в этой работе рассматривается возможность, получения сорбентов, которыми можно управлять под действием внешнего магнитного поля. Для этого предлагаются пути модифицирования дисперсных и нетканых сорбционных материалов с целью получения магнитоуправляемых сорбционных материалов. Такой подход позволит оперативно локализовать разливы и обеспечить эффективный сбор загрязнений.

В настоящее время для связывания нефтепродуктов сорбентами и их удаления с применением неоднородного магнитного поля в патентной литературе предложено несколько типов сорбентов:

– сорбенты из ферромагнитных материалов, поверхность которых модифицирована углеродом, кремнием или полимерами [14–16];
– пористые сорбенты неорганического или органического происхождения, которым приданы магнитные свойства либо путем внедрения высокодисперсных ферромагнитных частиц [17–19], либо путем формирования на их поверхности физико-химическими методами магнитных кластеров [20].

Использование дисперсных сорбентов из опилок, лигнина, лузги и т. д приводит к решению двух экологических задач: утилизации отходов лесотехнического производства и созданию сорбционных материалов для

очистки жидких сред от загрязнений различными химическими соединениями. Несмотря на постоянно возобновляемый источник этого сырья бóльшая часть его практически не перерабатывается. Только в России более 1 млн. тонн древесины, либо её отходов находится в отвалах ссылка [21].

Основным способом переработки отходов лесотехнического производства, является пиролиз [21, 22]. В патенте [23] описан способ получения эффективного фитосорбента непосредственно из шелухи семечек путем кислотного гидролиза.

Цель настоящей работы состояла в разработке технологических способов получения модифицированных кластерами металлов углеродсодержащих дисперсных и нетканых сорбционных материалов и изготовлении конструкций на основе разработанных сорбентов для сбора и очистки водной поверхности от нефтезагрязнений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для очистки водной поверхности от загрязнений нефтепродуктами в качестве дисперсных сорбентов были выбраны графиты. Наиболее перспективным сорбентом для очистки водных объектов от нефтяных загрязнений оказался терморасширенный графит (ТРГ) [24–26]. Такие графиты получали интеркалированием малозольных графитов и синтезированных металлографитов (СИН), получаемых при термокаталитическом распаде CO-содержащих газов на оксидах металлов и киш-графитов ГМ-40К [3].

В работе использовался синтетический графит на оксиде никеля, содержащий 34,5% металлического никеля.

Получение магнитных сорбентов путем модификации различных видов графитов

Терморасширенный графит

Магнитные сорбенты на основе графита (ГСМ-1) получали интеркалированием частиц графита смесью серной и азотной кислот с последующей обработкой водой, фильтрацией до pH=5,0–6,0 и сушкой до сыпучего состояния. В результате термообработки в течение 1 ч в атмосфере аргона при 800 или 1000°C интеркалированные частицы графита превращали в ТРГ.

Модифицирование ТРГ осуществляли прибавлением к навеске ТРГ раствора заданной соли металла: $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$; $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в ацетоне. Смесь перемешивали, упаривали на роторном испарителе и сушили до сыпучего состояния. Затем смесь подвергали термическому разложению, при котором соли превращались в соответствующие окислы. Термическую обработку модифицированных графитов проводили при температуре 800°C в восстановительной среде водорода. В результате были получены металлсодержащие сорбенты ТРГ–Co и ТРГ-Ni с содержанием этих металлов 30% вес.

Синтетический графит

В отличие от ТРГ, модифицированных солями металлов, синтетический графит СИН содержит большее количество металла. Оптимальные результаты были получены при использовании концентрированной (99,3%) азотной кислоты, которая окисляет углеродную часть материала, образуя нитраты графита, и существенно не растворяет металл. Терморасширение осуществлялось в атмосфере аргона при температуре 800°С.

Окисленные кислотами графиты

Синтез терморасширенных графитов, модифицированных металлами (ТРГ-М), с экономической и практической стороны целесообразно проводить с окисленными кислотами графитами (ОГ). В этом случае в реактор загружается определённое количество ОГ без предварительного терморасширения и добавляется раствор нитрата металла в ацетоне. После перемешивания, растворитель удаляли на роторном испарителе и сушили до сыпучего состояния.

Терморасширение модифицированных солями металлов ОГ графитов осуществляли нагреванием в термошкафу марки СНОЛ-3,5 и микроволновым нагревом в СВЧ печи на частоте 2,45 ГГц, мощностью ≈800 ватт в воздушной атмосфере.

В результате модифицирования нитратами металлов (Fe, Ni, Co) интеркалированного кислотами графита (ОГ) без предварительного терморасширения также были получены графитовые порошки, содержащие кластеры металлов. При загрузке в реактор 100 г графитового порошка (ОГ) вводили 7,2 г $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в 200 мл ацетона. Смесь перемешивалась и в течение одного часа ацетон удалялся Высушенный порошок подвергался термическому расщеплению при 800°С в течение 5 минут. Образующийся углеродный магнитный сорбент ТРГ- Fe содержал 1% железа и имел насыпную плотность 55 г/л. Удельная намагниченность насыщения для полученного образца материала равнялась 0,3–0,4 emu/g. С увеличением концентрации соли металла увеличивалась насыпная плотность графитового порошка и удельная намагниченность насыщения.

Получение магнитной графитовой суспензии и магнитной жидкости

Для придания дисперсным и нетканым сорбционным образцам материалов свойства магнитоуправляемости была создана *магнитная графитовая суспензия* (МГС).

МГС была получена путем окисления вибромолотого графита с удельной поверхностью 250-300 $м^2/г$ (марка ТО-3) в среде серной кислоты (93%) из расчёта: на 1 г графита. Смесь загружали в растворе 1 г $NaNO_3$ в 100 мл 93–94% H_2SO_4 и перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре. При интенсивном перемешивании далее малыми порциями в суспензию вводили 6 г перманганата калия. По завершении введения перманганата температуру в реакторе повышали до 35–40°С и поддерживали ее на этом уровне в течение 30 мин. После разбавления водой и обработки перекисью водорода окисленный

графит многократно промывали дистиллированной водой до получения pH надосадочной жидкости на уровне 4,9–5,0. После смены воды над осажденным графитом в центрифуге при 8000 об/минуту в течение 15 минут вновь проводилась отмывка, которая повторялась до 10 раз. После отмывки водой графитовый порошок модифицировали солью нитрата кобальта в ацетоне и удаляли растворитель на роторном испарителе.

Магнитную жидкость (МЖ) получали при взаимодействии растворов солей двух- и трехвалентного железа воде с последующим осаждением аммиаком по схеме:

$$Fe^{2+} + 2\,Fe^{3+} + 8OH^- \rightarrow Fe_3O_4\downarrow + 4\,H_2O.$$

Стабилизация частиц магнетита с концентрацией 50 мг/мл осуществлялась в фосфат-цитратном буфере. Распределение частиц по размерам по светорассеянию (Zetasizer Nano Series, Malvem Instruments) показало, что максимум распределения соответствует 17 нм, а полуширина распределения составляет величину порядка 12 нм.

Обработка углеродсодержащих сорбентов из опилок и нетканых материалов МГС и магнитной жидкостью проводилась с применением роторного испарителя.

Модифицирование нетканых образцов материалов магнито-графитовой суспензией, магнитной жидкостью, химическим осаждением продуктов реакции образования частиц магнетита непосредственно в нетканом материале и расширение в нетканом материале окисленных графитов приводит к увеличению удельной поверхности образцов и приданию им свойства магнитоуправляемости.

Получение дисперсных углеродсодержащих сорбентов из отходов лесотехнических производств

Важным дешевым и перспективным сырьем для получения дисперсных углеродсодержащих сорбентов являются отходы производств (опилки), отходы производства бумаги (лигнин); отходы производства растительного масла (лузга) и др. [21–23].

Превращение отходов лесотехнических производств в углеродсодержащие сорбенты проводили с учётом отделения ценных веществ из природных материалов: дигидрокверцетин (ДКВ), меланин и других. Превращение опилок в сорбционный материал осуществляли на разработанной авторами и изготовленной экспериментальной лабораторной установке (рис. 1, схема реактора) непрерывного действия [27]

В камере предварительного нагрева 1 при перемещении по шнеку сырье подвергают термохимической обработке при температуре 120–150°С с протеканием реакций дегидратации, дегидроксилирования и частично сульфирования. Обработанный и нагретый твердый продукт по патрубкам перемещается по шнекам и происходит процесс термохимической деструкции (каталитическое сульфирование, декарбоксилирование) в интервале температур от 150–250°С до 600–700°С. Твердый продукт карбонизации по переточному

патрубку 2 поступает в камеру активации 3, куда через штуцер 4 подают подогретый водяной пар [27].

Оценку нефтесвязывающих свойств магнитных сорбентов проводили по отношению к Самотлорской нефти с вязкостью 18–19 мПс.

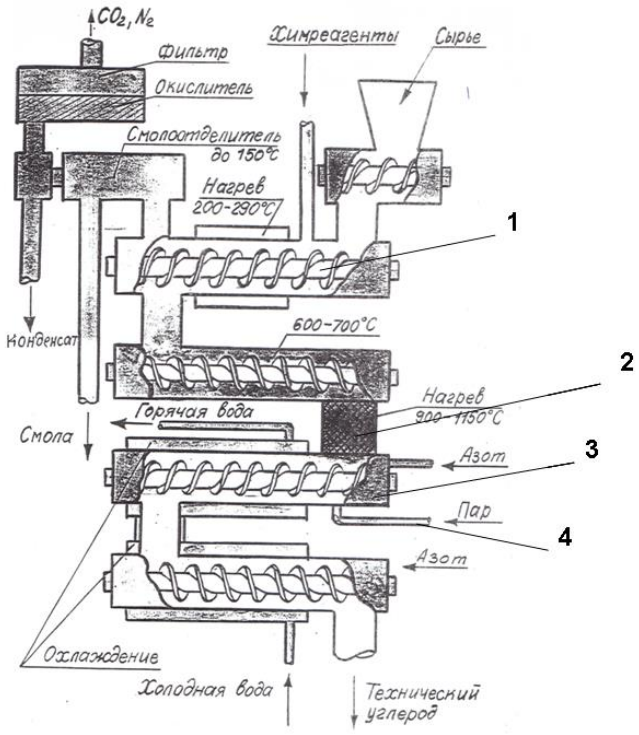


Рис. 1. Схема реактора. 1- камера предварительного нагрева, 2 - патрубок, 3 - камера активации, 4- штуцер.

Fig. 1. Reactor diagram. 1- preheating chamber, 2 - nozzle, 3 - activation chamber, 4- nozzle.

Определение сорбционной емкости графитовых порошков осуществляли в разборном тефлоновом цилиндре. В открытую нижнюю часть цилиндра; помещали тонкий диск стеклоткани, который с помощью тефлоновой прокладки поджимали верхним вставным тефлоновым цилиндром. Порошок сорбента помещался на стеклоткань во внутреннюю часть тефлоновой конструкции. Нижняя часть конструкции соприкасалась с нефтью. В течение 10–15 с образец сорбента массой 0,20 г пропитывался нефтью. Общее время пропитки составляло 3 мин. Для образцов ТРГ с малой насыпной массой время пропитки нефтью увеличивалось до 10 мин. После пропитки образца часть нефти стекала, а порошок сорбента с нефтью взвешивался на электронных весах.

Микрофотографии расширенных графитовых частиц получены на сканирующем электронном микроскопе Neon 40 EsB-35-09.

Зависимости удельной намагниченности графитовых образцов, модифицированных солями металлов, от напряженности магнитного поля (H) определяли при 25°C на весах Фарадея "Bruker B-E15"

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение физико-химических свойств ТРГ-Co и ТРГ-Ni, полученных вышеуказанным способом, показало, что после модификации они в значительной степени изменяются. В таблице 1 представлены результаты измерений удельной поверхности по БЭТ и насыпной массы ТРГ до и после его модификации при содержании Co и Ni 30% вес.

Таблица 1. Некоторые физико-химические свойства ТРГ и ТРГ, модифицированного Co и Ni

Table 1. Some physicochemical properties of exfoliated graphite and exfoliated graphite modified with Co and Ni

До модификации		После модификации	
Удельная поверхность по БЭТ, $м^2/г$	Насыпная масса, г/л	Насыпная масса, г/л	Содержание металла, % вес.
20	7,2	25	30 Co
13	16	59	30 Ni

Из таблицы видно, что введение в ТРГ 30% вес. Co или Ni увеличивает насыпную массу в 3,5–3,7 раза.

Для полученных сорбентов были определены зависимости удельной намагниченности от величины магнитного поля. Как видно из рис. 2, величина удельной намагниченности насыщения для ТРГ-Co (39 Гс/г, кривая Г) существенно превышает аналогичную величину для ТРГ-Ni (13 Гс/г, кривая 2), что преимущественно связано с большей величиной магнитной восприимчивости металлического кобальта по сравнению с металлическим никелем.

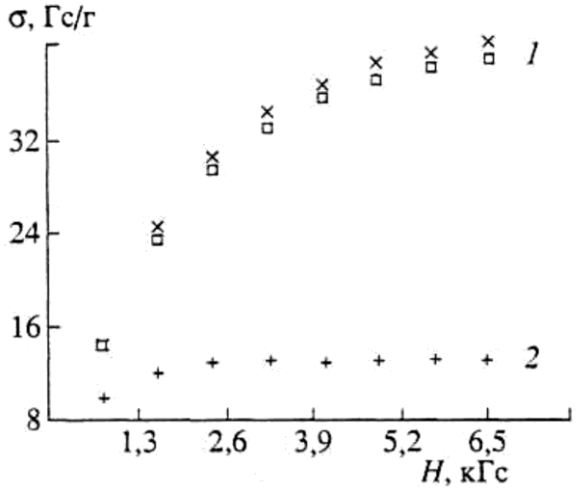


Рис. 2. Зависимости удельной намагниченности (a) от напряженности магнитного поля (H) для образцов ТРГ-Co (1) и ТРГ-Ni (2).

Fig. 2. Dependences of the specific magnetization (a) on the magnetic field strength (H) for the TRG-Co (1) and TRG-Ni (2) samples.

Электронно-микроскопическое исследование полученных сорбентов показало, что гранулы материалов ТРГ-Co и ТРГ-Ni аналогичны по своим размерам и форме и схожи с гранулами исходного ТРГ. В первом приближении это овальные частицы со средними размерами 0,8 x 0,4 x 0,4 мм, причем во всех

случаях при съемке с разрешением до 100 нм видна слоистая структура углеродного компонента. Металл на поверхности частиц распределен в виде кластеров и агрегатов. Размеры кластерных образований -100 нм, агрегатов до 1 мкм. Характер распределения Co и Ni на соответствующих образцах отличается. Так, если Ni распределен на поверхности ТРГ достаточно равномерно, то Co формирует на поверхности ТРГ характерные «декорирующие» поверхность структуры. [4].

Результаты измерений состава газов [28], выделяющихся при нагревании окисленных графитов (ОГ), показали, что CO, CO_2, H_2O являются основными газовыми компонентами и количество газовых компонентов возрастает с увеличением температуры в интервале 180–350°C. В газовой атмосфере, которая выделяется при нагреве под действием микроволнового излучения, происходит восстановление солей металлов до оксидов металлов.

Результаты получения терморасширенных графитов из графитов других видов: киш-графитов (побочный продукт, который образуется в процессе производства стали), синтезированных металлографитов, получаемых при термокаталитическом распаде CO-содержащих газов на оксидах металлов показали возможность получения расширенных графитов, содержащих кластеры металлов. Такие графиты можно применять в качестве магнитоуправляемых сорбентов для очистки от нефтезагрязнений.

Нефтесвязывающая способность расширенных после интеркалирования таких графитовых частиц возрастает с уменьшением насыпной плотности расширенных графитов (табл. 2).

Таблица 2. Характеристики емкости магнитоуглеродных сорбентов к нефти

Table 2. Characteristics of the capacity of magnetic carbon sorbents to oil

Обозначение образца	Насыпной вес образца, г/л	Емкость сорбента к нефти, г нефти/г сорбента
ГМ-40К*	792,0	1,2–1,4
ГрFe-1**	176,0	4,0–4,5
ГрFe-3	111,0	8,0–9,0
ТРГ/Ni	59,0	10,0–11,0
ТРГ/Co	24,8	18,5–19,5
ТРГ	4,0	50,0–55,0

*ГМ-40К – киш-графит (чугунный графит, СИН)

**ГрFe-1 и ГрFe-2 – графит ГМ-40К после модифицирования азотной кислотой и терморасширения

Исследования условий сбора нефти и нефтепродуктов с водной поверхности проводили на лабораторной установке [29], схема которой приведена на рисунке 2. Установка состоит из резервуара заполненного водой, устройства ввода гидрофобного сорбента с потоком воды 1, вращающего барабана (скиммера) и устройства для удаления собранной смеси нефть/сорбент 6, 7. Эксперименты по первой технологической схеме проводили

введением гидрофобных сорбентов под пленку нефти, разлитой на водной поверхности резервуара. Нефтесвязывающую способность сорбентов при таких условиях сбора определяли соотношением нефть/сорбент при исчезновении нефтяного пятна. Весовым методом контролировали это соотношение по смеси собранной в емкости 7 смеси нефть/сорбент (рис. 2).

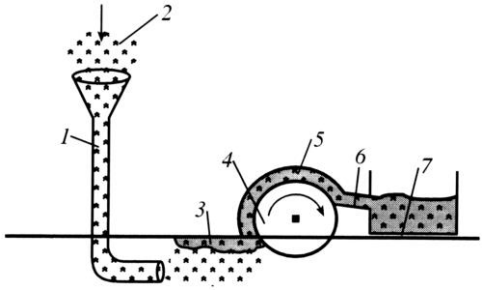


Рис. 2. Схема лабораторной установки для сбора нефти с использованием гидрофобного сорбента: 1 – устройство для ввода порошка под нефтяную пленку; 2 – сорбент; 3 – смесь нефти с сорбентом; 4 – барабан, вращающийся и перемещающийся в направлении смеси нефти с сорбентом; 5 – нефть с сорбентом, фиксированная на барабане; 6 – скребок для удаления нефти с сорбентом с барабана; 7 – емкость для сбора смеси нефти с сорбентом.

Fig. 2. Diagram of a laboratory installation for collecting oil using a hydrophobic sorbent: 1 – a device for introducing powder under an oil film; 2 – sorbent; 3 – a mixture of oil with a sorbent; 4 – drum rotating and moving in the direction of the mixture of oil with sorbent; 5 – oil with sorbent, fixed on the drum; 6 – scraper for removing oil with sorbent from the drum; 7 – container for collecting a mixture of oil with sorbent.

Лабораторная установка скиммерного типа на рис. 2 отличается от известных устройств подобного типа наличием вставки из постоянного магнита во вращающемся цилиндрическом барабане, изготовленного из гидрофобного материала. Определено, что чем меньше насыпная плотность расширенных графитов, тем выше их нефтесвязывающая способность и для частиц ТРГ достигает значений 50 – 70 г нефти/г сорбента. Если применять расширенные графиты с кластерами металлов и дополнительно использовать магнитное поле при движении сорбционного материала к вращающемуся барабану, то нефтесвязывающая способность увеличивается до 80 – 100 г нефти/г сорбента.

Возрастание нефтесвязывающей способности магнитоактивных сорбентов может быть объяснено тем, что при движении вращающегося барабана к нефтяному пятну с сорбентом на барабан попадает свободная нефть, не связанная с сорбентом, а также уменьшается количество стекающей с барабана нефти, расположенной между частицами сорбента. Аналогичные результаты увеличения нефтесвязывающей способности при динамических условиях сбора наблюдаются и для других гидрофобных сорбентов [29]

Для сбора нефти магнитоактивными сорбентами вокруг поверхности вращающегося барабана создавалось магнитное поле ~1500 Э. Изменения величины магнитного поля: 1500, 600, 200, 30, 10 Э соответствовали расстояниям до поверхности барабана – 0, 10, 20, 30, 40 мм соответственно, (диаметр барабана – 100, длина – 150 мм).

Вращающийся барабан в случае сбора нефтезагрязнений с применением магнитоуправляемых сорбентов может быть заменён на соленоидный рукав, в

котором направленно под действием магнитного поля перемещается нефтезагрязнение в ёмкость для сбора.

На рисунке 3 представлены результаты модельного эксперимента, который показывает перспективность применения модифицированных кислотами слоистых соединений графита (МГ) в конструкциях различных видов.

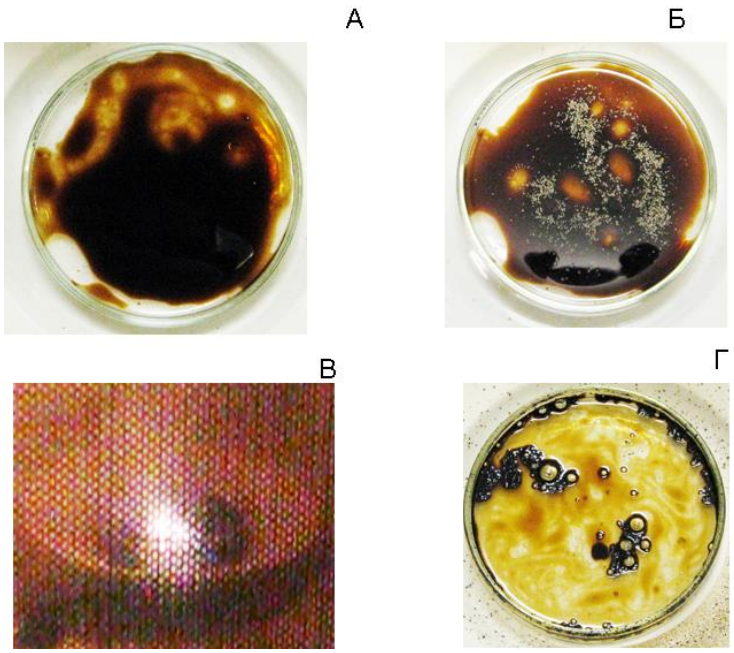


Рис. 3. Пример связывания нефти (нефтяное пятно – А), в которую были введены частицы модифицированного графита (Б), после чего, его подвергли микроволновому излучению (В) графитовые частицы расширялись и в конечном счете произошло связывание нефти с частицами ТРГ (Г).

Fig. 3. An example of oil binding (oil slick – A), into which particles of modified graphite (B) were introduced, after which it was exposed to microwave radiation (C), the graphite particles expanded and eventually the oil was bound with TRG particles (D).

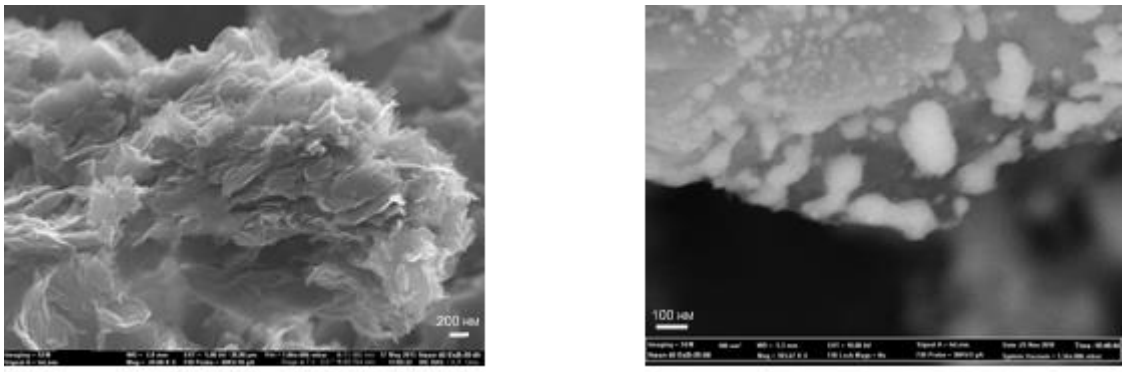
Возможны различные способы введения сорбентов из ТРГ в нефтяное пятно, в том числе и в виде терморасширенных гранул или проводить расширение полимерграфитовых композиций непосредственно в нефтяном слое.

При термостимулированном расширении модифицированных вибромолотых графитов происходит расщепление графитовых частиц с образованием графеноподобной структуры (рис. 4, 1) с удельной поверхностью по БЭТ более 1000 $м^2/г$. Кластеры оксидов металла, образующиеся на поверхности графитовых частиц (рис. 4, 2) придают частицам свойство магнитоуправляемости.

Применение смесей МГ с термопластичными полимерами

Модифицированный графит (МГ) применяли для смешения с термопластичными полимерными компонентами. В качестве полимерной матрицы применяли полиэтилен низкого давления (ПЭНД), имеющий низкую

температуру плавления. Смешение полимера и частиц МГ осуществляли в смесителе типа Брабендера при температуре 120–140°С. Полученные гранулы прогревали при температуре 230–300°С в течение 10 минут. При температуре выше 180°С происходит терморасширение частиц МГ в полиэтиленовой матрице с выделением газообразных продуктов. В результате происходит вспенивание ПЭНД, находящегося при таких температурах в вязкотекучем состоянии. Получающиеся гранулы имеют большие размеры и более низкую плотность по сравнению с исходным композиционным материалом. В частности, композиция ПЭ/МГ (50% мас., МГ) имеют насыпную плотность 250 г/дм^3, а после терморасширения при 265°С – 24,6 г/дм^3. Сорбционная способность образцов по отношению к алифатическим и ароматическим углеводородам, дизельному топливу и нефти после терморасширения резко возрастает (табл. 3).



1 2

Рис. 4. Микрофотографии частиц вибромолотого графита из графитовых суспензий для пропитки образцов нетканных материалов (200 нм/см). 1 – термостимулированное расширение; 2 – расширение графитовых частиц, после модифицирования солью металла, при термостимулированном нагреве до 350°С в течение 5 – 15 минут и расширение под действием СВЧ-нагрева до 30 секунд.

Fig. 4. Micrographs of vibro-milled graphite particles from graphite suspensions for impregnation of samples of nonwoven materials. 1 – thermally stimulated expansion; 2 – expansion of graphite particles, after modification with a metal salt, with thermally stimulated heating up to 350°C for 5 – 15 minutes and expansion under the action of microwave heating up to 30 seconds.

Преимущества, разрабатываемых сорбционных композиционных материалов обусловлены: низкой плотностью, не пылящей формой сорбентов в виде гранул и возможностью формировать сорбционные изделия и конструкции любой формы и размеров.

Таблица 3. Коэффициенты сорбции углеводородов и нефтепродуктов материалами на основе терморасширенных полиэтиленграфитовых композиций (50% мас. МГ)

Table 3. Coefficients of sorption of hydrocarbons and petroleum products by materials based on thermally expanded polyethylene graphite compositions (50% wt. MG)

Углеводород или смесь углеводородов	Коэффициент сорбции ПЭНД/МГ, г/г	
	До терморасширения	После расширения
Гептан	0,82	9,8
Толуол	1,54	13,6
Дизельное топливо	1,33	12,2

Кроме ПЭНД, в качестве полимерной матрицы для получения сорбентов можно использовать другие термопласты, а также каучуки. Применяя различные технологические схемы, можно получать терморасширенные полимерграфитовые сорбенты и сорбционные конструкции: лист, мат, рукав, цилиндр, сетка и т.д.

На рисунке 5 изображены некоторые виды сорбционных конструкций, в том числе и надувные, которые могут оказывать своевременную помощь при решении экологических задач.

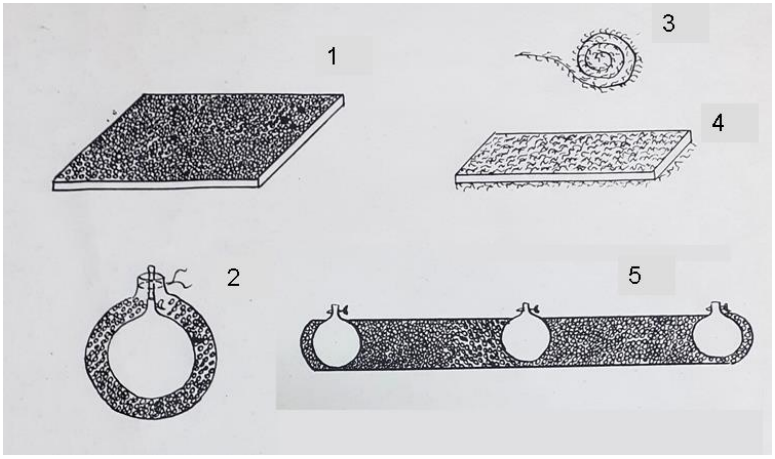


Рис. 5. Некоторые виды сорбционных конструкций, в том числе и надувные, которые могут оказывать своевременную помощь при решении экологических задач. 1 – пластина, конструкция из полипропилена, 2 – надувной шар, 3 – рулонная конструкция, 4 – каучуковый ковер, 5 – пластина с надувными шарами, как ограждающая конструкция для локализации нефтезагрязнений.

Fig. 5. Some types of sorption structures, including inflatable ones, which can provide timely assistance in solving environmental problems. 1 – plate, structure made of polypropylene, 2 – inflatable ball, 3 – roll structure, 4 – rubber carpet, 5 – plate with inflatable balls as an enclosing structure for localizing oil pollution.

Характеристики дисперсных углеродсодержащих сорбентов, полученных из отходов лесотехнических производств

В настоящее время ведутся работы по получению углерода, активированного угля и других углеродных материалов из такого практически неограниченного источника лигнин-углеводистого сырья как отходы лесотехнического производства, опилок, лузги, стеблей хлопчатника, кустарников и т.д.

Основной способ получения углеродного материала, существующий на действующих технологических схемах, основан на термическом разложении древесины. Для снижения энергозатрат были апробированы термохимические процессы разложения древесины без доступа воздуха. Так, на экспериментальной лабораторной установке непрерывного действия [24] были изготовлены опытные партии технического углерода – СУ из опилок. Пиролиз отходов древесины и другого лигнин содержащего сырья проводили в присутствии химических добавок путем последовательного прохождения массы через реактора при температуре не выше 250°С в течение двух часов. Неорганические добавки, такие как, например, серосодержащие соединения и

соли галогенов, оказывают каталитическое воздействие на процесс структурного упорядочения углеродного материала. Синтезированные материалы имеют неоднородную микроструктуру, в которой преобладают микропоры с объёмом 0,162 $см^3/г$. Удельная поверхность синтезированного углеродного образца по методу БЭТ составляла 210 – 260 $м^2/г$, а суммарный объём адсорбционного пространства микропор синтезированного СУ (0,238 $см^3/$ г) был сопоставим с объемом углей марки БАУ и углей, получаемых из каменноугольной шихты АГС-4. Полученные в результате пиролиза гидрофобные сорбенты поглощали порядка 4 – 8 г нефти на 1 г сорбента.

Важным сырьем для получения углеродных сорбентов является лузга вызревших семян некоторых сельскохозяйственных культур, используемых в масличном производстве. Так лузга вызревших, черных семян подсолнечника содержит такие ценные материалы, как меланин, лигнин и целлюлоза. Способ получения сорбента **(**фитосорбент) из этого сырья, включает кислотный гидролиз измельченной лузги при температуре 110 – 130°С с последующим отмыванием от кислоты и продуктов гидролиза [30, 31]. Полученный фитосорбент представляет собой порошок от темно-коричневого до черного цвета, без вкуса, со слабым специфическим запахом.

Исследования физико-химических свойств фитосорбента показали, что: фитосорбент эффективно связывает и удаляет из воды и водных растворов многие радионуклиды и тяжелые металлы (табл. 4) Фитосорбент демонстрирует высокую сорбционную активность в отношении ртути, свинца, хрома и что особенно важно, эффективно связывает европий. Это позволяет предполагать высокую связывающую эффективность фитосорбента в отношении радиоактивного плутония, одного из наиболее токсичных элементов. Известно, что поведение европия в водных растворах очень сходно с плутонием. Поэтому методы очистки водных растворов от плутония отрабатываются (что общепринято) на менее токсичном европии.

Таблица 4. Связывающая способность фитосорбента в отношении тяжелых металлов и радионуклидов

Table 4. Binding capacity of phytosorbent in relation to heavy metals and radionuclides

Метал	Начальная концентрация, мг/л	Конечная концентрация, мг/л	Эффективность сорбции, S%
Уран	500	75	85,0
Европий (плутоний)	10	0,3	97,0
Цинк	5	0,88	82,4
Хром	5	0,1	98,0
Медь	5	1,68	66,4
Ртуть	5	0,011	99,8
Свинец	5	0,20	96,0
Цезий	10	4,63	54,0
Стронций	10	2,5	75,0

Объем раствора равен 20 мл, количество добавленного фитосорбента – 500 мг для цинка, хрома, меди, ртути и свинца и 100 мг для урана, стронция, цезия и европия.

$S = (C_{исх} - C_{кон})/C_{исх}$, %.

Кроме металлов и радионуклидов фитосорбент также связывает и удаляет из воды многие токсичные органические вещества (например, бензол, толуол, четыреххлористый углерод, 3,4-бензпирен), связывает нефть, нефтепродукты, масла и жиры. Связанная фитосорбентом нефть удерживается на поверхности воды без дополнительного использования поверхностно-активных веществ в течение длительного времени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разрабатываемые сорбенты и сорбционные конструкции, обладающие свойством управляемости внешним магнитным полем, с помощью которых можно проводить очистку воды и поверхности земли от загрязнений в настоящее время представляют большой научный и практический интерес. Это связано с развитием новых технических средств, в частности, робототехники и радиоуправляемых устройств, которые повысят быстроту и эффективность очистки водных сред от загрязнений.

Полученные в работе результаты исследований позволяют заключить, что:

1. Разработанные в работе способы модифицирования графитов с целью формирования кластеров металлов и получения свойства магнитоуправляемости распространяются на модифицирование дисперсных сорбентов из углеводистого сырья и сорбентов различной природы, в том числе и нетканных сорбционных материалов.
2. Магнитоуправляемые сорбенты могут применяться в биологии и медицине для удаления эндо- и экзотоксинов из организма человека, для очистки, например, крови от токсинов без нарушения её реологических свойств, обеспечивают коррекцию ферментного и иммунного состава биологических жидкостей, а также для обеспечения уничтожения патогенной микрофлоры вирусов [32–34].
3. Новый подход получения вспененных полимерграфитовых композиций за счёт расширения модифицированных графитов позволяет создавать полимер сорбционные композиты различных конструкций.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Кормак Д. (1989). *Борьба с загрязнениями моря нефтью и химическими веществами.* М.: Транспорт.
2. Дмитриев М.Т., Казина Н.И., Пинигина И.А. (1989). *II Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. Справочник*. М.: Химия.
3. Мельников Н.Н. (1992). Пестициды в окружающей среде. *Успехи Химии, 61*(10), 1932–1966.

4. Горшенев В.Н., Овчинников А.А., Новиков Ю.Н. (2001). Магнитоактивные графиты для сорбции углеводородов нефти. *Журн. Физ. Химии, 75*(6), 1058–1061.
5. Есенкова Н.П., Бачерникова С.Г., Михалькова А.И. (2002). *ОАО «НИИ нетканых материалов»*, Стройпрофиль, 5.
6. Тимашев С.Ф. (1991). Роль химических факторов в эволюции природных систем (Химия и Экология). *Успехи химии, 60 (11),* 2292–2331.
7. Baby, R., Saifullah, B., Hussein, M.Z., (2019). Carbon Nanomaterials for the Treatment of Heavy Metal-Contaminated Water and Environmental Remediation. *Nanoscale Res Lett, 14*(341), 1–17. https://doi.org/10.1186/s11671-019-3167-8
8. Wu, Y., Pang, H., Liu, Y., Wang, X., Yu, S., Fu, D., Chen, J., Wang, X. (2019). Environmental remediation of heavy metal ions by novel-nanomaterials: A review. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987), 246*, 608–620. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.12.076
9. Варежкин Ю.А., Михайлова А.Н. (1991). Проблема очистки промышленных сточных вод в Японии (обзор по материалам симпозиума). *Журнал Всесоюзного Химического Общества им. Д.И. Менделеева, XXXV1 (1),* 79-83.
10. Душкин С.С. (1988). Улучшение технологии очистки природных и сточных вод магнитным полем. *Х: Высшая школа*.
11. https://www.vikoma.com/ (accessed 01.04.2021)
12. http://www.ecolarn.ru/glavnaya-top.html (accessed 01.04.2021)
13. https://www.elastec.com/ (accessed 01.04.2021)
14. Пат. 834085 СССР, 1981.
15. Пат. 1171585 СССР, 1985.
16. Пат. 1214595 СССР, 1986.
17. Пат. 5215407 США, 1993.
18. Пат. 5380431 США, 1995.
19. Пат. 5753108 США, 1998.
20. Gorshenev, V.N., Bibikov, S.B., Spector, V.N., (2001). Modifying of materials by counter-diffusion of reagent. *Mater. Chem. and Phys., 8898,* 1-6.
21. Тимербаев Н.Ф., Сафина А.В., Хабибуллина А.Р., Мазаров И.Ю. (2017). Современное состояние производства древесного угля. *Проблемы энергетики, 19(*7-8), 13–20. https://doi.org/10.30724/1998-9903-2017-19-7-8-13-20
22. Минич М.И., Спицын А.А. (2020). Получение углеродсодержащих сорбентов в качестве альтернативного способа переработки лигнин-содержащих отходов. Химическая безопасность, *4*(2), 240–249. https://doi.org/10.25514/CHS.2020.2.18017
23. Пат. РФ 2060818, 1996.
24. Войташ А.А., Берестнева Ю.В., Ракша Е.В., Савоськин М.В. (2020). Очистка воды от нефтепродуктов сорбентом на основе терморасширенного графита для орошения сельскохозяйственных угодий. *Научно-агрономический журнал, 110*(3), 4–8. https://doi.org/10.34736/FNC.2020.110.3.001.4-8
25. Berestneva Yu.V., Raksha E.V., Voitash A.A., Arzumanyan G.M., & Savoskin M.V. (2020).Thermally expanded graphite from graphite nitrate cointercalated with ethylformate and acetic acid: effect of the conditions of the intercalated compound obtaining. *Journal of Physics:Conference Series, 1658,* 012004: 1–10. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1658/1/012004
26. Давыдова А.А., Войташ А.А., Берестнева Ю.В., Ракша Е.В., Муратов А.В., Ересько А.Б., Бурховецкий В.В., Волкова Г.К., Савоськин М.В. (2019). Сорбционные свойства терморасширенного графита нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой. *Химическая безопасность, 3*(6), Спецвыпуск, 39–48
27. Пат. 2118291 РФ, 1998.
28. Горшенев В.Н., Мельников В.П. (2013). Термостимулированное расширение графитов с различной степенью окисления. *Химическая физика, 32*(1), 1–7.
29. Горшенев В.Н., Филиппов В.И. (2002). Сорбция углеводородов гидрофобными ферромагнитными частицами. *Физ. Химия, 76*(6), 1119–1123.
30. Пат. 2067328 РФ, 1996.

31. Коварский А. Л., Сорокина О.Н., Горшенев В.Н., Тихонов А.П. (2007). Исследование магнитных жидкостей с помощью парамагнитного индикатора. *Физическая химия, 81*(2), 364–371.
32. Филиппов В.И., Кузнецов А.А. (2002). Микросферы для биомедицинского применения. Области применения и способы получения. *Материалы симпозиума «Применение биомагнитных носителей в медицине»*. М: ИБХФ РАН, 15–20.
33. Сандуляк А.В. (1988). *Магнитно-фильтрационная очистка жидкостей и газов*. М: Химия.
34. Pat. 0015097, US, 2010.

References:

1. Cormac, D. (1989). *Combating oil and chemical pollution of the sea*. M.: Transport.
2. Dmitriev, M.T., Kazina, N.I., Pinigina, I.A. (1989). *II Sanitary-chemical analysis of pollutants in the environment. Directory*. M.: Chemistry.
3. Melnikov, N.N. (1992). Pesticides in the environment. *Advances in Chemistry, 61*(10), 1932–1966.
4. Gorshenev, V.N., Ovchinnikov, A.A., Novikov, Yu.N. (2001). Magnetoactive graphites for the sorption of petroleum hydrocarbons. *Journal. Phys. Chemistry, 75* (6), 1058.
5. Esenkova, N.P., Bachernikova, S.G., Mikhal'kova, A.I. (2002). *JSC "Research Institute of Nonwovens"*, Stroyprofil, 5.
6. Timashev, S.F. (1991). The role of chemical factors in the evolution of natural systems (Chemistry and Ecology). *Advances in Chemistry, 60 (11),* 2292-2331.
7. Baby R., Saifullah, B. Hussein M.Z., (2019). Carbon Nanomaterials for the Treatment of Heavy Metal-Contaminated Water and Environmental Remediation. *Nanoscale Res Lett*, *14*(341), 1–17. https://doi.org/10.1186/s11671-019-3167-8
8. Wu Y., Pang H., Liu, Y., Wang, X., Yu, S., Fu, D., Chen, J., Wang, X. (2019). Environmental remediation of heavy metal ions by novel-nanomaterials: A review. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987), 246*, 608–620. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.12.076
9. Varezhkin, Yu.A., Mikhailova, A.N. (1991). The problem of industrial wastewater treatment in Japan (review based on the materials of the symposium). *Journal of the All-Union Chemical Society. DI. Mendeleev, XXXV1 (1)*, 79–83.
10. Dushkin, S.S. (1988*). Improvement of technology for purification of natural and waste water by a magnetic field*. M.: High school
11. https://www.vikoma.com/ (дата обращения 01.04.2021)
12. http://www.ecolarn.ru/glavnaya-top.html (дата обращения 01.04.2021)
13. https://www.elastec.com/ (дата обращения 01.04.2021).
14. Pat. 834085, USSR, 1981.
15. Pat. 1171585, USSR, 1985.
16. Pat. 1214595, USSR, 1986.
17. Pat. 5215407, USA, 1993.
18. Pat. 5380431, USA, 1995.
19. Pat. 5753108, USA, 1998.
20. Gorshenev, V.N., Bibikov, S.B., Spector, V.N., (2001). Modifying of materials by counter-diffusion of reagent. *Mater. Chem. and Phys., 8898*, 1–6.
21. Timerbaev, N.F., Safina, A.V., Khabibullina, A.R., Mazarov, I.Yu. (2017) Contemporary state of production of wood coal. *Power engineering: research, equipment, technology*, *19(*7–8), 13–20. https://doi.org/10.30724/1998-9903-2017-19-7-8-13-20 (in Russ.).
22. Minich, M.I. & Spitsyn, A.A. Production of carbon-based sorbents as an alternative method for utilization of lignin containing waste. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science, 4*(2), 240–249. https://doi.org/10.25514/CHS.2020.2.18017 (in Russ.).
23. Pat. 2060818, Russian Federation, 1996.

24. Voitash, A.A., Berestneva, Yu.V., Raksha, E.V., & Savoskin, M.V. (2020). Water purification for agricultural grounds irrigation from petroleum products with a sorbent based on thermally expanded graphite. *Scientific Agronomy Journal, 110*(3), 4–8. (in Russ). https://doi.org/10.34736/FNC.2020.110.3.001.4-8
25. Berestneva, Yu.V., Raksha, E.V., Voitash, A.A., Arzumanyan, G.M., & Savoskin, M.V. (2020). Thermally expanded graphite from graphite nitrate cointercalated with ethylformate and aceticacid: effect of the conditions of the intercalated compound obtaining. *Journal of Physics:Conference Serie*s, *1658,* 012004: 1–10. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1658/1/012004
26. Davydova, A.A., Voitash, A.A., Berestneva, Yu.V., Raksha, E.V., Muratov, A.V., Eresko, A.B.Burhovetskiy, V.V., Volkova, G.K., & Savoskin, M.V. (2019). Sorption properties of thermally expanded graphite nitrate cointercalated with ethyl formate and acetic acid. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science, 3*(5), 39–48 (in Russ.).
27. Pat. 2118291, Russian Federation, 1998.
28. Gorshenyov, V.N., Melnikov, V.P. (2013). Thermally stimulated expansion of graphites with different oxidation states. *Chemical Physics, 32*(1), 1–7.
29. Gorshenev, V.N., Filippov, V.I. (2002). Sorption of hydrocarbons by hydrophobic ferromagnetic particles. *Phys. Chemistry*, *76* (6), 1119–1123.
30. Pat. 2067328, Russian Federation, 1996.
31. Kovarskiy, A.L., Sorokina, O.N., Gorshenev, V.N., Tikhonov, A.P. (2007). Study of magnetic fluids using a paramagnetic indicator. *Physical Chemistry, 81*(2), 364–371.
32. Filippov, V.I., Kuznetsov, A.A. (2002). Microspheres for biomedical applications. Applications and methods of obtaining. *Materials of the symposium "Application of biomagnetic carriers in medicine"*. Moscow: IBCP RAS 15–20.
33. Sandulyak, A.V. (1988). Magnetic filtration cleaning of liquids and gases. *M: Chemistry.*
34. Pat. 0015097, US, 2010.

Утилизация и биодеградация отходов

УДК 615.31:663.52:658.567.1].070 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20005

Послеспиртовая зерновая барда как фармацевтический источник биологически активных соединений

Н. Ш. Кайшева[1]✉, А. Ш. Кайшев[2], М. В. Ларский[1]

[1]Пятигорский медико-фармацевтический институт – филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации, Пятигорск, Россия, e-mail: caisheva2010@yandex.ru
[2]Межрегиональное управление Росалкогольрегулирования по Северо-Кавказскому федеральному округу, Ессентуки, Россия

Поступила в редакцию: 10.09.2021 г.; после доработки: 17.11.2021 г.; принята в печать: 24.11.2021 г.

Аннотация – Даже при использовании типового сырья и типовой технологии переработки состав вторичных сырьевых ресурсов может варьироваться, что вызвало необходимость изучения содержания биологически активных соединений в промышленных образцах послеспиртовой кукурузной барды. К таким классам соединений относятся аминокислоты, углеводы, минеральные элементы. Целью исследования явилось изучение качественного и количественного состава биологически активных соединений в послеспиртовой кукурузной барде для ее потенциального применения в качестве фармацевтического сырья. В работе использованы химические (качественные реакции, титриметрия), физико-химические (ВЭЖХ, спектрофотометрия, спектрография, гравиметрия) методы анализа. В жидкой и твердой фазах барды (после гидролиза) наличие аминокислот установлено по качественным цветным реакциям (с биуретовым реактивом, нингидрином), методами спектрофотометрии, ВЭЖХ. В сравнении со стандартными образцами аминокислот доказано присутствие в барде 12 аминокислот: Asp, Gly, Thr, Ser, His, Glu, Ala, Arg, Tyr, Val, Leu, Lys с содержанием в пересчете на сухой остаток в жидкой фазе 28 – 29% (методы ВЭЖХ и спектрофотометрии) с преобладанием Gly (5,0%), Glu (4,3%), в твердой фазе – 1,8%. По специфической реакции термолиза N-метилированных аминокислот установлено наличие бетаинов в жидкой фазе барды. Методом ВЭЖХ в сравнении со стандартными образцами углеводов в жидкой фазе барды идентифицированы: глюкоза и мальтоза с количественным содержанием 14,0% и 3,5% в пересчете на сухой остаток соответственно, что в 35 раз превосходит норму, лимитированную производственным технологическим регламентом на получение спирта из крахмалистого сырья для предприятия ООО «Суворовский» (не более 0,5%). Установлено содержание минеральных элементов в барде (различных видов золы: общей, нерастворимой в 10% растворе кислоты хлористоводородной, сульфатной), из которых превалируют калий, натрий, очевидно, входящие в состав используемых в спиртовых технологиях добавок. Сравнительная оценка барды до и после выделения указанных соединений по показателю «Химическое потребление кислорода», являющемуся показателем техногенного воздействия на окружающую среду, показала снижение показателя в 3,9 раз, в результате чего барду после переработки можно считать безопасным промышленным стоком.

Ключевые слова: послеспиртовая барда, аминокислоты, восстанавливающие сахара, минеральные элементы, химическое потребление кислорода.

Utilization and biodegradation of wastes

UDC 615.31:663.52:658.567.1].070 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20005

Distillery grain as a pharmaceutical source of biologically active compounds

Nelli Sh. Kaisheva[1]✉, Alexander Sh. Kaishev[2], and Mikhail V. Larskiy[1]

[1]Pyatigorsk Medical and Pharmaceutical Institute - a branch of the federal state budgetary educational institution of higher education "Volgograd State Medical University" of the Ministry of Health of the Russian Federation, Pyatigorsk, Russia, e-mail: caisheva2010@yandex.ru
[2]Interregional Administration of Rosalkogolregulirovanie for the North Caucasian Federal District, Essentuki, Russia

Received: September 10, 2021; Revised: November 17, 2021; Accepted: November 24, 2021

Abstract – Even when using standard raw materials and typical processing technology, the composition of secondary raw materials can vary, which has caused the need to study the content of biologically active compounds in industrial samples of post-alcohol corn grain. These classes of compounds include amino acids, carbohydrates, and mineral elements. The aim of the study was to study the qualitative and quantitative composition of biologically active compounds in post-alcohol corn grain for its potential use as a pharmaceutical raw material. We used chemical (qualitative reactions, titrimetry), physicochemical (HPLC, spectrophotometry, spectrography, gravimetry) methods of analysis. In the liquid and solid phases of vinasse (after hydrolysis), the presence of amino acids was established by qualitative color reactions (with a biuret reagent, ninhydrin), spectrophotometry, HPLC. In comparison with standard samples of amino acids, the presence of 12 amino acids in vinasse was proved: Asp, Gly, Thr, Ser, His, Glu, Ala, Arg, Tyr, Val, Leu, Lys with a content in terms of dry residue in the liquid phase of 28-29% (HPLC and spectrophotometry methods) with a predominance of Gly (5.0%), Glu (4.3%), in the solid phase - 1.8%. According to the specific reaction of thermolysis of N methylated amino acids, the presence of betaines in the liquid phase of vinasse was established. HPLC in comparison with standard samples of carbohydrates in the liquid phase of vinasse identified: glucose and maltose with a quantitative content of 14.0% and 3.5% in terms of dry residue, respectively, which is 35 times higher the norm, limited by the production process regulations for the production of alcohol from starchy raw materials for the enterprise LLC "Suvorovsky" (no more than 0.5%). The content of mineral elements in vinasse (various types of ash: total, insoluble in a 10% solution of hydrochloric acid, sulfate) has been established, of which potassium and sodium prevail, which are obviously included in the additives used in alcohol technologies. Comparative evaluation of vinasse before and after the isolation of the indicated compounds according to the indicator "Chemical oxygen consumption", which is an indicator of the technogenic impact on the environment, showed a 3.9-fold as a result of which the stillage after processing can be considered a safe industrial wastewater.

Keywords: distillery grain, amino acids, reducing sugars, mineral elements, chemical oxygen demand.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес исследователей к послеспиртовой зерновой барде, особенно в последние десятилетия, обусловлен рядом факторов: уникальностью состава соединений, в том числе не синтезируемых в организме человека, масштабностью данного ресурса, превосходящего в 12 – 13 раз объём целевого продукта (спирта), ценовая доступность, практическая неприменимость, кроме добавок для птицеводства и животноводства [1, 2, 3]. С другой стороны, малый срок хранения барды, обусловленный, по-видимому, лабильностью компонентов под влиянием внешних факторов, создает экологические проблемы при сбросе барды в окружающую среду [4].

Содержащиеся в барде соединения, безусловно, при доказательстве их биологической активности и отсутствии практической токсичности, могли бы использоваться в фармацевтической практике в качестве лекарственных и/или вспомогательных веществ. Однако, для этого необходимы глубокие доклинические химические, биофармацевтические, биологические исследования. Начальным этапом этих исследований является изучение качественного и количественного состава биологически активных соединений в послеспиртовой кукурузной барде для ее потенциального применения в качестве фармацевтического сырья, что и определило цель данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Объектами исследования служили 5 промышленных серий послеспиртовой кукурузной барды производства ООО «Суворовский» (Ставропольский край), полученные по гидроферментативной технологии переработки зерна в соответствии с производственным технологическим регламентом на получение спирта из крахмалистого сырья [5] в разные периоды. Выбор указанного производителя обусловлен использованием им типовой технологии переработки зерна, характерной для подавляющего большинства отечественных спиртовых заводов [5, 3], и высокой производительностью (в сутки): 2000 дал спирта и 27000 дал барды [5]. Качество исходной барды соответствовало требованиям технических условий [6]. Предполагая возможный различный состав жидкой и твердой фаз барды по содержанию биологически активных соединений, барду последовательно фракционировали декантацией, процеживанием, центрифугированием (5000 об./мин, 20 мин); твердую фазу высушивали при 100±5 ºС до постоянной массы.

Те же серии послеспиртовой кукурузной барды, но освобожденные от аминокислот, восстанавливающих веществ, минеральных веществ [7, 8, 9, 10], послужили объектом исследования для сравнительной оценки химической безопасности отходов. Освобождение аминокислот от указанных групп веществ заключается в следующих этапах:

– разделение барды на жидкую и твердую фазы процеживанием и фильтрацией;

– осаждение углеводов жидкой фазы барды избытком кальция оксида (1:4) в виде кальция сахарата, нейтрализация жидкой фазы аммония оксалатом, отделение осадка кальция сахарата фильтрацией;
– концентрирование фильтрата жидкой фазы, гидролиз белков и пептидов концентрированной хлористоводородной кислотой (6,0 М, 1:1, 72 час) до образования аминокислот;
– метилирование аминокислот йодметаном (1:4) в присутствии натрия карбоната (2:1) до образования бетаинов;
– гидрохлорирование бетаинов концентрированной хлористоводородной кислотой;
– кристаллизация смеси хлоридов бетаинов и металлов, очистка смеси спиртом 96%, концентрированной хлористоводородной кислотой;
– фильтрация, концентрирование фильтрата до образования кристаллической массы;
– кристаллизация, отделение и перекристаллизация бетаинов гидрохлоридов (0 – 5ºС, 8 час) с образованием маточных растворов, используемых для анализа химического потребления кислорода.

В качестве веществ сравнения в число объектов исследования входили стандартные образцы аминокислот (с массовой долей основного вещества не менее 99,0%): аспарагиновой кислоты (Asp), треонина (Thr), серина (Ser), глутаминовой кислоты (Glu), глицина (Gly), аланина (Ala), валина (Val), изолейцина (Ile), лейцина (Leu), тирозина (Tyr), гистидина (His), лизина (Lys), аргинина (Arg), метионина (Met), фенилаланина (Phe), а также стандартные образцы углеводов (с массовой долей основного вещества не менее 99,0%): мальтозы, глюкозы, сахарозы.

В работе приведены средние результаты, полученные при анализе 5 промышленных серий барды (отклонения от средних результатов не превышают ±2%) в 6-ти повторностях для каждой серии барды.

Качественный и количественный анализ аминокислот в барде

Учитывая наличие в барде свободных и связанных (белков, пептидов) аминокислот [1], аминокислотный состав жидкой и твердой фаз барды изучен после кислотного гидролиза. Согласно Государственной фармакопее Российской Федерации [11], гидролиз проводили в колбе, снабженной обратным водяным шариковым холодильником, на водяной бане, путем обработки барды концентрированной соляной кислотой (плотность 1,097 г/мл, концентрация 6,0 моль/л) в соотношении барда : кислота 1:1 при температуре 110±5ºС в течение 72 ч.

Для обнаружения аминокислот в гидролизатах барды использовали качественные цветные реакции с биуретовым реактивом, нингидрином, специфическую качественную реакцию термического разложения N-метилированных α-аминокислот (бетаинов) [12].

Наличие аминокислот в гидролизатах барды изучали также методом спектрофотометрии по реакции взаимодействия гидролизатов с нингидрином путем выявления положения максимума поглощения при длине волны 566±2

нм в сравнении со стандартным образцом Gly [11], используя спектрофотометр «СФ-104» с программным обеспечением UVWIN для Windows («Аквилон», г. Москва).

Указанным методом, по той же реакции, при том же аппаратурном оснащении в кислотных гидролизатах барды изучали количественное содержание аминокислот при длине волны 566 нм и толщине рабочего слоя 10 мм [2, 11]. При анализе жидкой фазы барды её навеску объёмом 10,0 мл доводили водой до метки в мерной колбе вместимостью 100 мл, для анализа отбирали 5,0 мл аликвотной части. Из твердой фазы барды путем обработки навески массой около 5,0 г (точная навеска) 50 мл воды (1:15, 70ºС, 1 ч) получали водное извлечение, которое фильтровали через бумажный фильтр «красная лента», охлаждали, доводили водой до метки в мерной колбе вместимостью 50 мл, для анализа отбирали 5,0 мл аликвотной части. Расчет количественного содержания аминокислот (в пересчете на Gly и на сухой остаток жидкой фазы) (X, %) проводили с учетом удельного показателя поглощения продукта взаимодействия стандартного образца Gly с нингидрином ($A^{1\%}_{1см}$=0,673 [2]) по формуле (1) [11]:

$$X = \frac{A_X \cdot V_1 \cdot 100}{A^{1\%}_{1см} \cdot l \cdot a \cdot V_2 \cdot (100-W)} \qquad (1)$$

где: a – навеска анализируемого образца, г (мл);
W – потеря в массе при высушивании, %;
V_1 – объем исходного испытуемого раствора, мл;
V_2 – объем аликвотной части исходного испытуемого раствора, мл;
l – толщина рабочего слоя, см;
A_X – оптическая плотность испытуемого раствора при 566 нм

Для подтверждения (или опровержения) полученных результатов мы провели изучение аминокислотного состава барды на автоматическом аминокислотном анализаторе «Amino Acid Analyzer T 339 M» с обращенно-фазовыми хроматографическими колонками «Waters AccQ Tag» (3,9x150 мм), заполненными сорбентом C18 (5 мкм) [11]. Объем вводимых проб составлял по 20 мкл. Разделение аминокислот проводили при температуре 40±2°C в градиентном режиме с использованием подвижных фаз: элюент I (pH 3,5): кислота лимонная - натрия цитрат – натрия хлорид – кислота каприловая – тиогликоль (в %: 28,6:16,1:40,6:0,3:14,4); элюент II (pH 4,25): та же система (в %: 20,2:24,5:48,3:0,3:6,7); элюент III (pH 9,5): кислота лимонная - натрия цитрат – натрия хлорид – кислота борная – натрия гидроксид – кислота каприловая – тиогликоль (в %: 11,5:59,8:9,6:4,5:8,8:0,2:5,6). Элюенты разбавляли буферной смесью (pH 2,2): кислота лимонная – натрия хлорид – кислота каприловая – тиогликоль (в %: 30,7:25,2:0,2:43,9). Детектирование зон адсорбции проводили с помощью 1% раствора нингидрина, приготовленного на основе ацетатного буфера (pH 5,5). Анализу подвергали кислотный гидролизат жидкой фазы

барды в сравнении с 2,0% растворами стандартных образцов аминокислот. Идентификацию аминокислот осуществляли по времени удерживания пиков с использованием программного обеспечения к хроматографу, количественное содержание – по высоте соответствующих пиков. Эффективность хроматографического разделения пиков оценивали по параметрам: числу теоретических тарелок, коэффициентам удерживания, коэффициентам асимметрии хроматографических пиков (ГФ). Расчет количественного содержания аминокислот (X, %) в гидролизате в пересчете на сухой остаток жидкой фазы барды проводили по формуле (2) [11]:

$$X = \frac{H_X \cdot C_{CO} \cdot 100}{H_{CO} \cdot (100 - W)} \quad (2)$$

где: H_X и H_{CO} – высота пика определяемой аминокислоты на опытной и стандартной аминограммах соответственно, см;
C_{CO} – концентрация стандартного раствора аминокислоты, %;
W – потеря в массе при высушивании, %.

Качественный и количественный анализ восстанавливающих сахаров в барде

Разделение, качественный и количественный состав восстанавливающих сахаров в жидкой фазе барды, где превалируют аминокислоты, определяли методом ВЭЖХ с использованием для количественного определения метода внешних стандартов [11, 13]. Анализ проводили на хроматографе «UltiMate 3000» («Dionex», США) с колонками (250х4,6 мм), заполненными аминмодифицированным диоксидом кремния (Eclipse XDB-C18, 5 мкм). Для сравнения использовали стандартные образцы углеводов с концентрацией основных веществ ≥ 99,9%. Анализу подвергали жидкую фазу барды и раствор стандартных образцов, одновременно содержащий 0,15% мальтозы, 1,5% глюкозы, 0,25% сахарозы, с добавлением смеси воды и метанола (3:1). Условия хроматографирования: температура колонки 30,0±0,1°С, скорость потока 1,3 мл/мин, подвижная фаза: ацетонитрил и вода (80:20), объем вводимой пробы 20 мкл, рефрактометрический детектор. Для сбора и обработки данных использовали программу «Chromeleon, версия 7» («Dionex», США). Идентификацию углеводов проводили по времени удерживания пиков, количественное содержание – по площади пиков. Количественное содержание углеводов в пересчете на сухой остаток жидкой фазы барды (X,%) рассчитывали по формуле (3) [13]:

$$X = \frac{S_X \cdot C_{CO} \cdot 100}{S_{CO} \cdot (100 - W)} \quad (3)$$

где: S_X и S_{CO} – площадь пика компонента на опытной и стандартной хроматограммах соответственно, мм^2;
C_{CO} – концентрация стандартного раствора углевода, %;
W – потеря в массе при высушивании, %.

Изучение минерального и элементного состава барды

Минеральный состав барды изучали по показателям: зола общая [11]; зола, нерастворимая в хлористоводородной кислоте [11]; сульфатная зола [11]. Показатель «Тяжелые металлы» определяли путем сравнения с эталонным раствором, содержащим ионы свинца (II) (5 мкг/мл) [11].

Элементный анализ общей золы барды изучали методом эмиссионного спектрографического анализа [11] путем вдувания проб в двухполюсный дуговой разряд с последующей регистрацией спектров возбужденных атомов на спектрографе СТЭ-1.

Определение химического потребления кислорода

Оценка химической безопасности промышленных серий послеспиртовой кукурузной барды до и после выделения аминокислот, восстанавливающих веществ, минеральных веществ [7, 8, 9, 10] проведена по показателю «химическое потребление кислорода». Показатель «Химическое потребление кислорода» или суммарное содержание в отходах окисляемых веществ определяли по количеству израсходованного химически связанного кислорода. Данный показатель является интегральным и одним из наиболее информативных показателей, характеризующих степень антропогенного загрязнения окружающей среды отходами. Он выражается количеством мг атомарного кислорода, необходимого для окисления веществ в 1 $дм^3$ отходов раствором дихромата калия (мг О/$дм^3$) [14].

Для определения химического потребления кислорода в колбу со шлифом вносили 10 $см^3$ барды, 10 $см^3$ 16,626 ммоль/$дм^3$ раствора калия дихромата, 1,283 ммоль сульфата серебра (I), 30 $см^3$ концентрированной серной кислоты. Содержимое колбы, соединенной с обратным холодильником, кипятили в течение 2 ч. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры, к ней добавляли 7 – 8 капель 4,690 ммоль/$дм^3$ раствора N-фенилантраниловой кислоты и титровали 0,025 моль/$дм^3$ раствором соли Мора до перехода окраски из травянисто-зеленой в изумрудно-зеленую [14]. Параллельно проводили титрование контрольной пробы (без добавления барды).

Показатель «Химическое потребление кислорода» (X, мг О/$дм^3$) рассчитывали по формуле (4) [14]:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)\ C\ K\ 8\ 1000}{V_3} \qquad (4)$$

где: V_1 и V_2 – объемы раствора соли Мора, израсходованного на титрование контрольной и анализируемой проб соответственно, $см^3$;

C – концентрация раствора соли Мора, моль/$дм^3$;

K – поправочный коэффициент к титрованному раствору соли Мора;

V_3 – объем анализируемой пробы, $см^3$;

8 – масса кислорода (мг), соответствующего 1 $см^3$ калия дихромата.

Статистическая обработка результатов эксперимента

Обработку результатов химического эксперимента проводили с помощью компьютерной программы Excel 2010 (Microsoft Office 2010) версия 14.0.7015.1000 Standard (июль 2013) в соответствии с Государственной фармакопеей Российской Федерации [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты качественного и количественного анализа аминокислот в барде

Проведенные в обеих фазах барды *качественные реакции* на наличие аминокислот дали положительные результаты, как с биуретовым реактивом, так и с нингидрином, с проявлением в обеих реакциях, особенно в жидкой фазе, выраженных аналитических эффектов: интенсивного фиолетового окрашивания продуктов реакции.

Наряду с этим, проведенная специфическая качественная реакция термического разложения N-метилированных α-аминокислот также дала положительный результат (характерный запах), но только для жидкой фазы барды.

Полученные результаты свидетельствуют о присутствии аминокислот в обеих фазах барды, а также о наличии бетаинов в жидкой фазе барды.

Спектры поглощения продуктов взаимодействия гидролизатов обеих фаз барды с нингидрином в видимой области спектра в сравнении со стандартным образцом Gly приведены на рисунке 1.

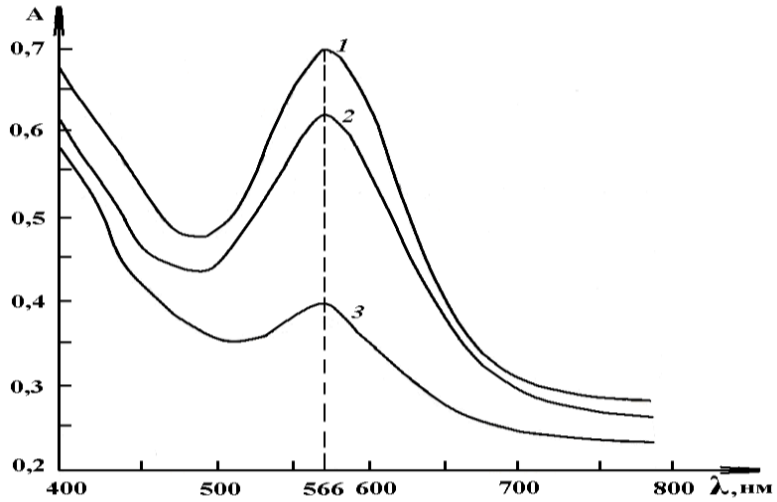


Рис. 1. Спектры поглощения продуктов взаимодействия нингидрина со стандартным образцом Gly (1), гидролизатами жидкой (2) и твердой (3) фаз барды.

Fig. 1. Absorption spectra of the products of the interaction of ninhydrin with a standard sample of Gly (1), hydrolysates of liquid (2) and solid (3) phases of vinasse.

Сравнение спектральных кривых свидетельствует об идентичности их характера и совпадении положения максимума поглощения при 566±2 нм, что подтвердило наличие аминокислот в обеих фазах барды.

Количественное определение суммы аминокислот в барде методом спектрофотометрии по реакции взаимодействия с нингидрином в максимуме поглощения 566 нм позволило получить достоверные результаты, приведенные в таблице 1.

Таблица 1. Результаты определения содержания аминокислот в барде методом спектрофотометрии по реакции взаимодействия с нингидрином

Table 1. Results of determining the content of amino acids in vinasse by spectrophotometry by the reaction of interaction with ninhydrin

№	a, мл (г)	W, %	V_1, мл	V_2, мл	A_X	X (в пересчете на Gly и сухой остаток фазы), %
Жидкая фаза барды						
1	10,0	93,6	100	5,0	0,621	$X=\frac{0,621\cdot100\cdot100}{0,673\cdot1,0\cdot10,0\cdot5,0\cdot(100-93,6)}=28,8$
2	10,0	92,8	100	5,0	0,692	$X=\frac{0,692\cdot100\cdot100}{0,673\cdot1,0\cdot10,0\cdot5,0\cdot(100-92,8)}=28,6$
3	10,0	93,9	100	5,0	0,601	$X=\frac{0,601\cdot100\cdot100}{0,673\cdot1,0\cdot10,0\cdot5,0\cdot(100-93,9)}=29,3$
4	10,0	93,8	100	5,0	0,597	$X=\frac{0,597\cdot100\cdot100}{0,673\cdot1,0\cdot10,0\cdot5,0\cdot(100-93,8)}=28,6$
5	10,0	93,8	100	5,0	0,601	$X=\frac{0,601\cdot100\cdot100}{0,673\cdot1,0\cdot10,0\cdot5,0\cdot(100-93,8)}=28,8$
Средн.		**93,6**				**28,8**
Твердая фаза барды						
1	5,3822	0	50	5,0	0,652	$X=\frac{0,652\cdot50}{0,673\cdot1,0\cdot5,3822\cdot5,0}=1,8$
2	5,3690	0	50	5,0	0,542	$X=\frac{0,542\cdot50}{0,673\cdot1,0\cdot5,3690\cdot5,0}=1,5$
3	5,3667	0	50	5,0	0,614	$X=\frac{0,614\cdot50}{0,673\cdot1,0\cdot5,3667\cdot5,0}=1,7$
4	4,7936	0	50	5,0	0,742	$X=\frac{0,742\cdot50}{0,673\cdot1,0\cdot4,7936\cdot5,0}=2,3$
5	5,3648	0	50	5,0	0,686	$X=\frac{0,686\cdot50}{0,673\cdot1,0\cdot5,3648\cdot5,0}=1,9$
Средн.						**1,8**

Полученные данные свидетельствуют о преимущественном (в 16 раз больше) накоплении аминокислот в жидкой фазе барды в сравнении с твердой фазой.

Результаты изучения качественного и количественного состава аминокислот в гидролизатах жидкой и твердой фаз барды на аминокислотном анализаторе приведены на ВЭЖХ-хроматограммах (рис. 2, 3) в сравнении с хроматограммой стандартных образцов аминокислот (рис. 4).

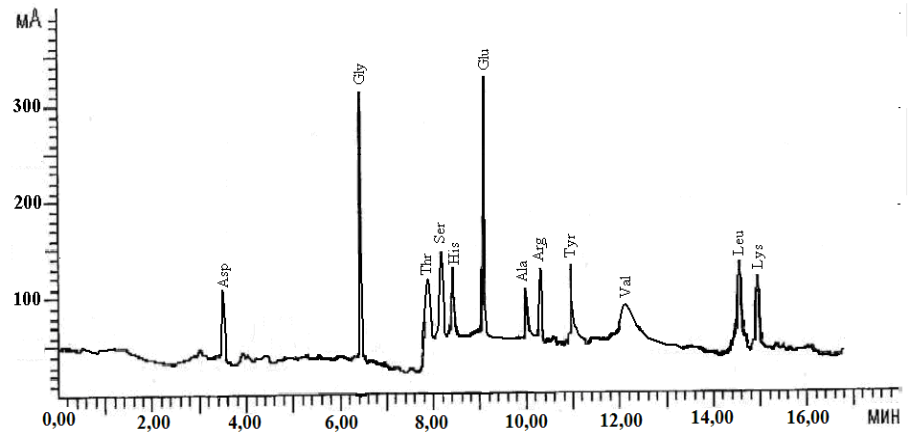


Рис. 2. ВЭЖХ-хроматограмма аминокислот жидкой фазы барды.
Fig. 2. HPLC-chromatogram of amino acids in the liquid phase of vinasse.

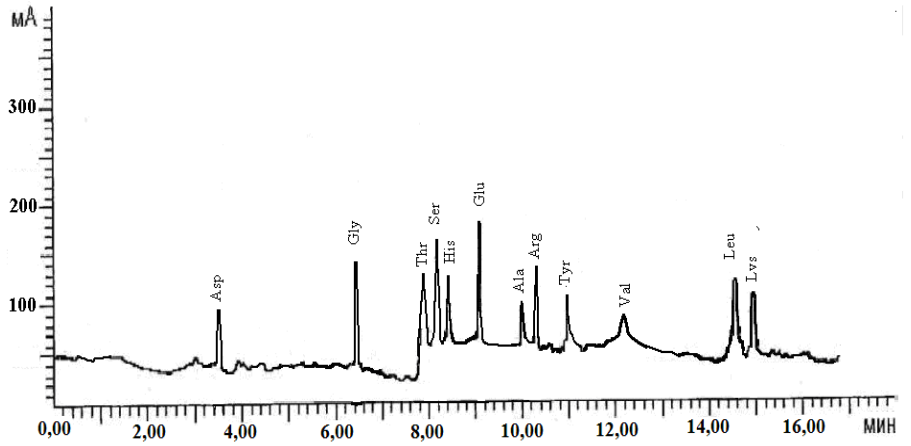


Рис. 3. ВЭЖХ-хроматограмма аминокислот твердой фазы барды.
Fig. 3. HPLC-chromatogram of the solid phase amino acids of vinasse.

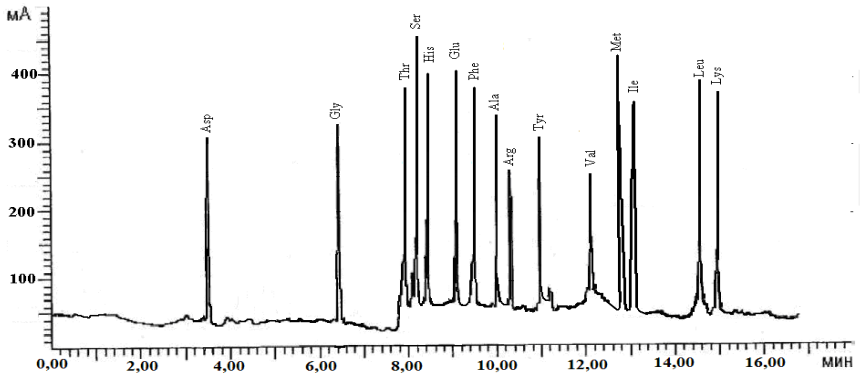


Рис. 4. ВЭЖХ-хроматограмма стандартных образцов аминокислот.
Fig. 4. HPLC-chromatogram of standard samples of amino acids.

Путем сравнения испытуемых и стандартной ВЭЖХ-хроматограмм в обеих фазах барды установлено наличие 12 аминокислот: Asp, Gly, Thr, Ser, His, Glu, Ala, Arg, Tyr, Val, Leu, Lys, из которых 6 являются незаменимыми (Thr, Val, Leu, His , Lys, Arg), однако, по количественному содержанию различия между фазами очевидны: в твёрдой фазе содержание аминокислот ниже.

ВЭЖХ-хроматограммы аминокислот жидкой фазы барды охарактеризованы по показателям: время удерживания пиков ($t_{уд.}$, мин), коэффициент разделения (R_s), коэффициент асимметрии (A_s), количество теоретических тарелок (N) и относительное стандартное отклонение площадей пиков (RSD, %) (таблица 2).

Таблица 2. Эффективность разделения и идентификации аминокислот в жидкой фазе барды методом ВЭЖХ

Table 2. Efficiency of separation and identification of amino acids in the liquid phase of vinasse by HPLC

Компоненты	$t_{уд.}$, мин	R_s	A_s	N	RSD, %
Asp	3,54	3,40	1,16	7165	1,75
Gly	6,37	3,64	1,07	30690	1,63
Thr	7,97	2,21	0,91	38459	1,82
Ser	8,09	2,31	0,80	38685	1,66
His	8,13	2,25	0,80	6482	1,82
Glu	9,15	2,56	1,12	70633	1,69
Ala	10,07	3,55	1,14	75665	1,73
Arg	10,36	2,38	0,86	60735	1,84
Tyr	11,02	3,61	0,81	112150	1,77
Val	12,21	4,66	0,80	98930	1,81
Leu	14,62	5,93	1,08	184516	1,78
Lys	14,91	6,35	0,85	63459	1,75
Критерии приемлемости	-	≥2	0,8 – 1,5	≥1500	≤ 2

Приведенные хроматографические характеристики свидетельствуют об удовлетворительной эффективности разделения хроматографических пиков.

Результаты количественного определения аминокислот в жидкой фазе барды относительно стандартных образцов аминокислот приведены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты количественного определения аминокислот в жидкой фазе барды методом ВЭЖХ

Table 3. Results of quantitative determination of amino acids in the liquid phase of vinasse by HPLC

Аминокис-лоты	Стандартные образцы		№ 1 (W 93,6%)		№ 2 (W 92,8%)		№ 3 (W 93,9%)		№ 4 (W 93,8%)		№ 5 (W 93,8%)		Среднее X, %*
	C_{CO}, %	H_{CO}, см	H_X, см	X, %*	H_X, см	X, %*	H_X, см	X, %*	H_X, см	X, %*	H_X, см	X, %*	
Asp	2,0	9,20	0,53	1,80	0,67	2,02	0,49	1,75	0,54	1,89	0,49	1,72	1,84
Gly	2,0	9,90	1,58	4,99	1,80	5,05	1,47	4,87	1,62	5,28	1,47	4,79	5,00
Thr	2,0	11,40	0,61	1,67	0,74	1,80	0,57	1,64	0,68	1,92	0,57	1,61	1,73
Ser	2,0	13,90	0,72	1,62	0,97	1,94	0,62	1,46	0,74	1,72	0,67	1,55	1,66
His	2,0	12,20	0,66	1,69	0,84	1,91	0,63	1,69	0,72	1,90	0,61	1,61	1,76
Glu	2,0	12,30	1,66	4,22	1,94	4,38	1,54	4,11	1,70	4,46	1,55	4,07	4,25
Phe	2,0	11,30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ala	2,0	10,30	0,56	1,70	0,53	1,43	0,50	1,59	0,57	1,79	0,51	1,60	1,62
Arg	2,0	7,80	0,66	2,64	0,68	2,42	0,61	2,56	0,68	2,81	0,62	2,56	2,60
Tyr	2,0	9,20	0,68	2,31	0,80	2,42	0,72	2,57	0,70	2,45	0,64	2,24	2,40
Val	2,0	7,60	0,44	1,81	0,47	1,72	0,41	1,77	0,46	1,95	0,40	1,70	1,79
Met	2,0	12,90	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ile	2,0	10,90	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Leu	2,0	11,90	0,69	1,81	0,70	1,63	0,64	1,76	0,71	1,92	0,64	1,73	1,77
Lys	2,0	11,60	0,67	1,80	0,81	1,94	0,58	1,64	0,58	1,61	0,63	1,75	1,75
Итого:				**28,06**		**28,66**		**27,41**		**29,70**		**26,93**	**28,15**

* В пересчете на сухой остаток жидкой фазы барды.

Результаты количественного содержания аминокислот, полученные методом ВЭЖХ, коррелируются с результатами спектрофотометрического анализа, что подтверждает достоверность данных. Метрологические характеристики результатов определения: $x \pm \Delta x = 28{,}15 \pm 1{,}95$; $\varepsilon = 6{,}9\%$.

Таким образом, высокая концентрация аминокислот в жидкой фазе барды обосновывает возможность ее использования как фармацевтического источника аминокислот.

Результаты качественного и количественного анализа восстанавливающих сахаров в барде

Поскольку восстанавливающие сахара, регламентированные в барде в концентрации, не превышающей 0,5% [5], могут быть компонентами, как сопутствующими, так и мешающими выделению аминокислот, то их определение является необходимым. Результаты идентификации восстанавливающих сахаров в жидкой фазе барды методом ВЭЖХ представлены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты идентификации углеводов в жидкой фазе барды методом ВЭЖХ

Table 4. Results of the identification of carbohydrates in the liquid phase of vinasse by HPLC

$t_{уд.}$, мин		Компоненты
Стандартные образцы	Жидкая фаза барды	
6,02±0,09	6,03±0,09	Глюкоза
8,52±0,11	-	Сахароза
11,02±0,14	11,05±0,14	Мальтоза
	16,11±0,22	Не идентифицирован

По полученным данным можно сделать заключение о наличии в жидкой фазе барды глюкозы, мальтозы, что свидетельствует о практически неполном протекании процессов гидролиза крахмала и спиртового брожения в спиртовых технологиях переработки зерна.

Количественное определение углеводов методом ВЭЖХ в жидкой фазе барды (рисунок 5) в сравнении со стандартными образцами углеводов: глюкозой, сахарозой, мальтозой (рисунок 6) позволило рассчитать содержание углеводов (Х, %) в пересчете на сухой остаток жидкой фазы барды (таблица 5).

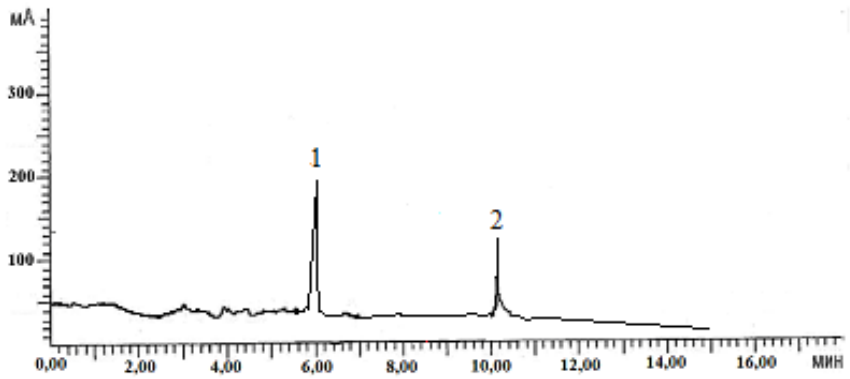


Рис. 5. ВЭЖХ-хроматограмма жидкой фазы барды.

Fig. 5. HPLC-chromatogram of the liquid phase of vinasse.

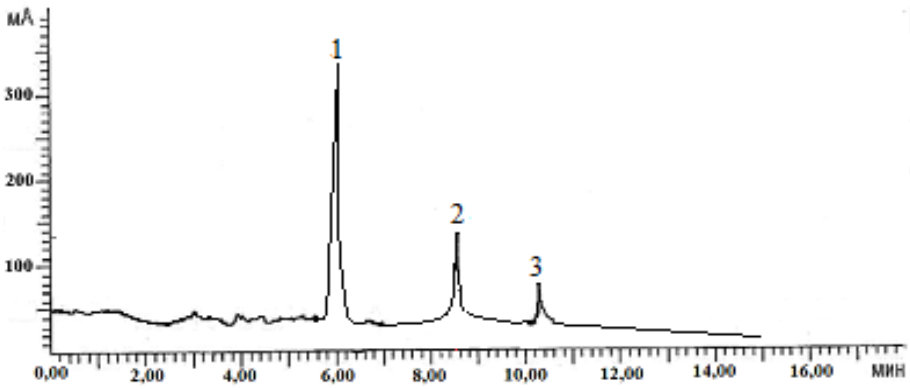


Рис. 6. ВЭЖХ-хроматограмма смеси стандартных образцов углеводов: глюкозы (1), сахарозы (2), мальтозы (3).

Fig. 6. HPLC-chromatogram of a mixture of standard samples of carbohydrates: glucose (1), sucrose (2), maltose (3).

Таблица 5. Результаты количественного определения углеводов в жидкой фазе барды методом ВЭЖХ

Table 5. Results of quantitative determination of carbohydrates in the liquid phase of vinasse by HPLC

CO	C_{CO}, %	W, %	S_X, мм^2	S_{CO}, см^2	X, %
Глюкоза	1,5	93,6	37,44±0,45	62,68±0,69	$X=\frac{37,44\cdot1,5\cdot100}{62,68\cdot(100-93,6)}=14,0$
Мальтоза	0,15		23,72±0,31	15,92±0,21	$X=\frac{23,72\cdot0,15\cdot100}{15,92\cdot(100-93,6)}=3,5$

Полученные данные свидетельствуют о высоком содержании в жидкой фазе барды восстанавливающих сахаров в пересчете на сухой остаток: 17,5% (3,5% мальтозы, 14,0% глюкозы), что в 35 раз превосходит норму. В этой связи, можно барду рассматривать, наряду с аминокислотами, как сырьевой ресурс восстанавливающих сахаров.

Результаты изучения минерального и элементного состава барды

Минеральные элементы, как и восстанавливающие сахара, интересны с точки зрения веществ, сопутствующих доминирующему в барде классу соединений – аминокислотам. Результаты определения минеральных веществ в барде по показателям различных видов золы приведены в таблице 6.

Таблица 6. Результаты определения минеральных веществ в барде по показателям золы

Table 6. Results of determination of mineral substances in vinasse by indicators of ash

Показатели	Масса навески барды, г	Масса золы, г	Содержание, %
Зола общая	4,9870±0,1995	0,0710±0,0033	1,42±0,0639
Зола, нерастворимая в хлористоводородной кислоте	4,9870±0,1995	0,0042±0,0002	0,08±0,0037
Сульфатная зола	0,9180±0,0420	0,0160±0,0007	1,74±0,0783

При испытании барды по показателю «Тяжелые металлы», после соответствующей обработки [11], 10 мл полученного раствора выдержали испытание в сравнении с эталонным раствором свинца (II) (5 мкг/мл). Это свидетельствует о концентрации тяжелых металлов в барде, не превышающей 0,001%. Таким образом, относительно высокое содержание сульфатной золы в барде не обусловлено накоплением тяжелых металлов.

Элементный состав общей золы, полученной из барды и установленный полуколичественно методом эмиссионного спектрографического анализа с регистрацией спектров возбужденных атомов на спектрографе СТЭ-1, представлен в таблице 7.

Таблица 7. Элементный состав золы барды, определенный методом эмиссионного спектрографического анализа

Table 7. Elemental composition of stillage ash, determined by the method of emission spectrographic analysis

Элементы	Концентрация в общей золе, %	Элементы	Концентрация в общей золе, %
Калий	36,0	Висмут	<0,0001
Натрий	9,0	Медь	<0,0001
Фосфор	2,0	Кадмий	<0,0001
Магний	1,0	Ртуть	<0,0001
Кальций	0,2	Скандий	<0,0001
Кремний	<0,05	Иттрий	<0,0001
Литий	<0,05	Лантан	<0,0001
Цинк	<0,05	Титан	<0,0001
Железо	<0,02	Цирконий	<0,0001
Марганец	<0,005	Гафний	<0,0001
Свинец	<0,0001	Ванадий	<0,0001
Стронций	<0,0001	Ниобий	<0,0001
Бериллий	<0,0001	Тантал	<0,0001
Барий	<0,0001	Хром	<0,0001
Индий	<0,0001	Молибден	<0,0001
Таллий	<0,0001	Вольфрам	<0,0001
Галлий	<0,0001	Кобальт	<0,0001
Германий	<0,0001	Никель	<0,0001
Олово	<0,0001	Иттербий	<0,0001
Мышьяк	<0,0001	Серебро	<0,00001
Сурьма	<0,0001		

Полученные данные свидетельствуют о богатом элементом составе барды, из которого обращают на себя внимание калий и натрий, содержащиеся в необычайно высоких концентрациях. Очевидно, это связано со спецификой спиртовых технологий, предусматривающих использование неорганических солей для повышения активности, улучшения качества и увеличения выхода

дрожжей [5]. Кроме того, по результатам минерального анализа примечательны еле уловимые концентрации тяжелых металлов.

Таким образом, в результате анализа минерального состава барды установлено высокое содержание сульфатной золы и преимущественное накопление в золе калия и натрия.

Результаты определения химического потребления кислорода

Результаты определения химического потребления кислорода, как показателя химической безопасности послеспиртовой кукурузной барды до и после выделения из нее соединений трех выше описанных классов [7, 8, 9, 10], приведены в таблице 8. Для сравнения нами использованы промышленные серии послеспиртовой пшеничной барды, переработанные по аналогии с кукурузной бардой.

Таблица 8. Результаты определения химического потребления кислорода послеспиртовой зерновой бардой до и после выделения биологически активных соединений

Table 8. Results of determining the chemical oxygen consumption of post-alcohol grain before and after the isolation of biologically active compounds

Объекты анализа	Химическое потребление кислорода, мг О/дм^3	
	До переработки	После переработки
Пшеничная барда	(54611÷62418)±3120	(13731÷15497)±770
Кукурузная барда	(55709÷64184)±3109	(14712÷16870)±842
Средние значения	(55160-63301) ±3111	(14222-16184)±802

Полученные результаты свидетельствуют о том, что после выделения аминокислот, восстанавливающих веществ и минеральных элементов химическое потребление кислорода бардой снижается в 3,9 раз. По-видимому, это связано с предотвращением различных химических и биохимических процессов, свойственных указанным классам соединений, что являлось причиной скорой порчи барды и, как следствие, возникновения экологических проблем при сбросе барды в водоемы и на поля. Следует отметить, что при предельно допустимой норме показателя «Химическое потребление кислорода» в пределах 50000–80000 мг О/дм^3 [14] переработанная послеспиртовая кукурузная барда по указанному показателю соответствует экологически безопасным промышленным стокам [15, 16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Учитывая, что даже при использовании типового сырья и типовой технологии переработки, соответствующей производственному технологическому регламенту, состав вторичных сырьевых ресурсов может варьироваться, в связи с чем необходимо изучение содержания основных и сопутствующих соединений в исследуемых промышленных образцах послеспиртовой кукурузной барды. К таким классам соединений относятся белки и протеины, восстанавливающие сахара, минеральные элементы. В жидкой и твердой фазах барды (после кислотного гидролиза) наличие аминокислот установлено по качественным цветным реакциям (с биуретовым

реактивом, нингидрином), методами спектрофотометрии по реакции взаимодействия с нингидрином, ВЭЖХ. В сравнении со стандартными образцами аминокислот доказано присутствие в барде 12 аминокислот: Asp, Gly, Thr, Ser, His, Glu, Ala, Arg, Tyr, Val, Leu, Lys с содержанием в пересчете на сухой остаток в жидкой фазе 28–29% (методы ВЭЖХ и спектрофотометрии) с преобладанием Gly (5,0%), Glu (4,3%), в твердой фазе – 1,8%. По специфической реакции термического разложения N-метилированных α-аминокислот установлено наличие бетаинов только в жидкой фазе барды.

Методом ВЭЖХ в сравнении со стандартными образцами углеводов в жидкой фазе барды идентифицированы углеводы: глюкоза и мальтоза с количественным содержанием в пересчете на сухое вещество 14,0% и 3,5% соответственно, что в 35 раз превосходит лимитированную регламентом норму [5]. Установлено содержание минеральных элементов в барде (различных видов золы), из которых превалируют калий, натрий, очевидно, входящие в состав добавок, используемых в спиртовых технологиях. Сравнительная оценка послеспиртовой кукурузной барды до и после выделения указанных соединений по показателю «Химическое потребление кислорода», являющемуся показателем техногенного воздействия на окружающую среду, показала снижение этого показателя в 3,9 раз, что позволяет отнести барду к безопасным промышленным стокам.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:
The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Кайшев А.Ш., Кайшева Н.Ш. (2013). *Научные основы фармацевтического использования сырьевых ресурсов спиртового производства*. Волгоград: ВГМУ.
2. Кайшев А.Ш. Дисс. … канд. фармац. наук. Пятигорск: ПГФА, 2011.
3. Винаров А.Ю., Ковальский Ю.В., Заикина А.И. (2004). Промышленная биотехнология переработки отходов спиртовых заводов. *Экология окружающей среды стран СНГ, 2,* 84–86.
4. Кайшев А.Ш., Кайшева Н.Ш., Челомбитько В.А., Василенко Ю.К., Смоленская Г.В. (2012). Экологические аспекты переработки послеспиртовой зерновой барды. *Экология и промышленность России, 1,* 23–25.
5. Производственный технологический регламент (ПТР) на получение спирта из крахмалистого сырья для предприятия ООО «Суворовский» (утв. Минсельхоз Российской Федерации 15.01.2004).
6. ТУ 9296-248-00008064-98. Барда зерновая.
7. Пат. 2404766 РФ, 2010.
8. Кайшев А.Ш., Кайшева Н.Ш., Василенко Ю.К., Маршалкин М.Ф. (2012). Разработка биокомпозиций антиоксидантного и гастропротекторного действия на основе спиртовых отходов. *Известия высших учебных заведений. Пищевая технология, 5-6*(329–330), 52–55.
9. Пат. 2662064 РФ, 2016.
10. Пат. 2630466 РФ, 2016.

11. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIV издание, 2018.
12. Лутцева Т.Ю., Садчикова Н.П., Арзамасцев А.П. (2002). Методы анализа и стандартизации лекарственных четвертичных аммониевых оснований. *Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии,3*, 17–20.
13. ГОСТ 32167-2013. Мёд. Метод определения сахаров.
14. Ушнурцева О.А., Ковязина А.Г., Конышев С.А. (2003). Комплексная технология очистки сточных вод предприятий спиртовой промышленности. *Ликероводочное производство и виноделие, 6*(42), 13–14.
15. Инструкция по технохимическому и микробиологическому контролю спиртового производства (утв. руководителем Федерального агентства по сельскому хозяйству 2005 г.).
16. Новиков В.Б., Зверев С.В. (2007). Барда в законе. *Производство спирта и ликероводочных изделий, 2*, 31–34.

References:

1. Kaishev, A.Sh. & Kaisheva N.Sh. (2013). *Scientific basis for the pharmaceutical use of raw materials for alcohol production*. Volgograd: VSMU (in Russ.).
2. Kaishev A.Sh. (2011). *Study of biologically active substances of alcohol production waste* (Ph.D. dissertation). Pyatigorsk: PGFA (in Russ.).
3. Vinarov, A.Yu., Kovalsky, Yu.V. & Zaikina, A.I. (2004). Industrial biotechnology of distillery waste processing. *Ecology of the environment of the CIS countries,* 2, 84–86.
4. Kaishev, A.Sh., Kaisheva, N.Sh., Chelombitko, V.A., Vasilenko, Yu.K., Smolenskaya & G.V. (2012). Environmental aspects of post-alcohol grain stillage processing. *Ecology and Industry of Russia, 1*, 23–25.
5. Production technological regulations (PTP) for the production of alcohol from starchy raw materials for the enterprise LLC "Suvorovsky". Approved by the Ministry of Agriculture of the Russian Federation on 15.01.2004 (in Russ.).
6. TU (State Standard) 9296-248-00008064-98. Grain bard (in Russ.).
7. Pat. 2404766, Russian Federation, 2010.
8. Kaishev, A.Sh., Kaisheva, N.Sh., Vasilenko, Yu.K. & Marshalkin, M.F. (2012). Development of antioxidant and gastroprotective biocompositions based on alcohol waste. *Proceedings of higher educational institutions. Food Technology, 5-6*(329–330), 52–55.
9. Pat. 2662064, Russian Federation, 2016.
10. Pat. 2630466, Russian Federation, 2016.
11. State Pharmacopoeia of the Russian Federation. XIV edition, 2018.
12. Lutseva, T.Yu., Sadchikova, N.P. & Arzamastsev A.P. (2002). Methods for the analysis and standardization of medicinal quaternary ammonium bases. *Questions of biological, medical and pharmaceutical chemistry, 3*, 17–20.
13. GOST (State Standard) 32167-2013. Honey. Method for the determination of sugars (in Russ.).
14. Ushnutseva, O.A., Kovyazina, A.G. & Konyshev, S.A. (2003). Integrated technology of wastewater treatment for alcohol industry enterprises. *Distillery and winemaking, 6*(42), 13–14.
15. Instructions for the technochemical and microbiological control of alcohol production (approved by the head of the Federal Agency for Agriculture 2005).
16. Novikov, V.B. & Zverev, S.V. (2007). Bard in law. *Production of alcohol and alcoholic beverages, 2*, 31–34.

Утилизация и биодеградация отходов

УДК 615.31:663.52:658.567.1].074 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20006

Использование послеспиртовой зерновой барды в качестве фармацевтического сырья для получения бетаинов гидрохлоридов

Н. Ш. Кайшева[1]✉, М. В. Ларский[1], А. Ш. Кайшев[2]

[1]Пятигорский медико-фармацевтический институт – филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации, Пятигорск, Россия, e-mail: caisheva2010@yandex.ru
[2]Межрегиональное управление Росалкогольрегулирования по Северо-Кавказскому федеральному округу, Ессентуки, Россия

Поступила в редакцию: 10.09.2021 г.; после доработки: 17.11.2021 г.; принята в печать: 24.11.2021 г.

Аннотация – Послеспиртовая зерновая барда, по объему производства в 12 раз превосходящая объем производства спирта, содержащая биологически активные вещества, лабильные в условиях окружающей среды, практически не утилизируемая, доступная для переработки, привлекла внимание с точки зрения ее использования в качестве фармацевтического сырья. В работе были использованы технологические, химические, физико-химические и биологические методы. Разработан способ получения лекарственных средств: субстанции и таблеток на основе бетаинов гидрохлоридов с добавлением пепсина, обладающих пищеварительным и ферментным действием. Впервые использована в качестве фармацевтического сырья послеспиртовая кукурузная барда, более богатая аминокислотами, более масштабная и доступная, чем традиционное сырье – меласса. Полусинтезом из содержащихся в барде аминокислот получены следующие бетаины гидрохлоридов: глицина, глутаминовой кислоты, аргинина, аланина, аспарагиновой кислоты, тирозина, гистидина, серина, валина, лейцина, лизина, треонина), выход которых составил 5,70% к жидкой фазе, в отличие от известного препарата «Ацидин-пепсин», содержащего один бетаина гидрохлорид, выделенный из мелассы с выходом 1,70%. Показано, что увеличение выхода бетаинов гидрохлоридов является результатом практически полного кислотного гидролиза белков и пептидов; выделением не только бетаинов, но и полусинтезом бетаинов из аминокислот, а также специальными температурными режимами и удалением сопутствующих углеводов. Полученные бетаины гидрохлоридов имеют высокую степень чистоты 99,5–99,8%. Оптимизированы фармацевтико-технологические свойства гранулята и таблеток путем коррекции технологии получения таблеток и состава вспомогательных веществ, следствием чего явилось увеличение срока годности таблеток. Изготовленные из нового вида сырья и по модифицированной технологии таблетки на основе бетаинов гидрохлоридов практически нетоксичны и по своему гиперацидному и протеолитическому действию не уступают зарубежному аналогу – таблеткам «Ацидин-пепсин».

Ключевые слова: послеспиртовая барда, переработка барды, аминокислоты, лекарственные средства, бетаины гидрохлориды.

Utilization and biodegradation of wastes

UDC 615.31:663.52:658.567.1].074 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20006

The use of distillery grains as a pharmaceutical raw material for the production of betaines hydrochlorides

Nelli Sh. Kaisheva[1]✉, Mikhail V. Larskiy[1], and Alexander Sh. Kaishev[2]

[1]Pyatigorsk Medical and Pharmaceutical Institute - a branch of the federal state budgetary educational institution of higher education "Volgograd State Medical University" of the Ministry of Health of the Russian Federation, Pyatigorsk, Russia, e-mail: caisheva2010@yandex.ru
[2]Interregional Administration of Rosalkogolregulirovanie for the North Caucasian Federal District, Essentuki, Russia

Received: September 10, 2021; Revised: November 17, 2021; Accepted: November 24, 2021

Abstract – Post-alcohol grains, in terms of production volume 12 times greater than the volume of alcohol production, containing biologically active substances, labile under environmental conditions, practically not utilized, available for processing, attracted attention from the point of view of its use as a pharmaceutical raw material. Technological, chemical, physicochemical and biological methods were used in the work. A method for producing drugs was developed: substances and tablets based on betaine hydrochlorides with the addition of pepsin, which have a digestive and enzymatic effect. For the first time, post-alcohol corn grains, richer in amino acids, larger-scale and more accessible than the traditional raw material, molasses, was used as a pharmaceutical raw material. The following betaines hydrochlorides were obtained by semi-synthesis from the amino acids contained in vinasse: glycine, glutamic acid, arginine, alanine, aspartic acid, tyrosine, histidine, serine, valine, leucine, lysine, threonine), the yield of which was 5.70% to the liquid phase, in the difference from the known drug "Acidin-pepsin", containing one betaine hydrochloride, isolated from molasses with a yield of 1.70%. It has been shown that an increase in the yield of betaines hydrochlorides is the result of an almost complete acidic hydrolysis of proteins and peptides; the release of not only betaines, but also the semisynthesis of betaines from amino acids, as well as special temperature conditions and the removal of accompanying carbohydrates. The resulting betaines of hydrochlorides have a high purity of 99.5–99.8%. The pharmaceutical and technological properties of granules and tablets have been optimized by correcting the technology for producing tablets and the composition of excipients, which resulted in an increase in the shelf life of the tablets. The tablets based on betaines hydrochlorides made from a new type of raw material and using a modified technology are practically non-toxic and, in terms of their hyperacid and proteolytic action, are not inferior to their foreign counterparts – tablets “Acidin-pepsin”.

Key words: distillery grains, grains processing, amino acids, medicines, betaine hydrochlorides.

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее объемным (80%) отходом спиртового производства, выбрасываемым в окружающую среду, является послеспиртовая барда: из 1 тонны зерна при получении спирта образуется более 13 м^3 барды [1, 2]. Ежегодный объём барды в России составляет 10 млн. м^3 в год, что в 12 – 13 раз превышает объем производимого спирта [1, 2]. Значительный объём выбрасываемой барды и ее способность к быстрой порче (не более 2 суток хранения) [3, 4] приводят к серьезным экологическим проблемам. Очистка 1 м^3 сточных вод, содержащих барду, приравнивается к очистке 400 м^3 типичных

промышленных стоков [1]. Из-за низкого содержания сухих веществ (до 8%), малого срока хранения и сезонности потребления в животноводстве, транспортировка барды экономически не выгодна, что вызывает необходимость ее очистки или слива в водоемы и на поля, где из-за легко разлагаемых и окисляемых компонентов барда загрязняет окружающую среду [3, 4]. В связи с этим, проблема переработки барды является весьма актуальной.

Используемые технологии переработки предполагают получение из твердой фазы барды одного из сухих кормовых продуктов для животноводства [1, 2]: добавок, дрожжей, витаминизированного высокобелкового продукта; жидкая фаза (более 90%) при этом не перерабатывается.

Фармацевтическое применение барды менее известно. Так, из послеспиртовой мелассной барды с технологическим выходом 1,7 – 1,75% выделяют глицина (Gly) бетаина гидрохлорид, после смешивания которого с пепсином и вспомогательными веществами, производят гастропротекторное лекарственное средство «Ацидин-пепсин, таблетки» (Республика Беларусь, РУ ЛС001355241011). В России имеются все предпосылки для создания подобного аналога, но с применением более доступного по объему и ценовому фактору вторичного сырья – жидкой фазы послеспиртовой зерновой барды. Известен способ выделения из данного объекта комплекса биологически активных соединений (преимущественно протеинов), как фармацевтической субстанции «Биобардин», на основе которой путем введения вспомогательных веществ (лактозы, полипласдона, кальция стеарата) получают таблетки гастропротекторного действия) [5–8]. Аминокислоты барды, как предшественники азотсодержащих бетаинов, могут быть использованы для создания лекарственного средства, не уступающего по фармакологической активности белорусскому аналогу. Цель исследования: из аминокислот жидкой фазы послеспиртовой кукурузной барды полусинтезом получить комплекс азотсодержащих бетаинов гидрохлоридов, на основе которых после смешивания с пепсином и вспомогательными веществами изготовить таблетки с оптимальными фармацевтико-технологическими показателями, не уступающими по фармакологическому действию аналогу «Ацидин-пепсин».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом получения бетаинов гидрохлоридов явилась жидкая фаза послеспиртовой кукурузной барды, более богатая протеинами, чем твердая фаза [2, 9, 10].

Нижеперечисленные методики изложены в [11]:

- Определение углеводов в барде;
- Гидролиз белков и пептидов и определение аминокислот;
- Получение бетаинов гидрохлоридов из аминокислот и их анализ;
- Получение фармацевтической субстанции и оценка ее фармацевтико-технологических свойств;
- Стабильность разработанных таблеток;
- Биологические испытания разработанных таблеток;
- Острая токсичность разработанных таблеток;

– Гиперацидное и протеолитическое действие разработанных таблеток.

Согласно Государственной фармакопее Российской Федерации [12], условиями практически полного протекания гидролиза протеинов являются: гидролизующий агент – концентрированная хлористоводородная кислота (6,0 М), гидромодуль с жидкой фазой 1:1, продолжительность процесса 72 час, что мы и использовали в работе. Условия очистки полученного гидролизата активированным углем подбирали экспериментально по степени окраски растворов.

Аминокислоты в гидролизате в сравнении со СО (по 2,5 М) идентифицировали методом двумерной ТСХ на пластинках «Sorbfil ПТСХ-П-А», используя два направления и две системы растворителей: 1. *н*-бутанол – уксусная кислота – вода (4:1:5), 2. этанол 95% – вода (95:5) при детекции зон адсорбции 1% спиртовым раствором нингидрина [13]. Идентификацию зон осуществляли по абсолютным (Rf) и относительным коэффициентам подвижности (Rs).

Количественное содержание аминокислот в гидролизате барды определяли методом спектрофотометрии по реакции взаимодействия с нингидрином при длине волны 566 нм и толщине рабочего слоя 10 мм [12]; для расчета содержания (в пересчете на Glu) использовали удельный показатель поглощения продукта взаимодействия СО Glu с нингидрином (0,673; [4]).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения углеводов

Значения времен удерживания углеводов на ВЭЖХ-хроматограммах приведены на рисунке 1.

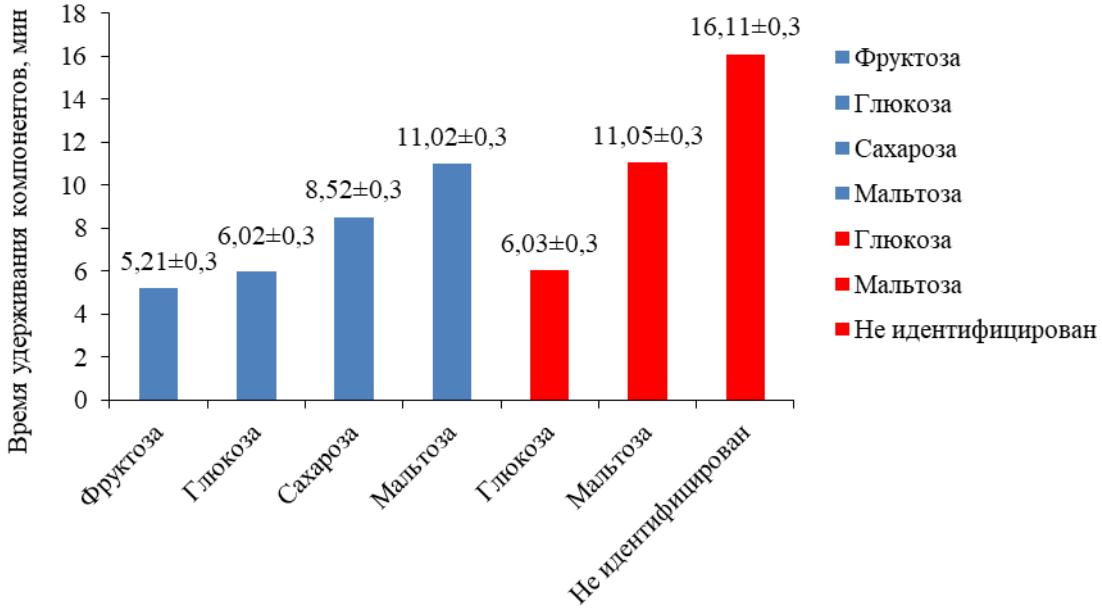


Рис. 1. Результаты обнаружения углеводов на ВЭЖХ-хроматограммах стандартного и испытуемого растворов. ■ – стандартный раствор, ■ – послеспиртовая кукурузная барда.

Fig. 1. Results of the detection of carbohydrates on HPLC-chromatograms of the standard and test solution: ■ – standard solution, ■ – post-alcohol corn grain.

Путем сравнения значений времен удерживания на ВЭЖХ-хроматограммах стандартного и испытуемого растворов в барде найдены глюкоза, мальтоза.

Экспериментальные значения для расчета количественного содержания приведены в таблице 1.

Таблица 1. Экспериментальные данные по содержанию углеводов в послеспиртовой кукурузной барде

Table 1. Experimental data on the content of carbohydrates in distilled corn grains

a_2, г	V_2, мл	a_1, г	V_1, мл	S_1, мм^2	S_2, мм^2	X, %
1,5000 г глюкозы	100	5,0000 г барды	100	3744±56	8017±120	14,0±0,3
0,1500 г мальтозы	100		100	2372±36	2033±30	3,5±0,1

Полученные данные свидетельствуют о содержании в жидкой фазе барды 17,5% восстанавливающих сахаров.

В связи с высокой остаточной концентрацией примесных к аминокислотам углеводов, нами предусмотрена стадия удаления восстанавливающих сахаров из сырья известным способом [14]): гидролизом мальтозы безводной уксусной кислотой (1:2, 100±2ºС, 0,5 час), кристаллизацией глюкозы (0–5ºС, 1 сутки). В этих условиях нет опасности потери аминокислот, поскольку они растворимы в безводной уксусной кислоте [15].

Результаты выделения и определения аминокислот

В таблице 2 приведены результаты эмпирического подбора условий очистки белкового гидролизата активированным углем.

Таблица 2. Влияние массовой доли активированного угля и продолжительности обработки активированным углем на окраску гидролизата, содержащего аминокислоты

Table 2. Influence of the mass fraction of activated carbon and the duration of treatment with activated carbon on the color of hydrolyzate containing amino acids

Массовая доля угля к объему гидролизата, %	0,1	0,2	0,3	0,4
Окраска растворов	Светло-желтая	Светло-желтая	Бесцветная	Бесцветная
Продолжительность обработки гидролизата углем, час	0,25	0,50	0,75	1,00
Окраска растворов	Светло-желтая	Бесцветная	Бесцветная	Бесцветная

Как видно из приведенных данных, оптимальной концентрацией активированного угля является 0,3% к объему гидролизата, оптимальной продолжительностью обработки гидролизата – 0,5 часа.

Результаты идентификации аминокислот в белковом гидролизате из барды в сравнении со СО α-аминокислот методом двумерной ТСХ приведены на рисунке 2.

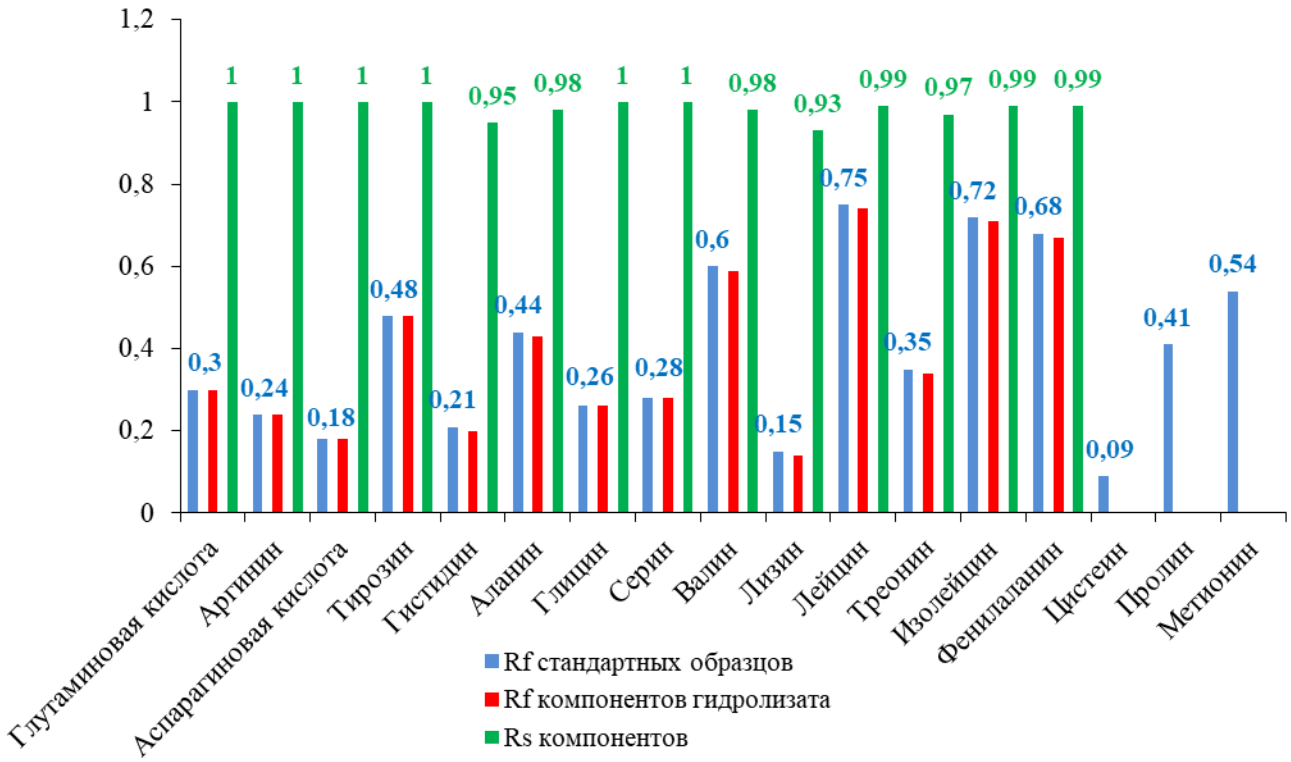


Рис.2. Результаты обнаружения аминокислот в гидролизате барды методом двумерной ТСХ.
Fig2. Results of the detection of amino acids in the hydrolyzate of grains by two-dimensional TLC.

Полученные данные свидетельствуют о наличии в гидролизате кукурузной барды 14-ти α-аминокислот.

При количественном определении аминокислот в гидролизате барды методом спектрофотометрии по реакции взаимодействия с нингидрином оптическая плотность продукта взаимодействия гидролизата (50 мл) с нингидрином составила 0,639. Учитывая удельный показатель поглощения продукта взаимодействия стандартного образца Glu с нингидрином ([4]), количественное содержание аминокислот (в пересчете на Glu) составило 1,9% к жидкой фазе барды.

Осадки веществ, образовавшихся в результате кислотного гидролиза пептидов, не дали положительных результатов реакций с нингидрином, биуретовым реактивом, что свидетельствует об отсутствии аминокислот [12, 16].

Результаты получения бетаинов гидрохлоридов из аминокислот и их анализ

Оптимизация способа последовательного получения бетаинов гидрохлоридов из аминокислот заключается в следующем [11]. Аминокислоты подвергают исчерпывающему метилированию до образования бетаинов с помощью йодметана (1:4) в присутствии натрия карбоната (2:1) (42±2ºС,30 час). Далее к смеси добавляют концентрированную хлористоводородную кислоту (1:1), концентрируют (55±2ºС), охлаждают (до 20±2ºС), фильтруют и промывают осадок (осадок *А*) концентрированной хлористоводородной кислотой (1:10). Объединенный с промывными водами фильтрат концентрируют (55±2ºС),

кристаллизуют (0 – 5ºС, 8 час), отделяют осадок *Б* декантацией; осадки *А* и *Б* объединяют (осадок I). Раствор осадка I очищают активированным углем (0,3%, 40±2 ºС, 0,5 час), фильтруют, концентрируют (55±2 ºС), кристаллизуют (0 – 5ºС, 8 час). Раствор, образовавшийся после отделения осадка I, осветляют активированным углем (0,3%, 55±2ºС, 0,5 час), фильтруют, концентрируют (55±2 ºС), обрабатывают концентрированной хлористоводородной кислотой (6,0 М, 1:1), кристаллизуют (0 – 5ºС, 5 суток) и переосаждают осадок II [17]. Растворы после выделения осадка II выпаривают под вакуумом (55±2ºС) и досушивают в вакуум-эксикаторе (осадок III). Технологические выходы целевых осадков составляют: 2,60% осадка I, 2,30% осадка II, 0,80% осадка III к жидкой фазе барды.

Результаты идентификации целевых осадков по качественным реакциям (табл. 3) свидетельствуют о наличии четвертичного атома азота (бетаинов), хлорид ионов и отсутствии первичной, вторичной, третичной аминогрупп во всех осадках (I, II, III).

Установлены следующие значения температуры плавления: 227,5±0,2ºС (с разложением) для осадка I, что соответствует бетаину гидрохлориду Gly [16], 134±0,2ºС для осадка II, что соответствует бетаину гидрохлориду Glu [16].

Таблица 3. Результаты испытания целевых осадков по качественным цветным, осадительным и термическим реакциям
Table 3.Results of testing target precipitates for qualitative color, precipitation and thermal reactions

Реакции	Область применения	Ожидаемый аналитический эффект	Результаты анализа осадков*		
			I	II	III
Термическое разложение	N-метилированные α-аминокислоты	Характерный запах	+	+	+
С аммония рейнекатом	Четвертичный азот	Розовый осадок	+	+	+
С фосфорновольфрамовой кислотой	Четвертичный азот	Белый осадок	+	+	+
С тетрафенилборатом	Четвертичный азот	Белый осадок	+	+	+
С йодом	Четвертичный азот	Красно-коричневый или темно-коричневый осадок	+	+	+
Нингидриновая проба	Алифатические аминокислоты	Сине-фиолетовая окраска	–	–	–
Биуретовая реакция	Белки, пептиды, белковые комплексы	Сине-фиолетовая окраска	–	–	–
С нитропруссидом натрия + ацетон	Первичная, вторичная аминогруппа	Красная окраска (первичный амин), голубая окраска (вторичный амин)	–	–	–
С нитропруссидом натрия	Вторичная аминогруппа	Голубая окраска	–	–	–
С серебра нитратом	Хлорид ионы	Белый творожистый осадок	+	+	+
С резорцином в сернокислой среде с добавлением аммиака	Аминокислоты, амины	Зелено-коричневое окрашивание, переходящее в красно-фиолетовое	–	–	–
С натрия нитритом в присутствии хлористоводородной кислоты + β-нафтол	Ароматические аминокислоты, амины	Вишнево-красное окрашивание или осадок от оранжевого до красного цвета	–	–	–

*«+» положительный результат реакции, «–» отрицательный результат реакции.

Результаты идентификации осадков I, II, III методом ВЭЖХ в сравнении со стандартными образцами бетаинов гидрохлоридов представлены на рисунке 3 (а, б).

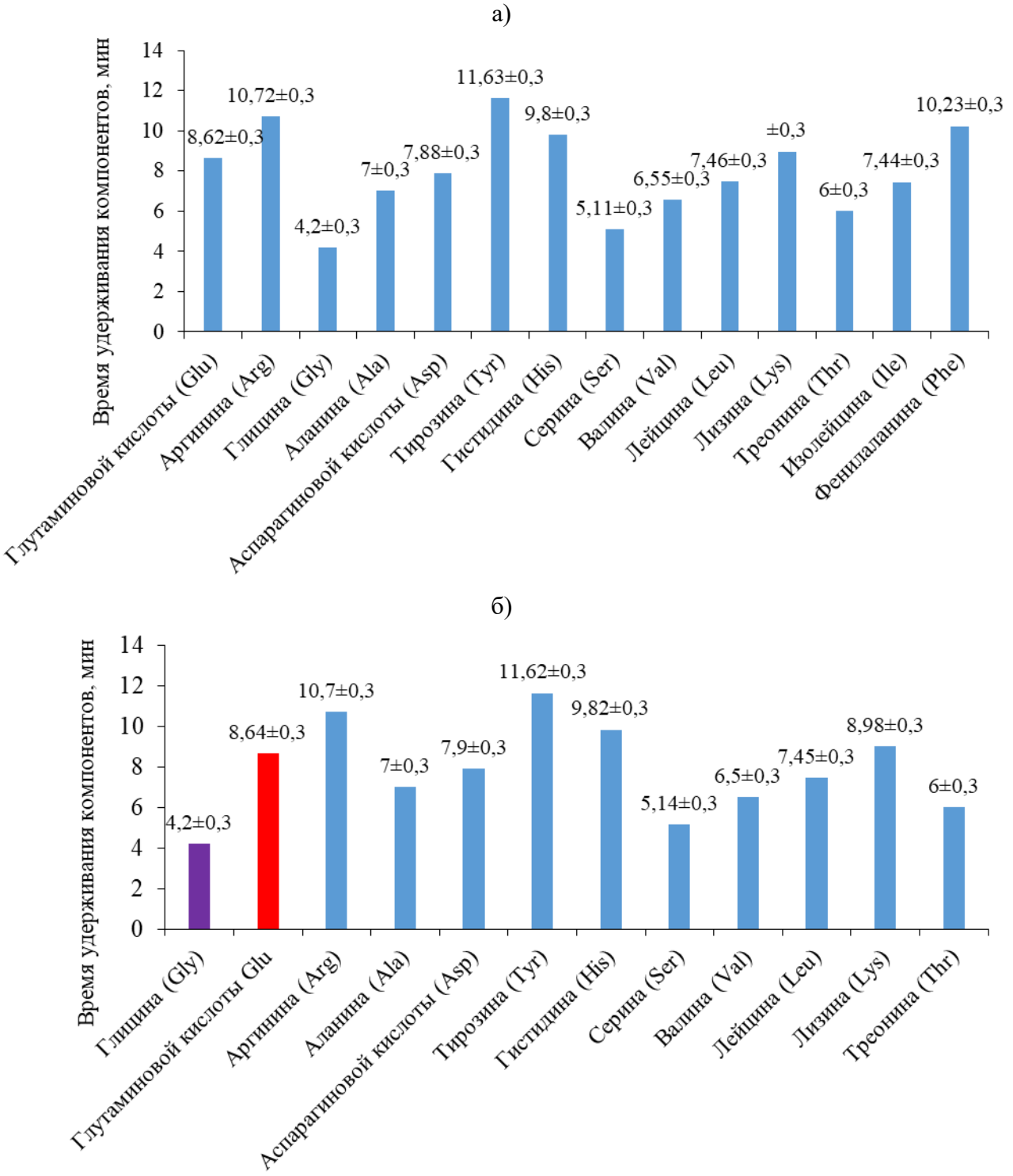


Рис. 3. Результаты идентификации бетаинов гидрохлоридов в целевых осадках методом ВЭЖХ. а) модельная смесь СО бетаинов гидрохлоридов; б) – осадок I, – осадок II, – осадок III.

Fig 3. Results of HPLC identification of betaines of hydrochlorides in target sediments. a) model mixture of CO betaines of hydrochlorides; б) – sediment I, – sediment II, – sediment III.

Таким образом, методом ВЭЖХ достаточно надежно осадок I идентифицирован, как гидрохлорид бетаина Gly, осадок II – гидрохлорид

бетаина Glu, осадок III – смесь гидрохлоридов бетаинов Arg, Ala, Asp, Tyr, His, Ser, Val, Leu, Lys, Thr.

Данные количественного определения целевых осадков по содержанию гидрохлоридов методом алкалиметрии с потенциометрической фиксацией точки эквивалентности приведены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты количественного определения целевых осадков по содержанию гидрохлоридов методом алкалиметрии

Table 4. Results of quantitative determination of target sediments by the content of hydrochlorides by alkalimetry

Объекты анализа	a, г	V, мл	K	T, мг/мл	P	X, %
Осадок I	0,2010	13,06	1,00	15,36	100	99,8±3,7
Осадок II	0,1998	8,82	1,00	22,56	100	99,6±3,8
Осадок III	0,2012	7,92	1,00	25,27	100	99,5±4,0

Полученные результаты свидетельствуют об удовлетворительном качестве осадков, как фармацевтических субстанций, по показателю «Количественное определение» [12]: одинаково высокие значения средних результатов и отклонения от средних результатов не более ±5%.

Результаты оценки фармацевтико-технологических свойств фармацевтической субстанции

Результаты определения фармацевтико-технологических свойств полученной субстанции приведены в таблице 5.

Таблица 5. Фармацевтико-технологические свойства фармацевтической субстанции

Table 5. Pharmaceutical and technological properties of a pharmaceutical substance

Фармацевтико-технологические показатели субстанции	Значения
Органолептические свойства	Однородный белый порошок
Сыпучесть 100 г субстанции, сек	20,5±1,4
Угол естественного откоса субстанции, градус	38,0±2,5
Прессуемость субстанции:	
– коэффициент прессуемости, г/мм	0,06±0,003
– прочность таблеток на раздавливание, *H*	25±2
Насыпная плотность субстанции, г/см^3	1,80±0,12
Давление выталкивания таблеток из матрицы, МПа	25,8±2,5

Полученные результаты свидетельствуют о неудовлетворительных фармацевтико-технологических показателях субстанции, что дополняется её гигроскопичностью и слёживаемостью, малой прочностью таблеток на раздавливание. Представленные данные обусловили необходимость подбора вспомогательных веществ, способных оптимизировать показатели субстанции.

Результаты оптимизации состава и технологии таблеток с оценкой фармацевтико-технологических свойств

На наш взгляд, использование в производстве таблеток «Ацидин-пепсин» повидона-К25, предназначенного для влажной грануляции [18], неприемлемо. Кроме того, для улучшения распадаемости таблеток в среде желудочно-кишечного тракта нами осуществлен подбор оптимального разрыхлителя (таблица 6).

Таблица 6. Влияние природы разрыхлителя на распадаемость изготовленных таблеток
Table 6. Influence of the nature of the disinter grant on the disintegration of the manufactured tablets

Разрыхлители	Норма [14]	Распадаемость в воде, мин
Повидон-*К25*	В течение 15 мин	0,08±0,004
Коповидон (повидон винилацетат)		1,15±0,06
Коллидон*CL*		12±0,60
Натрия альгинат		30±1,50
Желатин		27±1,35
Крахмальный клейстер		18±0,88

Полученные данные свидетельствуют об обеспечении удовлетворительной распадаемости таблеток при введении в них в качестве разрыхлителей повидона-*К25*, коповидона, коллидона *CL*. Однако применение первых двух веществ, в отличие от коллидона *CL*, обусловливает очень быструю распадаемость таблеток (в течение времени, недостаточного для их поступления в желудочно-кишечный тракт) и расплываемость таблеток на воздухе, поэтому в качестве оптимального разрыхлителя выбран коллидон *CL*.

Мы остановились на концентрации коллидона *CL* 5% при норме 2 – 5% [18], поскольку именно в этой концентрации коллидон *CL* обеспечил оптимальную распадаемость таблеток (12±0,60 мин) и удовлетворительную прочность таблеток на раздавливание (71±3,5 *Н*).

При предельно допустимой концентрации другого вспомогательного (скользящего) вещества аэросила 10% [12] скольжение таблетируемой массы становится оптимальным: достигается минимальное давление выталкивания таблеток из матрицы – 12,0±1,2 МПа.

Для увлажнения гранулята, приготовленного из субстанции, способной с водой образовывать клейкую, оплывающую, плохо гранулируемую массу, обычно используют спирт этиловый 96% [18].

Технология получения предложенных на основе бетаинов гидрохлоридов таблеток подробно описана и защищена патентом РФ на изобретение [11]. Сравнительный состав импортируемых в Россию таблеток «Ацидин-пепсин» и разработанных нами отличается по содержанию как действующих (79,6 и 83,4% соответственно), так и вспомогательных (20,4 и 16,6% соответственно) веществ (табл. 7).

Таблица 7. Состав известных и разработанных таблеток на основе бетаинов гидрохлоридов

Table7. Composition of known and developed tablets based on betaine hydrochlorides

Компоненты	Известные таблетки		Предложенные таблетки	
	мг	% к массе таблетки	мг	% к массе таблетки
Действующие вещества:				
Бетаины гидрохлориды	200	79,37	200,0	66,67
Пепсин	0,5	0,20	50,0	16,67
Вспомогательные вещества:				
Повидон-К25	12	4,76		
Аэросил	5,2	2,06	29,9	10,0
Коллидон *CL*			15,0	5,0
Кальция стеарата	2,5	0,99	3,0	1,0
Сорбитол	31,8	12,62		
Спирт этиловый 96%			1,0-1,5 мл	0,33-0,5
Средняя масса таблетки	233-271		285-315	

Фармацевтико-технологические характеристики предлагаемых таблеток приведены в таблице 8.

Таблица 8. Фармацевтико-технологические характеристики предлагаемых таблеток

Table 8. Pharmaceutical and technological characteristics of the proposed tablets

Показатели	Значения
Для гранулята:	
Сыпучесть порошка, 100 г/сек	11,5±1,1
Угол естественного откоса, градус	28,0±2,7
Насыпная плотность, г/см^3	0,95±0,10
Прессуемость таблеток:	
– коэффициент прессуемости, г/мм	0,10±0,01
– прочность на раздавливание, *H*	71±7
Давление выталкивания таблеток из матрицы, МПа	11,1±1,1
Для таблеток:	
Средняя масса одной таблетки, мг	296,4-303,6
Отклонение массы таблетки от средней массы, %	≤ ±1,2
Истираемость, %	±0,7
Распадаемость в воде, мин	12
Растворение в 0,01 М растворе хлористоводородной кислоты (по содержанию бетаинов гидрохлоридов методом алкалиметрии), %	99,8
Количественное содержание бетаинов гидрохлоридов (метод алкалиметрии), мг	199,6
Количественное содержание пепсина (биохимический метод), мг	47,5
Количественное содержание вспомогательных веществ (метод гравиметрии): аэросила, % кальция стеарата, %	 9,9 1,0
Срок годности при температуре хранения 10°С, лет	2

Полученные данные полностью удовлетворяют фармакопейным требованиям, предъявляемым к таблеткам без оболочек [12].

Результаты биологических испытаний разработанных таблеток

Результаты испытания острой токсичности таблеток

За время наблюдения (14 дней) за состоянием животных их гибели не отмечено. При вскрытии животных изменений со стороны печени, почек, селезенки не обнаружено. Результаты изучения острой токсичности предложенных таблеток приведены в таблице 9.

Таблица 9. Результаты изучения острой токсичности разработанных таблеток

Table 9. Results of the study of the acute toxicity of the developed tablets

Дозы, мг/кг	100	250	500	1000	5000
Выжило	6	6	6	6	6
Погибло	0	0	0	0	0
*z**	0	0	0	0	
*d***	150	250	500	4000	
zd	0	0	0	0	

**z* среднее арифметическое из числа животных, у которых наблюдалась учитываемая реакция под влиянием каждых двух смежных доз;

***d* интервал между каждыми двумя смежными дозами.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что даже максимально введенная доза (5000 мг/кг) не вызвала токсичности, поэтому рассчитать LD_{50} не представилось возможным, очевидно, $LD_{50} > 5000$ мг/кг. Согласно классификации токсических веществ [19], испытуемые таблетки отнесены к группе практически нетоксичных веществ.

Результаты испытания гиперацидной и протеолитической активности разработанных таблеток

Полученные результаты приведены в таблице 10.

Таблица 10. Результаты изучения гиперацидной и протеолитической активности таблеток у крыс

Table 10. Results of studying the hyperacid and proteolytic activity of tablets in rats

Показатели	Группы животных		
	№ 1 (контроль)	№ 2	№ 3
1. Концентрация соляной кислоты в желудке, мМ:			
– свободной	10,0±0	10,0±0	10,0±0
– общей	31,0±2,2	65,0±3,9 P_1<0,001	60,0±4,2 P_1<0,001 P_2>0,05
– связанной с белками	21,0±1,5	55,0±3,9 P_1<0,001	50,0±3,5 P_1<0,001 P_2>0,05
2. Общая кислотность, мМ	38,0±2,7	76,0±5,3 P_1<0,001	72,0±5,0 P_1<0,001 P_2>0,05
3. Концентрация белков, г/л	75,1±3,4	57,5±3,2 P_1<0,01	61,5±2,9 P_1<0,05 P_2>0,05

*P_1 – достоверность различий по отношению к группе животных № 1;

**P_2 - достоверность различий по отношению к группе животных № 2.

Согласно полученным данным, оба препарата (разработанный и сравнения) в сопоставлении с контролем не вызывают изменения концентрации свободной соляной кислоты в желудке крыс, но достоверно повышают содержание общей соляной кислоты, соляной кислоты, связанной с белками, общую кислотность, снижают концентрацию белков. Достоверных различий между обоими препаратами, как по гиперацидной, так и по протеолитической активности не установлено (P_2>0,05). Научная новизна работы защищена патентом на изобретение РФ [11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами разработан способ получения субстанции и таблеток на основе азотсодержащих бетаинов гидрохлоридов с добавлением пепсина, предназначенных для использования в качестве пищеварительных, ферментных лекарственных средств. Впервые использована в качестве фармацевтического сырья послеспиртовая кукурузная барда, более богатая аминокислотами (29%), более масштабная (10 млн. $м^3$ в год в России), более доступная (практически не утилизируемая), чем традиционное сырье – мелассная барда. Из 14-ти содержащихся в кукурузной барде α-аминокислот полусинтезом получено 12 их бетаинов гидрохлоридов (Gly, Glu, Arg, Ala, Asp, Tyr, His, Ser, Val, Leu, Lys, Thr) с общим выходом 5,70% к жидкой фазе, в отличие от импортного препарата «Ацидин-пепсин», содержащего только 1 бетаин гидрохлорид, выделенный из мелассы с выходом 1,70%. Увеличение технологического выхода бетаинов гидрохлоридов обусловлено оптимизацией технологического процесса. Оптимизированы фармацевтико-технологические свойства гранулята и таблеток путем коррекции технологии таблеток и состава вспомогательных веществ, следствием чего явилось продление срока годности таблеток при температуре хранения 10°С на 0,5 года. Изготовленные из нового сырьевого источника и по модифицированной технологии таблетки на основе бетаинов гидрохлоридов практически нетоксичны, по гиперацидному и протеолитическому действию не уступают зарубежному аналогу – таблеткам «Ацидин-пепсин».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:
The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Винаров А.Ю., Ковальский Ю.В., Заикина А.И. (2004). Промышленная биотехнология переработки отходов спиртовых заводов. *Экология окружающей среды стран СНГ*, *2*, 84–86.
2. Кайшев А.Ш., Кайшева Н.Ш. (2013). *Научные основы фармацевтического использования сырьевых ресурсов спиртового производства*. Волгоград: ВГМУ.

3. Кайшев А.Ш., Кайшева Н.Ш., Челомбитько В.А., Василенко Ю.К., Смоленская Г.В. (2012). Экологические аспекты переработки послеспиртовой зерновой барды. *Экология и промышленность России, 1,* 23–25.
4. Кайшев А.Ш. Дисс. … канд. фармац. наук. Пятигорск: ПГФА, 2011.
5. Кайшев А.Ш., Кайшева Н.Ш., Василенко Ю.К., Маршалкин М.Ф. (2012). Разработка биокомпозиций антиоксидантного и гастропротекторного действия на основе спиртовых отходов. *Известия высших учебных заведений. Пищевая технология, 5–6*(329–330), 52–55.
6. Кайшев А.Ш., Кайшева Н.Ш. (2014). Биологически активные вещества отходов спиртового производства. *Фармация и фармакология, 4(5),* 3–22.
7. Пат. 2404766 РФ, 2010.
8. Пат. 2662064 РФ, 2016.
9. Кайшев А.Ш., Кайшева Н.Ш., Челомбитько В.А., Василенко Ю.К. (2011). Послеспиртовая зерновая барда – перспективный источник биологически активных веществ. *Производство спирта и ликероводочных изделий, 2*, 30–33.
10. Кайшев А.Ш., Айрапетова А.Ю., Ушакова Л.С., Туховская Н.А., Кайшева Н.Ш. (2011). Изучение биологически активных веществ, содержащихся в отходах спиртового производства. *Фармация*, *7*, 7–10.
11. Пат. 2736186 РФ, 2020.
12. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIV издание, 2018.
13. Якубке Х.-Д., Ешкайт Х. (1985). *Аминокислоты. Пептиды. Белки*. М.: Мир.
14. Морриссон Р., Бойд Р. (1974). *Органическая химия*. М.: Мир.
15. Справочник химика 21. Химия и химическая технология. http://www.chem21.info/info/149796 (дата обращения 09.09.2021).).
16. Лазурьевский Г.В., Терентьева И.В., Шамшурин А.А. (1966). *Практические работы по химии природных соединений*. М.: ВШ.
17. Производство глутаминовой кислоты (усилителя вкуса Е-621) и бетаина (ацидина) путем утилизации мелассной послеспиртовой барды. http://www.sergey-osetrov.narod.ru/Documents/Glutamate/Production_glutamate_from_melasses_stillage.htm (дата обращения 09.09.2021).
18. Егошина Ю.А., Поцелуева Л.А. (2009). Современные вспомогательные вещества в таблеточном производстве. *Успехи современного естествознания*, *10*, 30–33.
19. Сидоров К.К. (1970). *Методы определения острой токсичности и опасности химических веществ (токсикометрия).* М.: Медицина.

References:

1. Vinarov, A.Yu.,Kovalsky, Yu.V. & Zaikina, A.I. (2004). Industrial biotechnology of distillery waste processing. *Ecology of the environment of the CIS countries*, 2, 84–86. (in Russ.).
2. Kaishev, A.Sh. & Kaisheva N.Sh. (2013). *Scientific basis for the pharmaceutical use of raw materials for alcohol production*. Volgograd: VSMU (in Russ.).
3. Kaishev, A.Sh.,Kaisheva, N.Sh., Chelombitko, V.A., Vasilenko, Yu.K., Smolenskaya & G.V. (2012). Environmental aspects of post-alcohol grain stillage processing. *Ecology and Industry of Russia, 1*, 23–25. (in Russ.).
4. Kaishev, A.Sh. (2011). *Study of biologically active substances of alcohol production waste* (Ph.D. dissertation). Pyatigorsk: PGFA (in Russ.).
5. Kaishev, A.Sh., Kaisheva, N.Sh., Vasilenko, Yu.K. & Marshalkin, M.F. (2012). Development of antioxidant and gastroprotective biocompositions based on alcohol waste. *Proceedings of higher educational institutions. Food Technology, 5-6*(329–330), 52–55. (in Russ.).
6. Kaishev, A.Sh. & Kaisheva, N.Sh. (2014). Biologically active substances of alcohol production waste. *Pharmacy and Pharmacology, 4(5),* 3–22. (in Russ.).
7. Pat.2404766, Russian Federation, 2010.
8. Pat.2662064, Russian Federation, 2016.

9. Kaishev, A.Sh., Kaisheva, N.Sh., Chelombitko, V.A. & Vasilenko, Yu.K. (2011). Post-alcohol grains is a promising source of biologically active substances. *Production of alcohol and alcoholic beverages, 2*, 30–33. (in Russ.).
10. Kaishev, A.Sh., Airapetova, A.Yu., Ushakova, L.S., Tukhovskaya, N.A. & Kaisheva, N.Sh. (2011). Study of biologically active substances contained in the wastes of alcohol production. *Pharmacy*, *7*, 7–10. (in Russ.).
11. Pat. 2736186, Russian Federation, 2020.
12. State Pharmacopoeia of the Russian Federation. XIV edition, 2018. (in Russ.).
13. Jakubke, H.-D. & Eshkite, H. (1985). *Amino acids. Peptides. Proteins*. M.: Mir (in Russ.).
14. Morrison, R., & Boyd, R. (1974). *Organic chemistry*. N.Y.: Allyn and Bacon.
15. Chemist's Handbook 21. Chemistry and Chemical Technology. http://www.chem21.info/info/149796 (accessed 09.09.2021). (in Russ.)
16. Lazurevsky, G.V., Terentyeva, I.V., & Shamshurin A.A. (1966). *Practical work on the chemistry of natural compounds*. M.: HSch. (in Russ.).
17. Production of glutamic acid (flavor enhancer E-621) and betaine (acidin) by recycling molasses distillery grains. http://www.sergey-osetrov.narod.ru/Documents/Glutamate/Production_glutamate_from_melasses_stillage.htm (accessed 09.09.2021). (in Russ.).
18. Egoshina, Yu.A. & Potselueva, L.A. (2009). Modern excipients in tablet production. *Successes of modern natural science*, 10, 30–33. (in Russ.).
19. Sidorov, K.K. (1970). *Methods for determining the acute toxicity and hazard of chemicals (toxicometry)*. M.: Medicine (in Russ.).

Утилизация и биодеградация отходов

УДК 541.183.6:661.185.1 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20007

Утилизация отходов производства капролактама для получения поверхностно-активных веществ

Р. Р. Махкамов[1]✉, А. Э. Курбанбаева[1], Ф. Р. Саидкулов[1], М. Л. Нурманова[1], Ш. К. Самандаров[1], Х. Р. Саидахмедова[1], Д. А. Холмуминова[1]

[1]Институт общей и неорганической химии Академии Наук Республики Узбекистан, Ташкент, Узбекистан, e-mail: ravshanmak@gmail.com

Поступила в редакцию: 15.09.2021 г.; после доработки: 12.10.2021 г.; принята в печать: 15.10.2021 г.

Аннотация – Получены новые ПАВ на основе утилизации отходов производства капролактама. Для получения ПАВ кубовые остатки бензойной кислоты сульфировали концентрированной серной кислотой в присутствии катализатора $Al_2(SO_4)_3$ и продукт реакции этерефицировали высшими одноатомными спиртами. Изучены поверхностная активность и пенообразующая способность полученных новых ПАВ в водных растворах. Показано, что с ростом длины алифатического углеводородного радикала поверхностная активность ПАВ производных бензойной кислоты увеличивается. Установлено, что имеет место хорошая корреляция между пенообразующей способностью и поверхностной активностью изученных ПАВ. Показано, что устойчивость пен в значительной степени определяется взаимодействием молекул ПАВ и добавок в монослое.

Ключевые слова: утилизация отходов, получение ПАВ, поверхностная активность, пенообразующая способность.

Utilization and biodegradation of wastes

UDC 541.183.6:661.185.1 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20007

Disposal of caprolactam production waste for synthesis of surface-active substances

Ravshan R. Makhkamov[1]✉, Arzigul E. Kurbanbaeva[1], Faizullo R. Saidkulov[1], Makhira L. Nurmanova[1], Shukhrat K. Samandarov[1], Khosiyat R. Saidakhmedova[1], and Dilorom A. Kholmuminova[1]

[1]Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan, e-mail: ravshanmak@gmail.com

Received: September 15, 2021; Revised: October 12, 2021; Accepted: October 15, 2021

Abstract – New surfactants were obtained based on the utilization of caprolactam production waste. To obtain surfactants, the cubic residues of benzoic acid were sulfonated with concentrated sulfuric acid in the presence of an $Al_2(SO_4)_3$ catalyst and the reaction product was etherified with

higher monatomic alcohols. The surface activity and foaming ability of the obtained new surfactants in aqueous solutions were studied. It has been shown that with an increase in the length of the aliphatic hydrocarbon radical, the surface activity of surfactants of benzoic acid derivatives increases. It has been established that there is a good correlation between the foaming ability and the surface activity of the studied surfactants. It has been shown that the stability of foams is significantly determined by the interaction of surfactant molecules and additives in the monolayer.

Keywords: Waste disposal, surfactant production, surface activity, foam-forming ability.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что одним из доступных и дешевых сырьевых баз для получения новых поверхностно-активных веществ (ПАВ) являются отходы химической промышленности. Использование отходов производств в качестве сырья для синтеза ПАВ решает экологическую проблему и обеспечивает дешевизну получаемых препаратов. В этом плане важной проблемой является утилизация и использование отходов производства капролактама – кубовых остатков бензойной кислоты, которые накапливаются в большом количестве на химических предприятиях. Имеющаяся сырьевая база вызвала интерес к синтезу поверхностно-активных производных бензойной кислоты и исследованию коллоидно-химических свойств полученных ПАВ. Известно, что свойства ПАВ обусловлены ассиметричной (дифильной) структурой их молекул, содержащих наряду с одной или несколькими полярными группами неполярные углеводородные радикалы разной величины и строения [1–3]. Решающее значение в поверхностно-активных свойствах таких веществ имеет баланс между полярной группой и углеводородным радикалом [4–6]. В этом плане производные бензойной кислоты с ассиметричной (дифильной) структурой молекул представляют большой интерес как для коллоидной химии, так и для регулирования технологических параметров дисперсных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Показатели преломления водных растворов ПАВ. Для определения показателя преломления водных растворов полученных новых ПАВ использовали рефрактометр марки Easy Plus Mettler Toledo. Показателя преломления водных растворов измеряли при температуре 20ºС.

Плотность образцов ПАВ. Для определения плотности полученных новых ПАВ использовали плотномер марки Easy Plus Mettler Toledo. Плотность полученных ПАВ измеряли при температуре 20ºС.

Определение поверхностного натяжения. Определение поверхностного натяжения растворов ПАВ производили полустатистическим методом по максимальному давлению газового пузырька на приборе Ребиндера.

Для измерений использовали свежеприготовленные растворы ПАВ. Растворы готовили на дегазированной (путем кипячения) дистиллированной воде. В качестве эталонных жидкостей использовали дистиллированную воду, перегнанную с перманганатом калия, метанол и бензол, по которым была определена константа прибора $K=\Delta\sigma_0/\Delta h_0$. При расчете поверхностного натяжения исследуемых растворов ПАВ было использовано усредненное

значение К и расчет σ_1 проводился по формуле: $\Delta\sigma_1=K\Delta h_1$. Время образования одного пузырька составляло 120 – 180 с. Специально проведенные исследованные показали, что этого времени достаточно для установления адсорбционного равновесия на границе раздела фаз раствор ПАВ – воздух. В целях получения статистически достоверных результатов каждое измерение повторяли не менее 5 раз. Погрешность измерений (а) при коэффициенте надежности 0,96 не превышала ±0,2 мН/м.

Пенообразующая способность. Пенообразующую способность определяли при температуре 293К, при этом встряхивали 100 мл свежеприготовленного раствора ПАВ с определенной концентрацией в градурированной емкости в течение 60 с. Затем была измерена высота столба пены в первоначальный момент времени и устойчивость пены. Коэффициент пеноустойчивости определяли отношением объема пены через 300 с ее существования к начальному объему пены: $У=V_5/V_0$.

Гидрофильно-липофильный баланс. Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) для полученных ПАВ подсчитывали по групповым числам по уравнению:

$$ГЛБ = ГЛБ_{гф} – nГЛБ_{CH_2}+7,$$

где $ГЛБ_{гф}$ – ГЛБ гидрофильных групп, $ГЛБ_{CH_2}$ – ГЛБ для группы $–CH_2–$.

При очистке исходных реагентов и продуктов реакции использовали методы вакуумной и ректификационной перегонки, перекристаллизации и переосаждения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами получены новые ПАВ в ряду производных бензойной кислоты с различным числом атомов углерода в алкильной цепи и различной природой гидрофильных функциональных групп. Полученные ПАВ на основе бензойной кислоты благодаря содержанию в молекуле сложноэфирной группы, могут терять свою активность в водоемах в результате гидролиза после использования, что в настоящее время важно с экологической точки зрения.

Для получения поверхностно-активных производных бензойной кислоты, кубовые остатки бензойной кислоты сульфируют концентрированной серной кислотой при нагревании до 80ºС. Для ускорения процесса сульфирования используют катализатор $Al_2(SO_4)_3$. Синтезированную таким образом м-сульфобензойную кислоту (СБК) этерифицируют высшими одноатомными спиртами ($C_4H_9OH – C_{10}H_{21}OH$) в присутствии в качестве катализатора концентрированной серной кислоты H_2SO_4 и получают эфиры СБК:

$$C_6H_5(COOH)+ H_2SO_4 \xrightarrow{Al_2(SO_4)_3} C_6H_4(COOH)SO_3H \xrightarrow{ROH} C_6H_4(COOH)SO_2OR,$$

где $R= C_4H_9, C_7H_{15}, C_{10}H_{21}$

Этерификацию СБК со спиртами изучали в присутствии катализаторов, таких как концентрированная серная кислота (H_2SO_4), лаурилсульфата натрия, р-толуолсульфохлорида или сульфокислоты. При этом установлено что наибольший выход сложных эфиров наблюдается в присутствии каталитического количества концентрированной серной кислоты (H_2SO_4) и

лаурилсульфата натрия. Высокую эффективность лаурилсульфата натрия в качестве катализатора этерификации можно объяснить основываясь на положениях эмульсионной полимеризации [1]. По-видимому, вода, по мере того, как она выделяется в процессе реакции, проникает внутрь мицелл, образованных из молекул лаурилсульфата, и изолируется из системы. В результате этого подавляется процесс гидролиза и равновесие сдвигается в сторону этерификации.

Физико-химические свойства полученных поверхностно-активных производных бензойной кислоты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства полученных поверхностно-активных производных бензойной кислоты

Table 1. Physic and chemical properties of obtained benzoic acid derivative surfactants

№	Усл. обоз.	Наименование ПАВ	Формула ПАВ	n_D^{20}	d_4^{20}	ГЛБ
1	Р-1	Бутиловый эфир СБК	$C_6H_4(COOH)SO_2OC_4H_9$	1,5483	1,27	14,2
2	Р-2	Гептиловый эфир СБК	$C_6H_4(COOH)SO_2OC_7H_{15}$	1,5576	1,29	13,8
3	Р-3	Дециловыйэфир СБК	$C_6H_4(COOH)SO_2OC_{10}H_{21}$	1,5633	1,33	13,4

Среди многочисленных поверхностно-активных производных органических кислот, широко используемых на практике, мало изученными являются ПАВ на основе бензойной кислоты. В этой связи в работе проведено изучение коллоидно-химических свойств, влияния концентрации и температуры на поверхностно-активные и адсорбционные способности производных бензойной кислоты.

В таблице 2 приведены результаты исследования поверхностного натяжения водных растворов изученных производных бензойной кислоты.

Таблица 2. Результаты исследования поверхностного натяжения водных растворов изученных ПАВ

Table 2. The results of investigation of surface tension of surfactant water solutions

ПАВ	Т, К	σ(мН/м) при концентрации раствора ПАВ ($C\cdot10^2$), моль/л								
		0,02	0,04	0,08	0,16	0,31	0,62	1,25	2,5	5
Р-1	293	72,7	71,8	69,4	65,2	54,9	47,7	40,9	36,2	35,4
	303	71,9	70,6	68,4	63,5	53,2	46,5	41,3	36,9	34,8
	313	71,1	69,5	67,7	59,9	52,4	45,2	39,6	35,5	33,2
	323	70,2	68,2	64,9	58,4	51,2	44,6	38,4	34,8	32,2
	333	68,9	66,9	62,7	56,2	50,3	43,1	36,6	34,2	31,5
Р-2	293	72,6	71,6	68,7	63,8	53,9	46,8	40,4	35,8	34,3
	303	71,9	70,6	67,5	62,3	52,5	45,5	39,4	35,1	33,8
	313	70,9	69,6	66,3	58,5	51,5	44,6	37,5	34,4	32,8
	323	69,8	67,6	62,2	57,0	50,3	43,8	36,4	34,3	31,5
	333	68,5	66,8	61,8	53,0	49,9	42,4	35,6	33,7	31,2
Р-3	293	69,7	67,9	63,7	57,8	53,9	41,6	34,6	31,5	30,1
	303	68,5	65,5	62,2	57,1	48,9	40,6	32,7	30,5	29,2
	313	67,9	64,7	59,9	54,4	45,7	39,8	32,5	28,9	28,7
	323	67,2	62,9	58,4	52,9	44,3	38,5	30,8	27,4	27,0
	333	61,9	60,9	57,1	50,9	43,7	38,1	30,3	27,2	26,9

Анализ экспериментальных данных показывает, что по поверхностной активности изученные соединения располагаются в ряду: Р-3>Р-2>Р-1. Видно, что с ростом длины алифатического углеводородного радикала поверхностная активность производных бензойной кислоты увеличивается, что согласуется с правилами Дюкло-Траубе. Анализ найденных изотерм поверхностного натяжения водных растворов производных бензойной кислоты позволил рассчитать термодинамические параметры адсорбции на границе раздела фаз жидкость – газ. Рассчитанные термодинамические параметры адсорбции представлены в таблице 3. Как видно из таблицы, константа адсорбции и поверхностная активность действительно увеличиваются в ряду Р-1<Р-2<Р-3. Из полученных результатов также видно, что удлинение углеводородной цепи в составе молекул, увеличивает адсорбционную способность и поверхностную активность изученных ПАВ производных бензойной кислоты.

Таблица 3. Термодинамические параметры адсорбции поверхностно-активных производных бензойной кислоты

Table 3. Thermodynamic parameters of adsorption of benzoic acid surface active derivatives

ПАВ	Т, К	$A \cdot 10^6$, моль/м^2	$K \cdot 10^{-3}$, л/моль	$S_0 \cdot 10^{-20}$, м/молек	$-\Delta G$, КДж/моль	ΔH, КДж/моль	ΔS, Дж/моль·К
Р-1	293	3,0	10,30	55,4	19,8	1,13	71,4
	303	2,9	9,75	57,9	20,5		
	313	2,8	9,02	59,5	21,0		
	323	2,7	8,78	62,2	21,7		
	333	2,6	8,55	65,1	22,4		
Р-2	293	2,9	9,98	56,9	19,8	2,19	75,1
	303	2,9	10,40	57,1	20,6		
	313	2,8	10,20	59,5	21,3		
	323	2,7	9,96	62,4	22,1		
	333	2,5	9,70	65,6	22,8		
Р-3	293	2,93	12,3	56,7	20,3	6,65	91,9
	303	2,85	12,8	58,3	21,2		
	313	2,76	13,4	60,2	22,1		
	323	2,72	17,3	61,0	23,5		
	333	2,53	17,7	65,6	24,5		

Анализ найденных термодинамических параметров адсорбции поверхностно-активных производных бензойной кислоты на границе раздела фаз жидкость-газ (табл. 3) показывает, что процесс адсорбции идет с поглощением тепла и низкими значениями энтальпии. Значения энтальпии и энтропии адсорбции увеличиваются с ростом длины углеводородного радикала изученных соединений.

Поверхностно-активные вещества представляют большой интерес, как стабилизаторы, солюбилизаторы и регуляторы свойств соответствующих дисперсных систем. При этом эффективность ПАВ во многих случаях зависит от структуры и состава их молекул. В этой связи исследование стабилизирующих свойств новых ПАВ полученных из кубовых остатков бензойной кислоты имеет большое научное и практическое значение.

Исследованы стабилизирующие способности новых ПАВ производных бензойной кислоты дисперсий пен. Важно было также количественно оценить влияния ряда факторов, таких как температура системы, концентрация ПАВ, присутствие минеральных солей или органических веществ на пенообразующие способности новых ПАВ.

Результаты исследований показали, что с ростом длины углеводородного радикала и концентрации раствора ПАВ (табл. 4) пенообразующая способность их увеличивается. Следует отметить, что имеет место хорошая корреляция между пенообразующей способностью и поверхностной активностью изученных производных бензойной кислоты. Характерно, что пенообразующая способность увеличивается с ростом длины углеводородного радикала, и при этом объем пены увеличивается приблизительно на 8 – 10 процентов при увеличении углеводородной цепи на одну метиленовую группу.

Таблица 4. Пенообразующие способности и устойчивости пен в водных растворах ПАВ

Table 4. Foaming ability and stability of foams in surfactant water solutions

ПАВ	Т, К	Пенообразующая способность (V)/ устойчивость пен (У) при концентрации ПАВ, г/л.					
		0,1	0,5	0,62	1,25	2,5	5,0
Р-1	293 313 333	175/82 189/79 201/43	211/84 233/80 245/47	220/87 246/80 260/49	266/88 287/81 304/50	283/89 321/82 331/51	331/89 348/82 351/52
Р-2	293 313 333	180/85 194/82 206/46	217/88 239/84 251/51	226/92 252/84 266/53	272/92 294/85 311/54	291/93 330/87 341/56	340/93 356/88 360/56
Р-3	293 313 333	184/87 198/84 210/48	221/90 243/86 255/53	230/94 256/86 270/55	276/94 298/87 315/56	295/95 334/89 345/58	344/95 360/90 364/58

Как видно из таблицы 4, препарат Р-3 обладает самой высокой пенообразующей способностью. При низких температурах (293 – 313К) устойчивость пен очень высокая и составляет 0,85 – 0,95. По-видимому, это обусловлено образованием на границе раздела раствор-воздух высоковязкой структурированной пленки из молекул ПАВ. С ростом температуры (табл. 4), пенообразующая способность резко увеличивается. Можно полагать, что это связано с изменением кинетических параметров адсорбции молекул, и соответственно, параметров диэлектрического слоя на межфазной границе раздела фаз. Однако следует отметить, что увеличение объема образуемой пены сопровождается уменьшением ее устойчивости. Вероятно, это связано с ростом дренажа жидкости из пенных пленок, и соответственно, увеличением скорости разрушения пены. Анализ данных, представленных в таблице 4 свидетельствует о том, что при температуре 333К медленно опадающая пена превращается в быстро опадающую.

Исследованы влияние температуры и концентрации добавок в системе на пенообразующую способность водных растворов новых ПАВ. В качестве

добавок использовали хлористый натрий и диметилформамид (ДМФ). В таблице 5 обобщены результаты исследования влияния различных факторов на пенообразующие способности и устойчивости пен в растворах Р-3.

Таблица 5. Влияние различных добавок на пенообразующие способности и устойчивости пен в растворах ПАВ

Table 5. Effect of different additives on foaming ability and stability of foams in surfactant solutions

ПАВ	Т, К	Пенообразующая способность (V) / устойчивость пен (У) при концентрации ПАВ, г/л.					
		0,1	0,5	0,62	1,25	2,5	5,0
Р-3	293 313 333	184/87 198/84 210/48	221/90 243/86 255/53	230/94 256/86 270/55	276/94 298/87 315/56	295/95 334/89 345/58	344/95 360/90 364/58
Р-3+0,01MNaCl	293	170/86	210/88	218/92	258/91	286/93	330/93
Р-3+0,05М NaCl	293	164/84	200/86	210/90	250/88	279/92	325/93
Р-3+0,01МДМФ	293	190/88	228/90	238/93	276/94	304/95	338/95
Р-3+0,05МДМФ	293	194/88	234/91	245/93	280/94	309/95	345/95

Интересно отметить влияние NaCl на пенообразующую способность и устойчивость пены в водных растворах Р-3 (табл. 5). При добавлении хлористого натрия в раствор имеет место рост поверхностной активности Р-3. Однако, при этом наблюдается уменьшение пенообразующей способности и устойчивости пен. По-видимому, это связано с тем, что с ростом ионной силы раствора падает электрокинетический потенциал на поверхности раздела раствор – газ, что в свою очередь, ведет к снижению агрегативной устойчивости пены. Как видно из таблицы 5, противоположные эффекты наблюдаются под действием добавок ДМФ к растворам изученных ПАВ. Несмотря на снижение поверхностной активности исследуемых ПАВ в присутствии ДМФ, пенообразующая способность ПАВ и устойчивость пены увеличивается. Это обусловлено, по-видимому, увеличением вязкости адсорбционного слоя и жидкости в пленке пены (поверхностной вязкости). В результате уменьшается скорость вытекания жидкости из пленок, и соответственно, увеличивается устойчивость пены. При этом агрегативная устойчивость пен в значительной степени определяется взаимодействием молекул ПАВ и добавок в монослое.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены новые ПАВ на основе отходов производства капролактама. Для получения ПАВ кубовые остатки бензойной кислоты сульфированы концентрированной серной кислотой в присутствии катализатора и продукт реакции этерефицирован высшими одноатомными спиртами. Изучены поверхностная активность и пенообразующая способность полученных новых ПАВ в водных растворах. Показано, что с ростом длины алифатического углеводородного радикала поверхностная активность ПАВ

производных бензойной кислоты увеличивается. Установлено, что имеет место хорошая корреляция между пенообразующей способностью и поверхностной активностью изученных ПАВ. Показано, что устойчивость пен существенно определяется взаимодействием молекул ПАВ и добавок в монослое. Установлено, что пенообразующая способность увеличивается с ростом длины гидрофобной части молекул ПАВ. При этом объем пены увеличивается приблизительно на 8 – 10% при увеличении углеводородной цепи на одну метиленовую группу.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ:
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:
The authors declare no conflict of interests.

Список литературы / References:

1. New Products and Applications in Surfactant Technology (1998), edited by David R. Karsa, 245 p.
2. Surfactants in Solution, (1996). Editors A. Chattopadhyay and K.L. Mittal, CRC Press, 440 p.
3. Holmberg, K., Jansson, B., Kronberg, B., & Lindman, B. (2002). *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, 2nd edition., 562 p.
4. Mixed surfactant systems. Surfactant Science series (2004) (Rev. and expanded 2nd ed.), edited by Masahiko Abe, 450 p.
5. Bhadani, J., Hokyun, A., Kafle, T., Ogura, Y., Yoneyama, S., Hashimoto, K., Sakai, H., & Sakai M. Abe. (2020). Synthesis and properties of renewable citronellol based biodegradable anionic surfactant. *Colloid and Polymer Science*, *298*(11):1–8. https://doi.org/10.1007/s00396-020-04735-z
6. Akamatsu, K., Ogura, K., Tsuchiya, K., Sakai, M. Abe, & Sakai, H. (2020). Phase Behavior and Polymerization of the Ternary Polymerizable Cationic Gemini Surfactant/Fatty Alcohol/Water System. *Langmuir*, 36, 4, 986–990. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03829

Утилизация и биодеградация отходов

УДК 661.152.3 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20008

Исследование возможности переработки шлака сжигания ТБО в комплексные минеральные удобрения

С. А. Герайбейли[1], Р. А. Исмайлова[2]✉

[1]Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан
[2]Научно-исследовательский институт «Геотехнологические проблемы нефти, газа и Химия», Баку, Азербайджан, e-mail: ruqiyya.ismailova@mail.ru

Поступила в редакцию 15.09.2021 г.; после доработки 29.11.2021 г.; принята в печать 02.11.2021 г.

Аннотация – Помимо природных глобальных экологических катастроф, промышленных выбросов, в том числе и отходов добычи полезных ископаемых, современное общество обеспокоено процессом накопления твердых бытовых отходов (ТБО), неизбежно сопутствующих жизнедеятельности людей. Для решения этой экологической проблемы ученые направляют свои усилия на изыскание путей использования отходов в качестве вторичного сырья. К числу технологий, способствующих утилизации ТБО, рассматривается их использование в качестве сырья для производства комплексных удобрений. Статья посвящена изучению возможностей использования отходов местной промышленности и природных ресурсов Азербайджана для повышения эффективности агропромышленного сектора страны. В качестве сырья использован шлак завода по переработки ТБО с введением в состав в качестве модификаторов фосфогипса и местного природного минерала доломита. Процесс переработки осуществлен разбавленной серной кислотой, полученной из отходов нефтеперерабатывающего завода. Изучено влияние технологических параметров сернокислотной переработки сырья на характеристики полученного комплексного удобрения. Определен предпочтительный порядок введения реагентов в процесс переработки. Варьированием соотношения компонентов сырья, концентрацией серной кислоты, температурного интервала и времени проведения процесса определены оптимальные условия переработки. Установлено, что оптимальными условиями в рассматриваемых пределах проведения переработки выбранного сырья можно считать использование 10% H_2S0_4, при температуре 40 – 50°C в течении 20 – 25 минут. Показаны роль шлака ТБО и влияние количества введенного доломита в состав сырья на увеличение механической прочности полученного комплексного удобрения.

Ключевые слова: утилизация, переработка, шлак ТБО, фосфогипс, доломит, комплексные удобрения

Utilization and biodegradation of wastes

UDC 661.152.3 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20008

Research of the possibility of processing MSW combustion slag into complex mineral fertilizers

Samira A. Geraybeyli[1] and Rugiya A. Ismayilova[2]✉

[1]Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku, Republic of Azerbaijan
[2]Research Institute of Geotechnological Problems of Oil, Gas and Chemistry,
Baku, Republic of Azerbaijan, e-mail: ruqiyya.ismailova@mail.ru

Received: September 15, 2021; Revised: October 29, 2021; Accepted: November 2, 2021

Abstract – In addition to the global environmental catastrophe due to natural reasons, industrial emissions, including waste from mining, society is concerned about the process of accumulation of solid domestic waste (MSW), which inevitably accompanies the life of people. Researchers are focusing their efforts on finding ways to use waste as secondary raw materials. Among the technologies that contribute to the utilization of solid waste, they consider their use as a raw material for the production of complex fertilizers. The article is devoted to the study of the possibilities of using waste from the local industry and natural resources of Azerbaijan to improve the efficiency of the country's agro-industrial sector. The slag of the MSW processing plant was used as a raw material, with the addition of phosphogypsum and local natural formation of dolomite as modifiers. The refining process was carried out with dilute sulfuric acid obtained from the waste of an oil refinery. The influence of technological parameters of sulfuric acid processing of raw materials on the characteristics of the obtained complex fertilizer has been studied. The preferred order of introduction of reagents into the processing process has been determined. By varying the ratio of the components of raw materials, the concentration of sulfuric acid, the temperature range and the time of the process, the optimal processing conditions were determined. It was found that the optimal conditions within the considered limits of processing the selected raw materials can be considered the use of 10% H_2SO_4, at a temperature of 40 – 50°C for 20 minutes. The role of MSW slag and the effect of amount of dolomite introduced into the composition of raw materials to increase the mechanical strength of the resulting complex fertilizer has been substantiated.

Keywords: utilization, processing, MSW slag, phosphogypsum, dolomite, complex fertilizers.

ВВЕДЕНИЕ

Современное общество обеспокоено экологическими проблемами, связанными с накоплением промышленных и бытовых отходов, приводящими к угрозе здоровью людей загрязнением атмосферы и почвы. Для городского населения особую остроту приобретает прогрессирующее с каждым днем накопление твердых бытовых отходов [1–3].

Существующие современные технологические методы утилизации ТБО сжиганием, к сожалению, не решают проблемы. Даже при раздельном сжигании мусора в атмосферу выделяются вредные загрязнители, а также образуется остаток в виде шлака, масса которого составляет 15 – 25% исходного мусора, который вывозится на обычные свалки [4–6]. В сравнении с транспортными или промышленными отходами воздействие захоронения и сжигания ТБО характеризуются как умеренное. В этой связи предлагаются различные стратегии относительно повторного использования, утилизации и переработки ТБО [7].

На современном этапе для повышения плодородия почв используется большое разнообразие комплексных удобрений, в разработку технологий получения, которых вовлекают ТБО и модифицирующие добавки [8, 9]. Имеются сведения о переработки шлаков, образующихся от сжигания ТБО для

извлечения железа и цветных металлов [10], а также об их использовании для производства строительных материалов, в частности, в качестве эффективной корректирующей добавки к керамзитовым массам [11].

Развитие и урбанизация городов связана с проблемами хранения, утилизации и переработки бытовых и промышленных отходов, приводящих к экологическим опасностям [12]. В сложившейся ситуации немаловажным фактором является изыскание и расширение направлений использования ТБО в качестве вторичного сырья. Разработка новых направлений вторичного использования ТБО позволит решить не только экологические проблемы, уменьшив загрязнения окружающей среды, но и сократить потребность в первичном сырье.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рассматривая возможность замены традиционных способов получения удобрений использованием в качестве сырья ТБО отходов, можно решить вопросы охраны окружающей среды и одновременно улучшить продовольственное обеспечение населения региона. Выбор сырья базируется на анализе его практической ценности с позиции содержания в них достаточного количества питательных элементов, позволяющих подбором состава сырья и технологических приемов обеспечить удобрению качественный и количественный состав необходимый для жизнедеятельности растений.

В задачу наших исследований входило привлечение отходов местной промышленности и природных ресурсов Азербайджана в качестве сырья для переработки в комплексные минеральные удобрения.

В составе смесевого сырья были использованы:

1. Шлак Бакинского завода по переработке ТБО, построенного французской фирмой CNIM, которая является мировым лидером по производству оборудования для утилизации ТБО. Химический состав шлака показан на рисунке 1. По данным лаборатории завода, в представленной для экспериментов партии, содержание тяжелых металлов находится в пределах допустимых уровней загрязнения: Cd – 0,09 мг/кг; Ni – 2,1 мг/кг; Cu – 0,32 мг/кг; Pb – 0,17 мг/кг; Hg – следы.

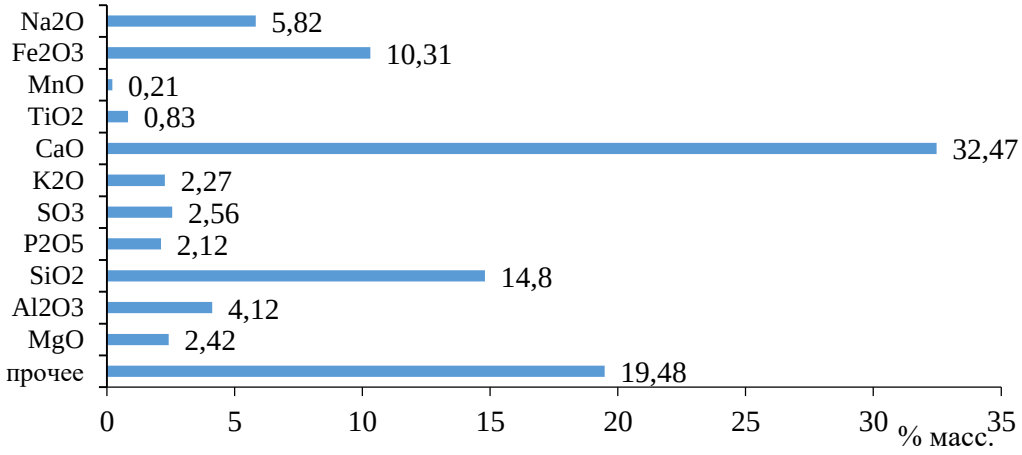


Рис. 1. Химический состав шлака Бакинского завода по переработке ТБО.

Fig. 1. The chemical composition of the slag of the Baku MSW processing plant.

2. Шлам – фосфогипс марки А-2 со шламохранилища производства фосфорных минеральных удобрений, с массовой долей основного вещества ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), в пересчете на сухое вещество не менее 92%, подсушенный при естественных условиях, с содержанием свободной воды 20%, химический состав которого в пересчете на окислы следующий представлен на рисунке 2.

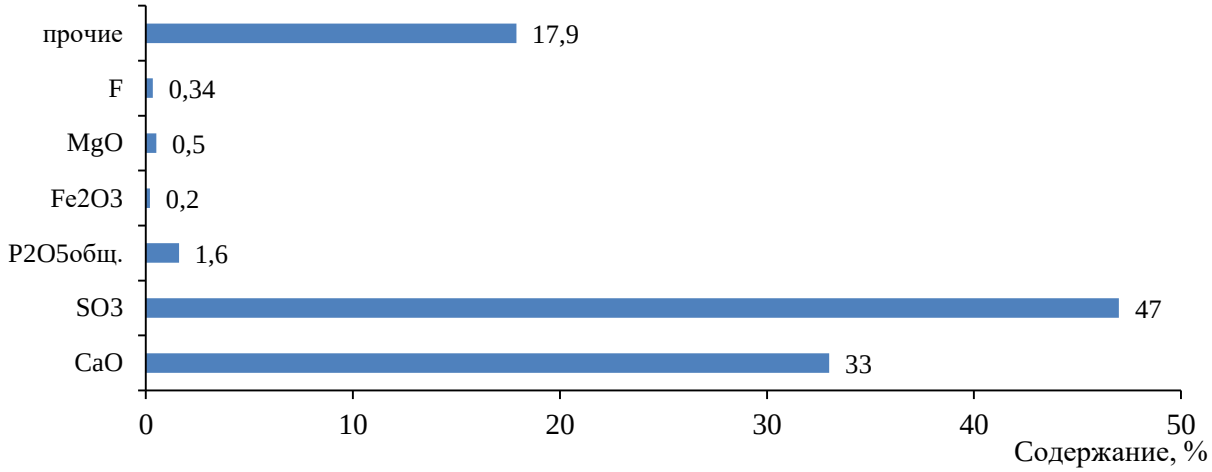


Рис. 2. Химический состав шлама (фосфогипс марки А-2).

Fig. 2. Chemical composition of the sludge (phosphogypsum grade A-2).

3. Природный минерал доломит, входящий в состав горной породы горы Боянатан (Гобустан) Азербайджанской Республики, имеющий следующий химический состав (рис. 3).

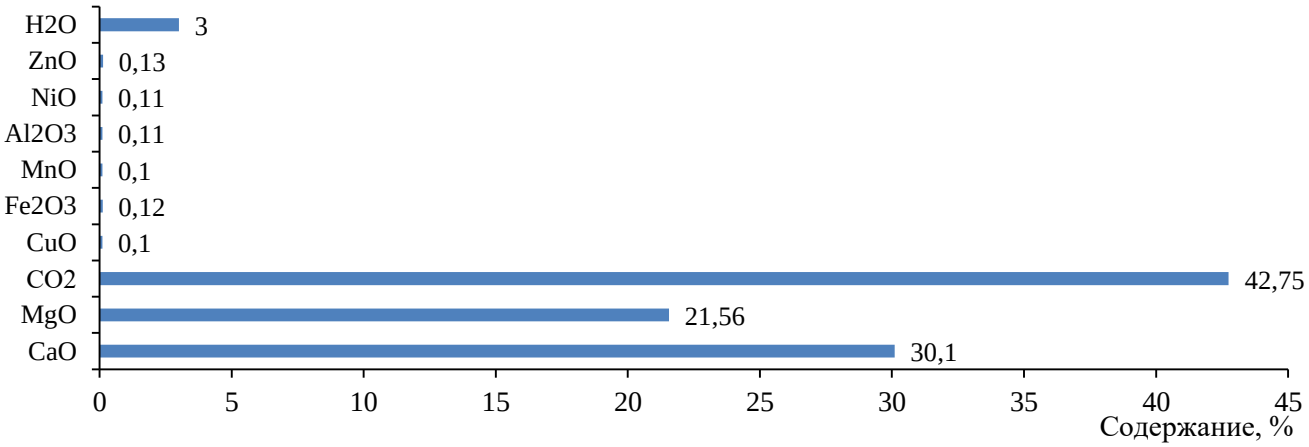


Рис. 3. Химический состав природного минерала доломит.

Fig. 3. The chemical composition of the natural mineral dolomite.

При таком подборе составляющих сырья возникла необходимость использования серной кислоты для разложения доломита с получением дигидрата сульфата кальция и сульфата магния. При переработке такого смесевого сырья была использована отработанная серная кислота нефтеперерабатывающего завода, концентрация которой была доведена до 10 – 20%. Норма серной кислоты рассчитывалась как 100% от стехиометрии.

Для использования в технологическом процессе получения минеральных удобрений предварительно проводили механическую активацию доломита помолом в шаровой планетарной мельнице. После этого удельная поверхность активированного доломита составила 400 $м^2$/кг. Исходный шлак при необходимости дробили и использовали шлак крупностью 5 – 10 мм.

Эксперименты проводили в термостатированном реакторе объемом 500 мл, в который предварительно помещали расчетное количество H_2SO_4. В течение 10 мин при перемешивании добавляли доломит, затем добавляли шлак ТБО и фосфогипс в выбранных соотношениях. По истечении 30 мин реактор помещали в печь и выдерживали в течении 105 – 120°С в течении 60 – 80 мин. Полученную массу гранулировали известным способом [13]. Для определения статической прочности гранул использовали прибор ИПГ-1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В связи с тем, что к рекомендуемым для использования удобрениям, предъявляются определенные требования, предстояло изучить влияние технологических параметров, для выявления взаимосвязи между режимом процесса и характеристиками получаемых удобрений.

Первоначально рассматривался вопрос о порядке смешения реагентов при комнатной температуре с использованием H_2SO_4 концентрацией 10 – 20%. Состав сырья: шлак ТБО – 50 г, фосфогипс – 25 г, доломит – 25 г.

Представленные в таблице 2 результаты показывают, что при одной и той же температуре синтеза (20°С) и при использованных концентрациях H_2SO_4, добавление сырья к H_2SO_4 можно считать более предпочтительным путем смешения реагентов, который приводит к повышению выхода твердой фазы. При этом твердая фаза содержит основное количество кальция и других полезных элементов, входящих в состав компонентов сырья, необходимых для жизнедеятельности растений. Жидкая фаза представлена сульфатом магния, незначительным количеством сульфатов железа и алюминия, а также водой, не участвовавшей в образовании $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Таблица 2. Влияние порядка смешивания реагентов на соотношение твердой и жидкой фаз

Table 2. Influence of the order of mixing reagents on the ratio solid and liquid phase

Порядок смешения реагентов	Условия процесса		Выход продуктов, г	
	Концентрация, H_2S0_4, % масс.	Температура, °С	Жидкая фаза	Твердая фаза
Добавление H_2SO_4 к сырью	10	20	136	215
	15	20	148	112
	20	20	153	67
Добавление сырья к H_2SO_4	10	20	137	213
	15	20	151	109
	20	20	156	64

На втором этапе была поставлена задача выявления направленности процесса по времени в зависимости от влияния таких технологических параметров как температура процесса и концентрация H_2SO_4.

Поскольку в процесс переработки вовлечено смесевое сырье, представленное из шлака сжигания ТБО, фосфогипса и доломита, следует отметить, что исходя из природы компонентов сырья, определяющая роль на направленность процесса будет связана с разложением доломита серной кислотой. В этой связи за показатель, иллюстрирующий направленность процесса, было выбрано суммарное накопление CaO в ходе переработки сырья в зависимости от условий процесса.

Исследование процесса проводили в температурном интервале 20 – 60°C с использованием сырья, содержащего 100 г шлака сжигания ТБО, 25 г фосфогипса и 25 г доломита. Концентрация разбавленной серной равна 10 и 20%. Полученные результаты представлены на рисунке 4 (а, б).

Как видно из рисунка 1 (а, б), характер накопления оксида кальция во времени в зависимости от температуры процесса как для 10, так и для 20% концентрации серной кислоты идентичен и отражает две области. В обеих областях характер накопления CaO во времени близок к прямолинейному с той лишь разницей, что во временной области 5 – 20 мин происходит интенсивное накопление оксида кальция, а в температурном интервале 20 – 30 мин скорость накопления оксида кальция значительно снижается. По истечении 30 мин уже не наблюдается выделения CO_2, что подтверждает завершение процесса разложения доломита.

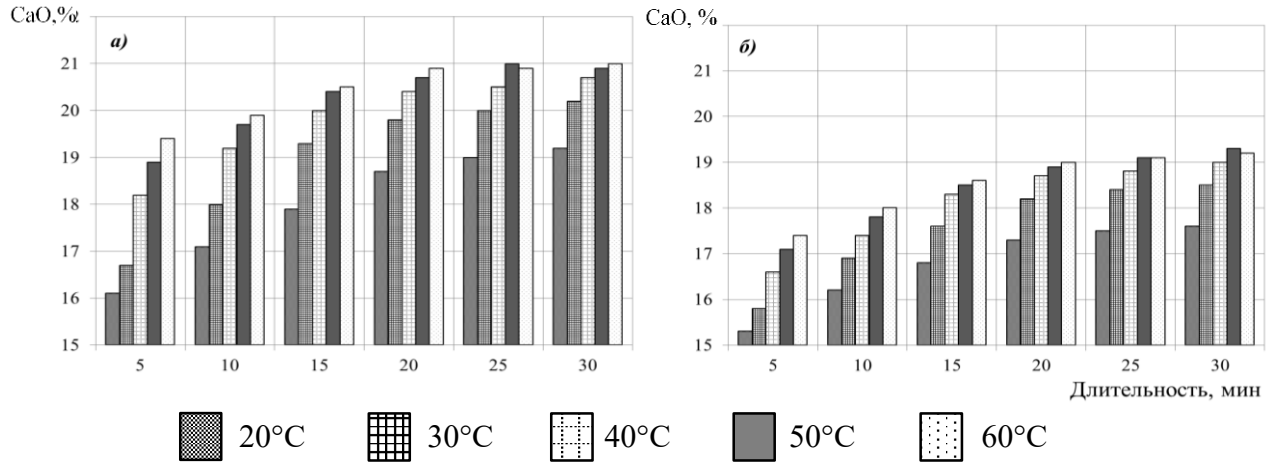


Рис.4. Влияние параметров процесса на накопление CaO: а) 10% H_2SO_4; б) 20% H_2SO_4

Fig.4. Influence of process parameters on the accumulation of CaO: a) 10% H_2SO_4; в) 20% H_2SO_4

Относительно влияния концентрации H_2SO_4 можно отметить наблюдаемое изменение в диаграммах зависимости в сторону уменьшения накопления CaO в твердой фазе для всего температурного интервала, характерное при переходе от использования 10 к 20% H_2SO_4. Такое проявление, отраженное на диаграммах зависимости, вполне объяснимо, если принять во внимание что полная диссоциация серной кислоты происходит в случае

приближения плотности H_2SO_4 к плотности воды, а именно при сильном разбавлении. Повышение концентрации H_2SO_4 приводит к увеличению содержания кальция в жидкой фазе в виде $CaHSO_4$. Учитывая, что для решения поставленной нами задачи получения комплексного удобрения приоритетом является наличие в составе удобрения $CaSO_4$, который в отличие от $CaHSO_4$ не будет вымываться из почвы, процесс переработки сырья эффективней проводить с использованием 10% серной кислоты.

Таким образом оптимальными условиями, в рассматриваемых интервалах исследованных параметров проведения переработки выбранного сырья, можно считать использование 10% H_2SO_4, при температуре 40 – 50°С в течении 20 – 25 минут. Учитывая, что из выбранных компонентов сырья наиболее выгодным в плане доступности является шлам завода по переработке твердых бытовых отходов, за базовую основу был принят шлак сжигания ТБО. Варьированием содержания основы, а также модифицирующих добавок изучали влияние соотношения компонентов сырья на характеристики полученного минерального удобрения. Процесс осуществляли при температуре 40°С в течение 20 мин с использованием для переработки сырья 10% H_2SO_4.

Полученные результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3. Характеристики удобрения в зависимости от состава сырья

Table 3. Fertilizer characteristics depending on the composition of raw materials

№	Компоненты сырья, г			Содержание оксидов, % масс				Статическая прочность гранул, кгс/см^2
	Шлак ТБО	Фосфогипс	Доломит	CaO	MgO	P_2O_5	K_2O	
1	50	25	25	13,0	2,15	0,21	0,12	21,2
2	60	25	25	15,2	2,18	0,22	0,12	21,9
3	70	25	25	8,1	2,21	0,24	0,13	22,4
4	80	25	25	19,7	2,24	0,25	0,14	23,2
5	90	25	25	20,2	2,25	0,27	0,16	23,9
6	100	25	25	20,4	2,27	0,29	0,16	24,4
7	100	50	25	27,7	2,23	0,31	0,18	24,6
8	100	25	40	23,8	2,68	0,29	0,17	27,2
9	100	25	50	24,1	2,85	1,29	0,18	27,8

Как показали проведенные исследования, изменение соотношения состава компонентов перерабатываемого сырья подтвердило возможность регулирования процентного состава питательных элементов, а также присутствующих в компонентах сырья таких важных элементах как Ca и Mg в получаемых минеральных удобрениях. Изменение вводимого в состав сырья количества шлака ТБО от 50 до 100 г при сохранении количества вводимых фосфогипса и доломита привело к повышению прочности гранул полученного минерального удобрения от 21,2 до 24,4 кгс/см^2. Увеличение содержания фосфогипса в составе сырья в 2 раза не привело к ощутимым изменениям

прочности гранул, зато увеличение содержания доломита отразилось на показателях прочности гранул и позволило увеличить прочность до 27,8 кгс/см^2. Такой результат, как нам представляется, может быть объяснен тем, что полученный при высокотемпературной переработке ТБО шлак включает частицы, образовавшиеся в результате спекания. Поверхностная структура таких частиц при дроблении сохраняет впадины и поры, обеспечивая шлаку роль связующего между компонентами сырья. Интенсивное взаимодействие порошкообразного доломита с поверхностью шлака повышает вязкость смеси, увеличивая тем самым прочность гранул, и как следствие, уменьшение пылеобразования во время сушки и гранулировании.

Проведенные исследования показали, что использование отходов промышленности в разумных пределах в качестве вторичного сырья в сочетании с природными ресурсами позволяют осуществить их переработку в комплексные удобрения с учетом агротехнических норм для определенных культур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования подтвердили возможность использования шлака завода по переработке ТБО, фосфогипса и доломита в качестве компонентов сырья для получения комплексных минеральных удобрений, обеспечивая тем самым использование отходов местной промышленности и природных ресурсов Азербайджана в качестве вторичного сырья. Варьированием состава смесевого сырья, концентрации серной кислоты и температуры реакционной среды можно осуществить качественно управляемый процесс получения комплексных удобрений. В рассматриваемых пределах проведения переработки выбранного сырья оптимальными условиями являются использование 10% H_2SO_4 при температуре 40 – 50°C в течении 20 – 25 мин. Обоснована роль шлака ТБО и количества введенного доломита в состав сырья на увеличение статической прочности гранул полученного комплексного удобрения. Выявленная зависимость характеристик комплексного удобрения от параметров процесса переработки позволит получать удобрения с заведомо требуемым качеством.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:
The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Lazzarino, A.I., Milani, S., Porta, D., Perucci, C.A., & Forastiere, F. (2009) Systematic review of epidemiological studies on health effects associated with management of solid waste. *Environmental Health* 8, 60. https://doi.org/10.1186/1476-069X-8-60
2. Franchini, M., Rial, M., Buiatti, E., & Bianchi, F. (2004) Health effects of exposure to waste incinerator emissions: a review of epidemiological studies. *Annali dell'Istituto superiore di sanita*, 40 (1), 101–115. https://www.researchgate.net/publication/8441050

3. Othman, S.N., Noor, Z.Z., Abba, A.H., Yusuf, R.O., & Hassan, M.A.A. (2013). Review on life cycle assessment of integrated solid waste management in some Asian countries. *Journal of Cleaner Production*, 41, 251–262. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.09.043
4. Блинов Л.Н, Перфилова И.Л., Юмашева Л.В. (2010). *Экологические основы природопользования*. М.: Дрофа.
5. Бархатов Н.В., Добровольский И.П., Каплаев Ю.Ш. (2015). *Рациональное использование природных ресурсов Челябинской области.* Челябинск: Изд- во Челяб. гос. ун-та.
6. Клинков А.С., Беляев П.С., Однолько В.Г. Соколов М.В., Макеев П.В., Шашков И.В. (2015). *Утилизация и переработка твердых бытовых отходов*. Тамбов: Тамбов. гос. техн. ун-т.
7. Forastiere, F., Badaloni, C., de Hoogh, K., von Kraus, MK., Martuzzi, M., Mitis, F., Palkovicova, L., Porta, D., Preiss, P., Ranzi, A., Perucci, CA., Briggs, D. (2011). Health impact assessment of waste management facilities in three European countries**.** *Environmental Health* **:** *A Global Access Science Source*. https://doi.org/10.1186/1476-069X-10-53
8. Пат. 2445298 РФ, 2012.
9. Исмайлова Р.А., Алосманов М.С., Мамедова Г. М. (2020). Трансформация органической составляющей твердых бытовых отходов в удобрения органо-минерального типа. *Химическая безопасность,* 4(1), 105–113. https://doi.org/10.25514/CHS.2020.1.17007
10. Пат. 2110733 РФ, 1998.
11. Шиманский А.Ф., Власов О.А., Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г., Васильева М.Н., Симонова Н.С. (2016). Шлаки от сжигания твердых бытовых отходов – эффективная корректирующая добавка и керамзитовые массы. *Фундаментальные исследования*, 2 (3), 515–519. https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=39966
12. Кириллов Ю.А., Славин А.М., Шишигина Т.Н. (2005). Исследование проблемы твердых отходов. *Современные наукоемкие технологии*, 5, 68. https://top-technologies.ru/ru/article/view?id=22945
13. Аксенова Е.Ю. (2013). Получение сложных минеральных удобрений и аммиачной селитры в скоростном барабанном грануляторе. *Химическая техника*, 3, 20–23. https://niik.ru/data/objects/291/aks_verst

References

1. Lazzarino, A.I., Milani, S., Porta, D., Perucci, C. A., Forastiere, F. (2009) Systematic review of epidemiological studies on health effects associated with management of solid waste. *Environmental Health* 8, 60. https://doi.org/10.1186/1476-069X-8-60
2. Franchini, M., Rial, M., Buiatti, E., Bianchi, F. (2004) Health effects of exposure to waste incinerator emissions: a review of epidemiological studies. *Annali dell'Istituto superiore di sanita. 40*(1), 101–115. https://www.researchgate.net/publication/8441050
3. Othman, S.N., Noor, Z.Z., Abba, A.H., Yusuf, R.O., & Hassan, M.A.A. (2013). Review on life cycle assessment of integrated solid waste management in some Asian countries. *Journal of Cleaner Production*, 41, 251–262. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.09.043
4. Blinov, L.N., Perfilova, I.L., Yumasheva, L.V. (2010). *Ecological foundations of nature management.* M.: Drofa (in Russ.).
5. Barkhatov, N.V., Dobrovolsky, I.P., Kaplaev, Yu.Sh. (2015). *Rational use of natural resources of the Chelyabinsk region.* Chelyabinsk: Publishing house of the Chelyabinsk state un-t (in Russ.).
6. Klinkov, A.S., Belyaev, P.S., Odnolko, V.G. Sokolov, M.V., Makeev, P.V., Shashkov, I.V. (2015). *Utilization and processing of solid household waste.* Tambov: Tambov state tech. un-t (in Russ.).
7. Forastiere, F., Badaloni., C; de Hoogh, K., von Kraus, MK., Martuzzi, M., Mitis, F., Palkovicova, L., Porta, D., Preiss, P., Ranzi, A., Perucci, CA,, Briggs, D. (2011). Health impact assessment of waste management facilities in three European countries. *Environmental Health: A Global Access Science Source.* https://doi.org/10.1186/1476-069X-10-53

8. Pat. 2445298, Russian Federation, 2012.
9. Ismailova, R.A., Alosmanov, M.S., Mamedova G.M. (2020). Conversion of household solid waste organic ingredients into fertilizers containing organic and mineral constituents. Khimicheskaya Bezopasnost' = *Chemical Safety Science*, *4*(1), 105–113 (in Russ.). https://doi.org/10.25514/CHS.2020.1.17007
10. Pat. 2110733, Russian Federation, 1998.
11. Shimansky, A.F., Vlasov, O.A., Nikiforova, E.M., Eromasov, R.G., Vasilyeva, M.N., Simonova, N.S. (2016). Slag from the incineration of municipal solid waste is an effective corrective additive and expanded clay mass. *Basic Research*, *2*(3), 515–519 (in Russ.). https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=39966
12. Kirillov, Yu.A., Slavin, A.M., Shishigina, T.N. (2005). Study of the problem of solid waste. *Modern high technologies*, 5, 68 (in Russ.). https://top-technologies.ru/ru/article/view?id=22945
13. Aksenova, E.Yu. (2013). Obtaining complex mineral fertilizers and ammonium nitrate in a high-speed drum granulator. *Chemical Engineering*, 3, 20–23 (in Russ.). https://niik.ru/data/objects/291/aks_verst

Индикация и идентификация опасных веществ

УДК 613.155:614.72 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20009

Оценка химической безопасности присутствия в воздухе современных жилых зданий веществ, обладающих сенсибилизирующим действием

***А. Г. Малышева*[1]✉, *Н. В. Калинина*[1]**

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение «Центр стратегического планирования и управления медико-биологическими рисками здоровью» ФМБА России; Москва, Россия, e-mail: AMalysheva@cspmz.ru

Поступила в редакцию: 15.09.2021 г.; после доработки: 11.11.2021 г.; принята в печать: 15.11.2021 г.

Аннотация – Негативные тенденции показателей аллергозаболеваемости населения могут быть обусловлены воздействием химических веществ, загрязняющих воздух помещений современных жилых зданий. В статье дана оценка безопасности химических факторов, обладающих сенсибилизирующим действием и воздействующих на человека в условиях жилых помещений. Определены химические вещества, наиболее часто загрязняющие воздушную среду помещений, и выявлены источники их поступления. Установлено, что из 52-х химических веществ, наиболее часто встречающихся в воздухе жилых помещений, как минимум 4 являются классическими аллергенами и не менее 10 веществ могут вызывать аллергические реакции. Особое внимание при проведении исследований уделено наиболее распространенному бытовому аллергену химической природы – формальдегиду. Выявлено, что строительные и отделочные материалы являются одними из основных источников поступления в воздушную среду химических веществ, способных вызвать аллергическую реакцию, в частности формальдегида, стирола, бензола, этилбензола, ксилола, толуола, этилацетата, бутилацетата. На основании результатов проведенных исследований разработаны рекомендации, направленные на снижение риска развития аллергических заболеваний, обусловленных химическими бытовыми факторами, среди которых основными являются требования к совершенствованию химико-аналитического контроля за разработкой, выпуском, использованием полимерных строительных и отделочных материалов.

Ключевые слова: аллергические заболевания, факторы окружающей среды, химическое загрязнение, бытовой аллерген.

Indication and identification of hazardous substances

UDC 613.155:614.72 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20009

Chemical safety assessment of the presence in the air of modern residential buildings, substances with a sensitizing effect

***Alla G. Malysheva*[1]✉ *and Natalia V. Kalinina*[1]**

[1]Federal State Budgetary Institution “Center for Strategic Planning and Management of Medical and Biological Health Risks” of FMBA of the Russia, Moscow, Russia,
e-mail: AMalysheva@cspmz.ru

Received: September 15, 2021; Revised: November 11, 2021; Accepted: November 15, 2021

Abstract – Negative trends in indicators of allergic disease in the population may be due to exposure to chemicals that pollute the air environment of residential and public buildings. The article provides a hygienic assessment of chemical factors affecting a person in residential and public buildings and with allergenic effects. The chemical substances most frequently polluting the indoor air environment were identified, and the sources of their receipt were identified. It has been established that of the 52 substances most frequently found in the air of residential premises chemical compounds, 4 are classical allergens and 10 substances can cause allergic reactions. Special attention was paid to the main household chemical allergen – formaldehyde. It has been revealed that the main sources of formaldehyde entering the air, as well as substances of many other substances that cause an allergic reaction — styrene, benzene, ethylbenzene, xylene, toluene, ethyl acetate, butyl acetate, are building and finishing materials. Based on the results of the research, recommendations have been developed to reduce the risk of the development of allergic diseases caused by chemical household factors, among which the basic requirement is to control the development, production, use of polymeric building and finishing materials.Key words: allergic diseases, environmental factors, chemical pollution, household allergen.

Keywords: allergic diseases, environmental factors, chemical pollution, household allergen.

ВВЕДЕНИЕ

По данным официальной статистики распространенность аллергических заболеваний среди населения промышленно развитых стран варьируется от 15 до 35% [1]. Рост аллергической заболеваемости в первую очередь связан с увеличением негативного влияния различных факторов окружающей среды.

Известно, что большую часть суточного времени человек проводит в жилых помещениях, где подвергается воздействию целого комплекса аллергенных факторов как природного, так и искусственного происхождения (домашняя пыль, споры микроскопических грибов, микроклещи, шерсть домашних животных, химические вещества различного происхождения) [2, 3].

В настоящее время в качестве ведущего бытового аллергена наиболее детально изучена домашняя пыль и содержащиеся в ней микроклещи [4, 5]. Однако многие исследователи, рассматривая изменения современной среды обитания человека, приходят к выводу, что рост аллергических заболеваний в крупных городах развитых страна мира, связан в первую очередь, с увеличения ее химизации [6, 7].

Наиболее изучено аллергенное действие химических веществ как при их контактном, так и при ингаляционном пути поступления в организм в производственных условиях [8, 9].

Однако со многими профессиональными аллергенами человек контактирует и в повседневной жизни. Причем, в условиях жилых помещений одновременно может действовать целый спектр аллергизирующих факторов, а длительность их воздействия значительно выше времени профессионального контакта.

В связи с вышеизложенным, основной целью настоящих исследований явилось выявление и оценка безопасности химических факторов, обладающих аллергенным действием и воздействующих на человека в условиях жилых помещений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследований являлись воздушная среда современных жилых помещений и выдыхаемый воздух человека с целью выявления основных загрязняющих веществ и источников их поступления в воздух помещений. Для исследований использована хромато-масс-спектрометрическая система ThermoFisher-Scientific (США), в состав которой входил газовый хроматограф Focus GC (США) с электронным контролем газовых потоков, работающий в режиме цифрового контроля давления и потоков с автоматическим определением параметров колонки, масс-спектрометрический детектор DSQII с квадрупольным масс-анализатором, позволяющим проводить измерения в диапазоне массовых чисел от 1 до 1050, а также термодесорбер 9300 ACEM с криофокусированием газовой пробы. Используемое программное обеспечение контролировало работу всего прибора, обеспечивая сбор и хранение масс-спектров в процессе проведения анализа, обработку результатов измерений, количественный анализ, поиск и сравнение полученных результатов с данными библиотеки масс-спектров NIST 08, включающей более 220 тыс. спектров для более 190 тыс. химических соединений.

В статье представлен анализ результатов семилетнего периода исследований химического состава загрязняющих веществ в воздухе 68 квартир и помещений в современных жилых домах г. Москвы. В исследование были включены квартиры, расположенные в многоквартирных, многоэтажных домах, построенных по типовым и индивидуальным проектам за последние 60 лет. Большинство (более 80%) жилых домов располагалось внутри жилых кварталов на расстоянии более 0,5 км от автомобильных дорог. При обследовании квартир учитывались следующие параметры: этаж расположения квартиры, формула заселения (отношение числа проживающих в квартире к количеству комнат), наличие газовой или электрической плиты, внутренняя отделка помещений, насыщенность помещений полимерными отделочными материалами, микроклиматические параметры, работа вентиляционной системы. В исследования не включались квартиры, в которых в ближайшие 3 месяца проводился ремонт или смена мебели. Условия заселения квартир соответствовали существующим градостроительным требованиям. Такой выбор объектов позволил получить качественно-количественную характеристику химического загрязнения воздушной среды в обычных типовых городских квартирах.

Пробы воздуха для химического анализа отбирались в центре жилых помещений квартиры, при закрытых окнах и неработающих бытовых кондиционерах. Накануне отбора проб воздуха квартиры в течение 12 часов не проветривались.

Хромато-масс-спектрометрические исследования химического состава выдыхаемого воздуха человека проводили на 26 испытуемых. Пробы отбирали в разное время дня, до и после принятия пищи (как известно, количество токсичных веществ, выделяемых с выдыхаемым воздухом, зависит от индивидуальных особенностей, обмена веществ, характера питания, микрофлоры кишечника, курения и др.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Применение хромато-масс-спектрометрии позволило установить в воздушной среде помещений 560 веществ, относящихся к 18 группам летучих углеводородов, из них приоритетными являлись ароматические и предельные углеводороды. В порядке убывания количества представителей группы располагались следующим образом: непредельные углеводороды > ароматические соединения > эфиры > азотсодержащие углеводороды > кетоны циклоуглеводороды > спирты > терпены > предельные разветвленные углеводороды > галогенуглеводороды > сернистые соединения > предельные нормальные углеводороды > фураны > соединения индана > кислоты > фенолы > оксисоединения. На долю насыщенных и ароматических углеводородов приходилось более трети (34%) весового содержания. Из всех летучих органических веществ главными группами, загрязняющими воздух помещений по количеству представителей и по весовому содержанию являлись насыщенные и ароматические углеводороды. Следует отметить, что оценка степени опасности присутствия широкого круга органических соединений в воздухе помещений представляется сложной задачей из-за отсутствия гигиенических нормативов для значительного ряда соединений. В частности, из всего перечня обнаруженных веществ для 69% гигиенические нормативы не установлены.

В таблице 1 представлен перечень и диапазоны концентраций химических веществ, наиболее часто встречающихся в воздушной среде жилых помещений и поступающие в воздух от внутренних источников загрязнения (строительные и отделочные материалы, продукты сжигания бытового газа, антропотоксины и др.).

Для оценки безопасности присутствия загрязняющих веществ в воздушной среде помещений приведены гигиенические нормативы для их содержания в атмосферном воздухе населенных мест в виде среднесуточной, максимально разовой предельно допустимой концентрации или ориентировочно безопасного уровня воздействия.

Как видно из таблицы, в ряде помещений концентрации ряда веществ, в частности, ацетофенона, бензальдегида, формальдегида, фенола, стирола, этилбензола, триметилбензола, пропилбензола, этиленгликоля, гексаналя, нонаналя, гептаналя, пентаналя, нафталина, превышали гигиенические нормативы от 2 до 11 раз.

Широко известно, что основным источником поступления в воздух жилых помещений формальдегида и фенола является мебель, изготовленная из

древесно-стружечных плит, которая на протяжении многих лет может выделять эти вещества в воздушную среду.

Таблица 1. Химические вещества, обнаруженные в воздушной среде жилых помещений

Table 1. Chemicals found in the air environment of residential premises

№	Вещество	ПДК с.с.	Диапазоны концентраций, мг/м³
1	Пентан	25,0	0,001 – 0,250
2	Гексан	60,0*	0,001 – 0,6
3	Изопрен	0,5*	0,002 – 0,1
4	Метилциклопентан	н/у	0,001 – 0,147
5	Циклогексан	1,4*	0,002 – 0,11
6	Циклопентан	0,1**	0,003 – 0,24
7	Бензол	0,1	0,005 – 0,12
8	Толуол	0,6*	0,005 – 0,45
9	Этилбензол	0,02	0,001 – 0,162
10	м-, п-Ксилолы	0,2*	0,011 – 0,35
11	о-Ксилол	0,2*	0,002 – 0,25
12	Метилэтилбензолы	0,3*	0,007 – 0,033
13	Диметилэтилбензол	0,023**	0,002 – 0,024
14	Стирол	0,002	0,001 – 0,018
15	1,3,5-Триметилбензол	0,1**	0,001 – 0,02
16	1,2,4- Триметилбензол	0,015	0,001 – 0,035
17	Изопропилбензол (кумол)	0,014*	0,003 – 0,05
18	Изобутилбензол	0,2**	0,001 – 0,045
19	Диметилстирол	0,04*	0,001 – 0,01
20	Нафталин	0,003*	0,001 – 0,04
21	Метилнафталины	0,02**	0,001 – 0,02
22	α-Пинен	н/у	0,011 – 1,4
23	Карен	н/у	0,003 – 0,755
24	Камфен	н/у	0,001 – 0,567
25	Лимонен	н/у	0,003 – 0,205
26	Мирцен	н/у	0,004 – 0,25
27	Изопропанол	0,6*	0,009 – 0,35
28	н-Бутанол	0,1*	0,006 – 0,21
29	Этанол	5,0*	0,003 – 1,55
30	Этиленгликоль	0,06**	0,001 – 0,264
31	Изобутанол	0,1*	0,001 – 0,175
32	Фенол	0,003	0,001–0,03
33	Формальдегид	0,01	0,003 – 0,045
34	Гексаналь	0,02*	0,006 – 0,215
35	Нонаналь	0,02*	0,005 – 0,11
36	Гептаналь	0,02*	0,001 – 0,08
37	Бензальдегид	0,04*	0,010 – 0,11
38	Пентаналь	0,03*	0,003 – 0, 07
39	Деканаль	0,02*	0,001 – 0,025
40	Ацетон	0,35	0,017 – 0,3
41	Ацетофенон	0,003*	0,001– 0,035
42	Этилацетат	0,1*	0,005 – 0,09
43	Бутилацетат	0,1*	0,001 – 0,04

Продолжение таблицы 1.

№	Вещество	ПДК с.с.	Диапазоны концентраций, мг/м³
44	Метилметакрилат	0,01*	0,001 – 0,025
45	Четыреххлористый углерод	0,04	0,006 – 0,17
46	Хлороформ	0,03	0,008 – 0,055
47	Трихлорэтилен	1,0	0,004 – 0,8
48	Хлорамин	0,03*	0,001 – 0,025
49	Сероуглерод	0,005	0,002 – 0,015
50	Диметилфталат	0,007	0,002 – 0,025
51	Дибутилфталат	0,01**	0,001 –0,03
52	Диэтилфталат	0,01**	0,001 – 0,015

Примечание: ПДКс.с. – среднесуточная предельно допустимая концентрация загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест [10];
*максимальная разовая предельно допустимая концентрация [10];
**ориентировочный безопасный уровень воздействия [10].

Однако, при определении источника поступления формальдегида и фенола в воздух помещений следует учитывать также, что эти вещества входят в состав многих видов отделочных и строительных материалов, препаратов бытовой химии, косметических средств. Кроме того, формальдегид входит в состав противо-усадочных аппретов для обработки тканей, а также поступает в воздушную среду с табачным дымом и образуется в процессе горения бытового газа [11–15].

Выдыхаемый воздух также является одним из основных источников химического загрязнения воздушной среды жилых помещений. Вредные вещества, выделяемые человеком с выдыхаемым воздухом, являясь физиологически активными и небезразличными для организма, при длительном и непрерывном воздействии в качестве загрязнителей воздушной среды могут вести к нарушению самочувствия, снижению работоспособности, ухудшению состояния здоровья, а входящие в его состав некоторые вещества вызывать аллергенное действие. Существенный интерес представляет наличие в выдыхаемом воздухе значительного количества специфических недоокисленных веществ, в первую очередь, 2-метил-пропионового, амилового, гексилового, нонилового и децилового альдегидов, как правило отсутствующих в атмосферном воздухе. Отметим, что альдегиды являются высоко реакционноспособными веществами и относятся к промежуточным продуктам трансформации и под влиянием различных физико-химических факторов (при работе кондиционирующих, озонирующих, ионизирующих и других установок) легко вступают в реакции с другими загрязняющими веществами с образованием других, нередко более токсичных соединений. Кроме того, в выдыхаемом воздухе присутствуют различные предельные и ароматические углеводороды, нафтеновые соединения, кетоны, эфиры, терпены и хлорированные углеводороды. Обнаружены непредельные углеводороды, органические кислоты, спирты, фурановые соединения, сульфиды, меркаптаны, а также такие редко встречающиеся соединения, как 3н-бутил-3-гексен-2-он, 1,1,3-триметил-трифенилиндан, анетол. Всего в выдыхаемом воздухе человека обнаружено свыше 100 химических веществ.

Еще большую химическую опасность представляет выдыхаемый воздух человека с табачным дымом во время и после курения. Так, с выдыхаемым воздухом после курения выявлено значительное количество токсичных веществ, которые дают большой вклад в уровень загрязненности воздушной среды помещения. В выдыхаемом воздухе курящего человека идентифицировано более 120 органических соединений. В наибольшем количестве содержались изопрен, ацетон, изобутилен, формальдегид, бутен-1, толуол, пропилен, 2-бутанон, 3-метилбутен-1, бензол и ряд других. Большую гигиеническую значимость (отношение обнаруженных концентраций к предельно допустимым концентрациям) представляли стирол, 2-метилпропаналь, пропионитрил, винилпропионат. Важную гигиеническую значимость имели также 1,2,4-триметилбензол, изоамил-нитрил, этилбензол, циклопентадиен-1,3, пропилбензол, 3-метилпиразол и многие другие соединения. Вклад выдыхаемого воздуха с табачным дымом после курения в общую химическую загрязненность воздушной среды недостаточно проветриваемого помещения может достигать 60 – 70%.

Следует отметить, что в воздухе современных жилых зданий, наряду с формальдегидом, одновременно присутствует целый ряд других альдегидов - гексаналь, нонаналь, пентаналь, гептаналь, бензальдегид, которые применяются в качестве растворителей в производстве строительных и отделочных материалов, мебели. В то же время, наряду с ацетофеноном, гексаналь и нонаналь, входящие в состав эвкалиптового, розового, лавандового масел, широко используются в парфюмерной промышленности, поэтому наиболее частым источником поступления их в воздух помещений являются также парфюмерные и косметические средства [16].

Источниками поступления стирола в воздух жилых помещений являются теплоизоляционные и отделочные материалы, изготовленные на основе полистирола, а также детские игрушки, корпуса бытовой электронной техники (компьютеров, телевизоров и др.).

В воздушной среде квартир после ремонта обнаружены высокие концентрации толуола, этилбензола, ксилолов, ацетона, этилацетата, бутилацетата, этанола и других спиртов – веществ, входящих в состав лаков, красок, растворителей, клеев и других отделочных материалов.

В производстве антизамерзающих жидкостей и чистящих средств в бытовой химии в настоящее время широко используются изопропанол и бутанол.

В воздухе жилых помещений обнаружено значительное количество терпеновых углеводородов (α-пинен, лимонен, карен, камфен, мирцен). Эти вещества являются природными соединениями, которые, наряду с эфирными маслами, входят в состав парфюмерных компонентов, дезодорантов, ароматических средств, инсектицидов, репеллентов, смазочных масел и др. В частности, α-пинен, карен входят в состав скипидара, мирцен – лавра, камфен – камфоры [16, 17]. В составе летучих выделений комнатных растений обнаружено около 30 органических соединений. Наибольшую гигиеническую значимость имела специфическая для объектов природного происхождения

группа терпеновых углеводородов, которая относится к группе легкотрансформируемых веществ, а также группы кислородсодер-жащих соединений (альдегиды, кетоны, фенолы, эфиры), относящиеся к токсичным и опасным группам химических веществ. Несмотря на природное происхождение, терпеновые соединения способны вызывать аллергические реакции. Следует отметить, что в настоящее время гигиенические нормативы на содержание конкретных индивидуальных терпенов в воздухе не установлены, а имеются нормативы только для смесей, в частности ПДК для скипидара (1 мг/м³) и ОБУВ для камфоры (1 мг/м³).

Анализ литературных источников и результатов собственных исследований показал, что из наиболее часто встречающихся в воздухе жилых помещений 52-х летучих органических соединений, приведенных в таблице 1, классическими аллергенами являются формальдегид, метилметакрилат, хлорамин, этиленгликоль. Отметим, что 10 веществ из них могут вызывать аллергические реакции, в частности, бензол, стирол, этилацетат, толуол, ксилолы, этилбензол, кумолы, бутилацетат, изопрен, лимонен и другие терпены. Кроме того, установлено, что в воздухе жилых помещений могут присутствовать неорганические аэрозоли, в частности никеля, хрома и кобальта, обладающие сенсибилизирующим действием.

В таблице 2 представлен перечень наиболее значимых в отношении химической безопасности загрязняющих воздушную среду жилых помещений веществ, обладающих аллергенной активностью, и приведены основные источники их поступления.

Из таблицы видно, что основными источниками поступления в воздушную среду помещений химических веществ, вызывающих аллергические реакции, являются полимерные строительные и отделочные материалы, препараты бытовой химии, табачный дым, комнатные растения.

Особое внимание следует уделять основному химическому бытовому аллергену – формальдегиду. Отметим также, что формальдегид обнаружен в воздушной среде более 80% обследованных помещений. В более 65% помещений концентрации формальдегида превышали гигиенический норматив. Основным источником превышения содержания формальдегида в воздушной среде 67% помещений являлась мебель, изготовленная из ДСП. В других случаях источником формальдегида являлись мастика и клей, используемые для настилки паркета, пленка для стен, стеновые отделочные панели, гидроизоляционная пленка.

Кроме того, формальдегид поступает в воздух жилых помещений с продуктами неполного сгорания бытового газа. Установлено, что при одночасовой работе 4-х конфорочной газовой плиты концентрация формальдегида в воздухе увеличивалась от 1,5 до 2,3 раза. Курение табака также является дополнительным источником загрязнения воздушной среды формальдегидом. При выкуривании 3-х сигарет концентрация формальдегида в помещении объемом 18 м³ увеличивалась в среднем на 40%.

Таблица 2. Загрязняющие воздух жилых помещений химические вещества, обладающие аллергенной активностью

Table 2. Chemicals polluting the air of residential premises with allergenic activity

Группа веществ	Вещество	Источники поступления в воздушную среду помещения
Альдегиды	Формальдегид	Мебель, теплоизоляционные материалы, отделочные плиты и панели из древесно-стружечных плит, картона, клееной фанеры, ткани, бумага, парфюмерия, бытовая химия, табачный дым, бытовой газ
Ароматические углеводороды	Бензол	Строительные материалы, лаки, краски, бытовой газ, табачный дым, атмосферный воздух
	Этилбензол	Атмосферный воздух, строительные и отделочные материалы, табачный дым
	Толуол	Лаки, краски, клеи, шпаклевки, мастики, линолеумы и другие отделочные материалы, бытовая химия, табачный дым
	Ксилолы	Лаки, краски, клеи, шпаклевки, мастики, смазки, пропитки, табачный дым
	Стирол	Теплоизоляционные материалы, отделочные панели и плитки, игрушки, корпуса бытовой техники, табачный дым
	Изопропил-бензол	Строительные и отделочные материалы, препараты бытовой химии, табачный дым
Эфиры	Этилацетат	Растворители, строительные и отделочные материалы, препараты бытовой химии
	Бутилацетат	Растворители, строительные и отделочные материалы, препараты бытовой химии
	Метилмет-акрилат	Отделочные материалы, клеи, эмульсии, аппреты
Непредельные углеводороды	Изопрен	Отделочные материалы, игрушки, спортинвентарь, бытовая химия, косметические средства, парфюмерия, выдыхаемый воздух.
Спирты	Этилен-гликоль	Вентиляционные и отопительные системы, бытовая химия
Терпеновые углеводороды	Лимонен	Масла, ароматизаторы, парфюмерия, комнатные растения
Тяжелые металлы	Никель	Атмосферный воздух, строительные материалы с добавлением промотходов
	Хром	Атмосферный воздух, строительные материалы с добавлением промотходов
	Кобальт	Красители и строительные материалы с добавлением промотходов

При определении источников загрязнения воздуха формальдегидом следует учитывать, что он может поступать одновременно из нескольких строительных и отделочных материалов и других источников. При этом также следует учитывать, что его выделение из каждого используемого материала может не превышать допустимого уровня, в то время, как в воздухе помещения

суммарно может создаваться концентрация, превышающая предельно допустимую до 3 и более раз.

Анализ полученных результатов исследования показал, что концентрации ряда химических веществ, постоянно присутствующих в воздушной среде жилых помещений превышают гигиенические нормативы, установленные для атмосферного воздуха. Кроме того, как минимум 14 веществ из постоянно обнаруживаемых химических соединений являются классическими аллергенами или могут вызывать аллергические реакции, что обуславливает их особую опасность для здоровья проживающих.

На основании результатов проведенных исследований для обеспечения химической безопасности воздушной среды жилых помещений и снижения риска развития аллергических заболеваний, обусловленных химическими бытовыми факторами, разработан перечень рекомендаций для проведения профилактических мероприятий:

– Каждый полимерный строительный и отделочный материал, а также мебель и предметы интерьера должны иметь гигиеническое заключение о безопасности или сертификат соответствия.
– При проектировании, строительстве и эксплуатации зданий следует учитывать, что одни и те же вещества могут поступать одновременно из нескольких источников, суммарно создавая в воздухе помещения превышающие предельно допустимые концентрации.
– Следует использовать отделочные материалы строго по назначению, указанному на этикетке (для наружных, для внутренних работ). Строго соблюдать технологию производства строительных и отделочных работ.
– Проводить регулярно контроль работы вентиляционной системы и проходимость вентиляционных каналов в жилых домах.
– При использовании газовой плиты после окончания приготовления пищи следует организовать сквозное проветривание в течение не менее 15 минут. Недопустимо использование газовой плиты для обогрева помещений.
– Во избежание излишней герметизации помещений на окна следует устанавливать стеклопакеты с зимним режимом проветривания.
– При использовании воздухоочистителей следить за регулярной сменой фильтров и учитывать, что многие их них являются источником выделения озона (сильного окислителя) в воздух помещений, вызывающего протекание процессов трансформации загрязняющих веществ с образованием нередко более токсичных и опасных продуктов.
– Не допускать курение в жилых помещениях и избегать хранения в квартирах большого запаса средств бытовой химии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одним из основных источников химического загрязнения воздушной среды помещений веществами, способными вызывать аллергические реакции, являются строительные и отделочные полимерные материалы. Кроме того, идентифицирован широкий спектр веществ, поступающих в воздушную среду помещений с табачным дымом и комнатными растениями. Среди более 100

веществ, идентифицированных в составе табачного дыма, и 30 – в составе летучих выделений комнатных растений, обнаружены соединения, обладающие сенсибилизирующим действием, в том числе формальдегид и ряд ароматических углеводородов. Большую гигиеническую значимость в отношении химической опасности имела специфическая для объектов природного происхождения группа терпеновых углеводородов, относящаяся к группе легко трансформируемых веществ, а также к группе кислородсодержащих соединений (альдегиды, кетоны, фенолы, эфиры), относящиеся к токсичным и опасным химическим веществам.

Предложенный перечень рекомендаций для проведения профилактических мероприятий направлен на снижение качественно-количественного состава загрязняющих веществ, включая вещества, обладающие сенсибилизирующим действием, что способствует минимизации химической опасности внутренних источников загрязнения воздушной среды помещений и сохранению здоровья населения.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:
The authors declare no conflict of interests.

Список литературы

1. Федосеева В.Н., Рахманин Ю.А. *Экологические аспекты гиперактивности организма к факторам окружающей среды*. М.: МАКС Пресс, 2012. 188 с.
2. Губернский Ю.Д., Рахманин Ю.А., Калинина Н.В. (2012) Проблемные вопросы гигиены жилых и общественных зданий и концепция развития исследований на перспективу. *Гигиена и санитария*, 4, 9–14.
3. Губернский Ю.Д., Калинина Н.В., Мельникова А.И. (1998). Эколого-гигиеническая оценка влияния факторов внутрижилищной среды на аллергизацию населения. *Гигиена и санитария*, 4, 50–54.
4. Губернский Ю.Д., Федосеева В.Н., Маковецкая А.К., Калинина Н.В., Федоскова Т.Г. (2017) Эколого-гигиенические аспекты сенсибилизированности населения в жилой среде. *Гигиена и санитария*, 5, 14–19.
5. Желтикова Т.М., Антропова А.Б., Макроносова М.А. (2016). Многолетняя динимика акарокомплекса домашней пыли и структуры сенсибилизации к бытовым аллергенам у атопических больных. *Иммунология*, 1, 25–28.
6. Лусс Л.В. (2002). Аллергия – болезнь цивилизации: эпидемиология, факторы риска, этиология, классификация, механизмы развития. Аллергология, 2(2), 9–11.
7. Liu, L. Poon, R, Chen, L., Frescura, A.M., Montuschi, P., Ciabattoni, G., Wheeler, A., Dales, R. (2009). Acute effects of air Pollution on pulmonary function, airway, inflammation and oxidative stress in asthmatic children. Environmental Health Perspect, 117(4), 668–674.
8. Sarigiannis, D.A., Karakitsios, S.P., Gotti, A., Liakos, I.L., Katsoyiannis, A. (2002). Exposure to major volatile organic compounds and carbonyls in European indoor environment and associated health risk. *Environmental International*, *37*(4), 743–765.
9. Ганькин А.Н., Гриценко Т.Д., Соколов С.М., Пронина Т.Н. (2014). Риск здоровью учащихся, формируемый загрязнением воздушной среды учебных помещений от среды учебных помещений. *Анализ риска здоровью*. 1, 40–48.

10. СанПиН 1.2.3685-21 Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. Москва, Роспотребнадзор, 2021, 1–469.
11. Малышева А.Г. (1999). Летучие органические соединения в воздушной среде помещений жилых и общественных зданий. *Гигиена и санитария*, 1, 43.
12. Губернский Ю.Д., Калинина Н. В. (2001). Гигиеническая характеристика химических факторов риска для населения в условиях жилой среды. *Гигиена и санитария*, 4, 25–29.
13. Малышева А.Г., Рахманин Ю.А., Растянников Е.Г. и др. (2016). Хромато-масс-спектрометрическое исследование летучих выделений растений для оценки эффективности и химической безопасности применения. *Гигиена и санитария*, *95*(6), 501. DOI: https://doi.org/10.18821/0016-9900-2016-95-6-501-507.
14. Малышева А.Г., Юдин С.М. (2019). Трансформация химических веществ в окружающей среде как неучтенный фактор опасности для здоровья населения. *Химическая безопасность*, *3*(2), 45−66. https://doi.org/10.25514/CHS.2019.2.16005
15. Малышева А.Г., Гуськов А.С., Козлова Н.Ю., Губернский Ю.Д., Растянников Е.Г., Беззубов А.А. (2006). Аналитические аспекты гигиенической оценки ионизации воздуха общественных помещений. *Гигиена и санитария*, 4, 32−37.
16. Малышева А.Г., Шелепова О.В., Козлова Н.Ю., Юдин С.М. (2017). Хромато-масс-спектрометрическое исследование летучих выделений эфироносных растений для оценки химической безопасности их применения в закрытых помещениях. *Гигиена и санитария*, 96(10), 975. https://doi.org/10.18821/0016-9900-2017-96-10-975-979.
17. Малышева А.Г., Шелепова О.В., Козлова Н.Ю. (2017). Хромато-масс-спектрометрические исследования летучих выделений растений для оценки химической безопасности применения аэрофитокомплексов. *Медицина труда и промышленная экология*, 9, 118–119

References

1. Fedoseeva, V.N. & Rakhmanin, Yu.A. *Ecological aspects of hyperactivity of the organism to environmental factors*. - M.: MAKS Press, 2012. 188 p. (in Russ.)
2. Gubernsky, Yu.D., Rakhmanin, Yu.A., & Kalinina, N.V. (2012). Problematic issues of hygiene of residential and public buildings and the concept of research development for the future. *Hygiene and sanitation*. No.4. pp.9-14. (in Russ.)
3. Gubernsky, Yu.D., Kalinina, N.V., & Melnikova, A.I. (1998). Ecological and hygienic assessment of the influence of factors of the intra-vaginal environment on the allergization of the population. *Hygiene and sanitation*, 4, 50–54. (in Russ.)
4. Gubernsky, Yu.D., Fedoseeva, V.N., Makovetskaya, A.K., Kalinina, N.V., & Fedoskova, T.G. (2017). Ecological and hygienic aspects of sensitization of the population in the residential environment. *Hygiene and sanitation*. 5. 14–19. (in Russ.)
5. Zheltikova, T.M., Antropova, A.B., & Makronosova, M.A. (2016). Long-term dinimics of the acarocomplex of house dust and the structure of sensitization to household allergens in atopic patients. Immunology, 1, 25–28. (in Russ.)
6. Luss, L.V. (2002). Allergy - a disease of civilization: epidemiology, risk factors, etiology, classification, mechanisms of development. *Allergology*, *2*(2), 9–11. (in Russ.)
7. Liu, L., Poon, R., Chen, L., Frescura, A.M., Montuschi, P., Ciabattoni, G., Wheeler, A., & Dales, R. (2009). Acute effects of air Pollution on pulmonary function, airway, inflammation and oxidative stress in asthmatic children. *Environmental Health Perspective*, *117*(4), 668–674.
8. Sarigiannis, D.A., Karakitsios, S.P., Gotti, A., Liakos, I.L., & Katsoyiannis, A. (2002). Exposure to major volatile organic compounds and carbonyls in European indoor environment and associated health risk. *Environmental International*. *37*(4). 743–765.

9. Gankin, A.N., Gritsenko, T.D., Sokolov, S.M., & Pronina, T.N. (2014). The risk to the health of students formed by air pollution of educational premises from the environment of educational premises. *Health risk analysis*, 1, 40–48. (in Russ.)
10. SanPiN 1.2.3685-21 Hygienic standards and requirements for ensuring the safety and (or) harmlessness of environmental factors for humans. Moscow, Rospotrebnadzor, 2021, 1–469. (in Russ.)
11. Malysheva, A.G. (1999). Volatile organic compounds in the air environment of residential and public buildings. *Hygiene and sanitation*. 1, 43. (in Russ.)
12. Gubernsky, Yu.D. & Kalinina, N. V. (2001). Hygienic characteristics of chemical risk factors for the population in a residential environment. *Hygiene and sanitation*, 4, 25–29. (in Russ.)
13. Malysheva, A.G., Rakhmanin, Yu.A., Rastiannikov, E.G. et al. 2016. Chromato-mass spectrometric study of volatile plant secretions to assess the effectiveness and chemical safety of application. *Hygiene and sanitation*. *95*(6). 501. https://doi.org/10.18821/0016-9900-2016-95-6-501-507
14. Malyshev, A.G. & Yudin, S.M. 2019. Transformation of chemicals in the environment as unaccounted factor of risk for population health. Khimichesraya Bezopasnost' = Chemical Safety Science, *3*(2). 45–66. (in Russ.)
15. Malyshev, A.G., Guskov, A.S., Kozlova, N.Yu. *Provincial Y.D. Tertiary E.G.*, & *Bezzubov, A.A.* (2006). Analytical aspects of hygienic assessment of air ionization public Science spaces. *Hygiene and sanitation*, 4, 32–37. https://doi.org/10.25514/CHS.2019.2.16005
16. Malysheva, A.G., Shelepova, O.V., Kozlova, N.Yu., & Yudin, S.M. (2017). Chromato-mass spectrometric study of volatile secretions of ether-bearing plants for assessing the chemical safety of their use in enclosed spaces. *Hygiene and sanitation*. 96(10), 975. https://doi.org/10.18821/0016-9900-2017-96-10-975-979
17. Malysheva, A.G., Shelepova, O.V., & Kozlova, N.Yu. (2017). Chromato-mass spectrometric studies of volatile plant secretions for assessing the chemical safety of the use of aerophytocomplexes. *Labor medicine and industrial ecology*. 9, 118–119. (in Russ.)

Мониторинг состояния почвы, воздуха, воды

УДК 661.1 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20010

Аналитический контроль содержания ионов тяжелых металлов в сточных водах буровой платформы

Ж. В. Сурикова[1], Д. О. Сидоренко[1]✉, А. С. Коваленко[2]

[1]Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина», Москва, Россия, e-mail: ormr66@yandex.ru
[2]АО Научно-производственная фирма «ДИЭМ», Москва, Россия

Поступила в редакцию: 10.09.2021 г.; после доработки: 12.10.2021 г.; принята в печать: 14.10.2021 г.

Аннотация – Загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами в настоящее время является серьезной экологической проблемой. Один из источников образования соединений тяжелых металлов – предприятия нефтегазового комплекса, в том числе буровые платформы. На данный момент содержание ионов тяжелых металлов в сточных водах при морском бурении не контролируется, что может привести к загрязнению морских вод. В статье рассматривается проблема загрязнения акватории в результате деятельности буровой платформы, расположенной в Баренцевом море. На основе изучения схем водопотребления и водоотведения, в том числе закачке вод в пласт, был сделан вывод о необходимости контроля содержания соединений тяжелых металлов и определены точки отбора проб на разных стадиях водоочистки. Для выбора наиболее эффективного подхода к анализу была проведена сравнительная оценка методов, определяющих содержание ионов ТМ. В результате сопоставления характеристик был выбран метод инверсионной вольтамперометрии с использованием аппаратурно-программного комплекса «Экотест-ВА». По итогам исследования выявлены превышения концентраций кадмия, цинка и меди в сравнении с нормативами ПДК для морских вод. На основании этого были даны рекомендации по модернизации действующей технологической схемы водоочистки.

Ключевые слова: морское бурение, буровая платформа, мониторинг, содержание тяжелых металлов, водоочистка, закачка в пласт, инверсионная вольтамперометрия, аппаратурно-программный комплекс, пластовые воды, буровые сточные воды

Monitoring soil, air, water status

UDC 661.1 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20010

Analytical control of heavy metal ions content in drilling platform wastewater

Zhaneta V. Surikova[1], Dmitriy O. Sidorenko[1]✉, and Anastasia S. Kovalenko[2]

[1]National University of Oil and Gas «Gubkin University», Moscow, Russia, e-mail: ormr66@yandex.ru

[2]Scientific-Production Firm “DIEM“. Moscow, Russia

Received: September 10, 2021; Revised: October 12, 2021; Accepted: October 14, 2021

Abstract – The pollution of the environment with heavy metals is currently a serious environmental problem. One of the sources of heavy metal compounds formation is oil and gas enterprises, including drilling platforms. At the moment, the content of heavy metal ions in wastewater from offshore drilling is not controlled, which can lead to pollution of sea waters. The article deals with the problem of pollution of the water area as a result of the operation of a drilling platform located in the Barents Sea. Based on the study of water consumption and water disposal schemes, including water injection into the reservoir, it was concluded that it was necessary to control the content of heavy metal compounds, and sampling points were determined at different stages of water treatment. To select the most effective approach to the analysis, a comparative assessment of methods determining the content of TM ions was carried out, as a result of comparing the characteristics, the method of inversion voltammetry using the hardware-software complex Ecotest-VA was chosen. According to the results of the study, excess concentrations of cadmium, zinc and copper were detected in comparison with the standards for seawaters. Based on this, recommendations were made for the modernization of the existing technological scheme of water treatment.

Keywords: offshore drilling, drilling platform, monitoring, heavy metal content, water treatment, injection into the reservoir, inversion voltammetry, hardware-software complex, reservoir waters, drilling wastewater

---

ВЕДЕНИЕ

Одной из групп суперэкотоксикантов являются соединения тяжелых металлов. Исследование последствий накопленного экологического ущерба, причиненного тяжелыми металлами, а также антропогенным загрязнением природной среды, в настоящее время становится исключительно важным аспектом для поддержания здоровья и безопасности населения [1].

На предприятиях нефтегазового комплекса образование тяжелых металлов происходит при бурении, нефтепереработке, транспортировке и хранении нефти и нефтепродуктов [2]. В результате производственных процессов тяжелые металлы попадают в сточные воды. Поэтому вопрос обнаружения тяжелых металлов и установления их точной концентрации является достаточно актуальным. Особенно эта проблема касается морских буровых платформ, поскольку удаление таких загрязнителей из стоков непосредственно на платформе осуществлять довольно сложно.

На всех стадиях водоочистки и при закачке воды в пласт не исключены утечки и потери, так как при существующем уровне организации производства практически невозможно полностью обеспечить разобщение различных систем водоотведения. Объемы закачки воды в пласт ежегодно увеличиваются и в результате различных причин (проливы, аварии и т.д.) будет происходить попадание сточных вод в море; при значительных их количествах возможно негативное влияние на морскую фауну и флору, в первую очередь обусловленное наличием тяжелых металлов, так как ТМ аккумулируются живыми организмами и концентрируются в пищевых цепях.

Для решения этой проблемы необходимо проведение аналитического контроля содержания ионов тяжелых металлов в сточных водах буровой платформы для оценки эффективности стадий очистки пластовой, балластной и нефтесодержащей сточной воды.

Целью проведенной работы являлся выбор подходящего метода мониторинга тяжелых металлов, для этого необходимо решить ряд задач:

– выбор оптимального метода аналитического контроля ионов тяжелых металлов в производственных сточных водах непосредственно на буровой платформе;
– изучение специфики водопотребления и водоотведения объекта исследования;
– проведение анализа проб сточных вод буровой платформы на разных стадиях очистки;
– определение соответствия качества сбрасываемых вод установленным нормативам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являются пластовые и производственные воды буровой стационарной платформы, расположенной в районе Ямало-Ненецкого автономного округа.

Согласно технической документации для обеспечения технологических и бытовых нужд предприятия на буровой платформе используется морская и пресная вода.

Для места, где расположена платформа, характерен морской полярный климат, поскольку платформа размещается за Полярным кругом. Такой климат отличается суровыми погодными условиями: большую часть года составляет холодный период, средние годовые температуры ниже 0°С, повышенная влажность воздуха.

Деятельность буровой платформы включает в себя несколько этапов:

– осуществление производственных процессов бурения скважин и сбор пластовой продукции;
– разделение эмульсии нефти и воды, переработка пластовой нефти до товарной;
– хранение переработанной нефти и транспортировка ее на челночном танкере до мест реализации;
– закачка пластовой воды, отделенной от нефти обратно в пласт через нагнетательные скважины;
– использование попутного нефтяного газа на собственные нужды платформы для полного ее энергообеспечения и/или сжигание его избытков на газовом факеле (свече).

Практически на всех стадиях работы платформы образуются сточные воды различного состава:

1. Нефтесодержащие сточные воды – образуются в результате утечек и проливов нефтепродуктов в системах энергоблока, компрессорного оборудования, грузоподъемных механизмов, при ремонте и чистке

технологического оборудования; к данному виду стоков относятся также производственно-дождевые (промливневые) воды, а также балластная и забортная вода из емкостей хранения, загрязненная вода от обратной промывки фильтров, пластовая вода из уравнительного резервуара;
2. Буровые сточные воды, повторное использование которых в системе циркуляции уже невозможно, а также сточные воды, образующиеся при промывке буровой площадки, бурового оборудования и инструмента; к стокам этого вида иногда относят и остатки цементных растворов;
3. Пластовые воды;
4. Санитарные (хозяйственно-бытовые и хозфекальные) сточные воды – образуются в результате эксплуатации санитарно-гигиенических помещений, пищевого оборудования, моек камбузов и других помещений, в результате жизнедеятельности персонала;
5. Использованная морская вода – это условно чистая сточная вода из систем охлаждения компрессорного, насосного, технологического и вспомогательного оборудования и от опреснительных установок;
6. Стоки от пожаротушения.

Согласно традиционной схеме на буровой платформе, предусмотрено несколько систем водоотведения:
– система сбора, очистки и утилизации отходов бурения;
– система обработки пластовых вод;
– система очистки нефтесодержащих вод;
– система очистки хозяйственно-бытовых стоков.

Существующая проектная схема технологического комплекса предусматривает выделенную из флюида пластовую воду, вытесненную из танков-хранилищ балластную воду и сточные воды после специальной подготовки использовать для поддержания пластового давления. Система закачки воды в пласт по проекту должна функционировать непрерывно, обеспечивая полную закачку в поглощающие скважины балансового количества воды, полученного при подготовке товарной нефти, накоплении и хранении ее товарной партии; а также поддерживать пластовое давление за счет заданных объемов воды.

Закачка воды в пласт на буровой проводится согласно ГОСТ Р 53241-2008 [3]. Основные требования к закачиваемым в продуктивный коллектор пластовым водам включают следующее:
– допустимое содержание нефти и механических примесей устанавливается в зависимости от проницаемости и относительной трещиноватости коллектора;
– значение pH пластовой воды должно находиться в пределах от 4,5 до 8,5;
– при закачке воды в поровые коллекторы проницаемостью свыше 0,1 мкм 90% частиц механических примесей должно быть не крупнее 5 мкм, а при закачке воды в поровые коллекторы проницаемостью до 0,1 мкм – не крупнее 1 мкм;

– содержание растворенного кислорода в пластовой воде не должно превышать 0,5 мг/дм^3;
– в воде, нагнетаемой в продуктивные коллекторы, в пластовых водах которых не содержится сероводород или содержатся ионы железа, сероводород должен отсутствовать;
– при коррозионной активности воды свыше 0,1 мм/год необходимо предусматривать мероприятия по антикоррозийной защите трубопроводов и оборудования;
– проверка токсических свойств отводимых пластовых вод, при этом $ЛК_{50}$ (за 96 ч) при биологическом тестировании по аттестованным методикам должна быть не ниже 10 мл/дм^3 [3].

Схема водоочистки и водоподготовки, реализуемая на буровой платформе, включает в себя стадии очистки, которые обеспечивают соответствие практически всем пунктам, изложенным в ГОСТ 53241-2008.

Для выполнения требований ГОСТ по проверке токсических свойств отводимых вод необходимо, чтобы содержание ионов тяжелых металлов находилось в пределах ПДК. В противном случае летальная концентрация не будет соответствовать нормативам.

Помимо этого, при закачке воды в пласт через нагнетательную скважину возможны случаи частичного попадания нагнетаемой воды в морские воды.

Схема водопотребления, водоотведения и очистки сточных вод представлена на рисунке 1.

Пластовый флюид из скважины подвергается сепарации, в результате отделяются попутный газ, нефть и пластовая вода, которая идет на очистку в гидроциклоны, а затем в уравнительный резервуар. Производственная и забортная воды после нагревания поступают на первичную и далее на вторичную сепарации, куда также подается подтоварная и балластная воды. После второго сепаратора, вода поступает в уравнительный резервуар. После смешения стоки поступают во флотатор, затем в фильтр тонкой очистки и деаэратор. По окончании очистки вода закачивается в пласт.

Схема водоочистки на буровой платформе ориентирована в основном на удаление из сточных вод нефти, нефтепродуктов и механических примесей.

Для анализа были отобраны пробы: с нагнетания насосов от вторичного сепаратора, проба на входе во флотатор и на выходе из него; проба после фильтра тонкой очистки и деаэратора.

Нормирование вредных веществ в морских водах устанавливается в соответствии с Приказом № 552 от 13.12.2016 г. Министерства сельского хозяйства РФ [4]. В приказе предъявляются жесткие требования к нормированию ПДК тяжелых металлов в морских водах. Поэтому необходимо контролировать присутствие ионов тяжелых металлов в водах, подлежащих закачке в пласт.

Для того чтобы выбрать наиболее подходящий метод аналитического контроля ионов ТМ непосредственно на буровой платформе, было проведено

сравнение различных методик. Основными критериями для выбора метода являлись:

– продолжительность анализа и безопасность его проведения;
– возможность определения нескольких элементов одновременно;
– габаритные размеры приборов и оборудования;
– возможность автоматизации и компьютеризации
– высокая надежность приборов и оборудования при постоянной вибрации на платформе;
– простота ремонта и возможность замены оборудования;
– невысокая стоимость оборудования.

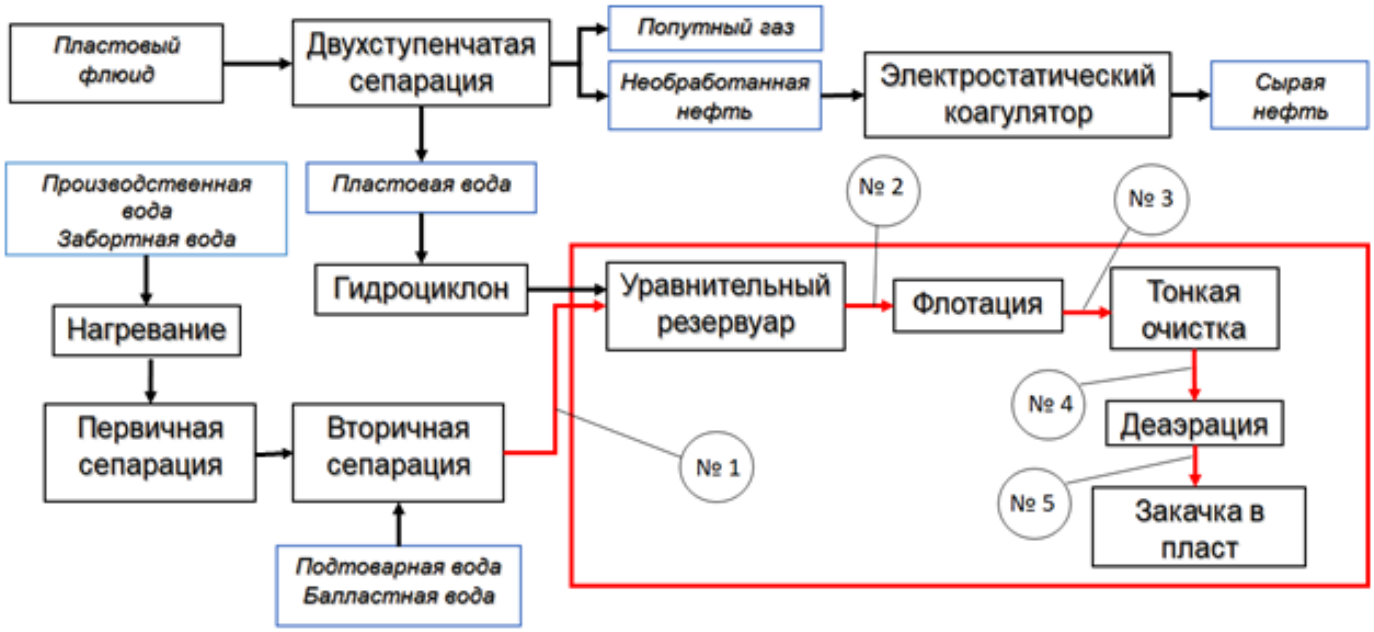


Рис. 1. Схема водопотребления, водоотведения и очистки сточных вод буровой платформы (№1–5 – точки отбора проб системы водоочистки).

Fig. 1. Scheme of water consumption, drainage and wastewater treatment of the drilling platform (No. 1–5 – sampling points of the water treatment system).

Перечисленным критериям отвечает метод инверсионной вольтамперометрии. Приборы, в основе работы которых лежит вольтамперометрический анализ имеют высокую чувствительность, что позволяет обнаруживать ионы металлов даже при низких концентрациях [5].

Отсутствует необходимость вручную производить расчеты и строить градуировочные графики, поскольку приборы оснащены автоматическими режимами выполнения измерений и расчета концентраций; анализаторы очень компактны и мобильны, что позволяет их использовать как в лаборатории, так и в полевых условиях. Кроме того, работа приборов осуществляется без инертного газа и использования вытяжных устройств, в отличие от метода атомно-абсорбционной спектроскопии. И наконец, оптимальная стоимость оборудования такого класса [6].

Эксперимент проводился на анализаторе «Экотест-ВА». Для измерений используется трехэлектродная электрохимическая ячейка, в которую входят

рабочий, вспомогательный электроды и электрод сравнения. Программное обеспечение комплекса позволяет выводить на экран вольтамперограммы, строить градуировочные графики и рассчитывать концентрации металла в анализируемой пробе.

Для анализа на «Экотест-ВА» были выбраны методики для определения Zn, Cd, Pb, Bi и Cu в природной, морской и очищенной сточной воде. Методика для определения меди и висмута отличается началом развертки потенциала, продолжительностью очистки электрода и накопления на нем иона металла [7].

Для проведения аналитического контроля вод буровой платформы были отобраны пробы сточной воды, образующейся на буровой площадке, на нескольких стадиях до и после очистки (рис. 1, табл. 1).

Таблица 1. Местоположение точек отбора проб

Table 1. Location of sampling points

Номер точки отбора пробы	Наименование точки отбора пробы
1	нагнетание насоса балластной, забортной и производственной сточных вод
2	вход на установку флотации
3	выход с установки флотации
4	выход после фильтров тонкой очистки
5	выход из деаэратора

Пробы воды на выходе из гидроциклона анализу не подвергались, поскольку в пробах содержатся остатки нефти. Для корректной работы электродов прибора «Экотест-ВА» присутствие в анализируемой пробе остатков нефтепродуктов нежелательно.

Для вольтамперометрического определения ионов тяжелых металлов необходимо исключить влияние органических соединений на ход анализа. Поэтому предварительно пробы пропустили через гидрофобный фильтр. Производитель прибора «Экотест-ВА» рекомендует проводить разбавление проб, или проведение минерализации до влажных солей (упаривание со слабым нагревом) или фотохимическую обработку в фотолизной камере ФК-12М (облучение).

Перед началом анализа было проведено разбавление проб дистиллированной водой в соотношении 1:1, чтобы снизить концентрацию органических соединений, которые могут присутствовать в пробе.

Параметры вольтамперометрического определения приведены в таблице 2, а вольтамперограммы, полученные в ходе анализа (на примере пробы №2, отобранной на входе во флотатор) – на рисунке 2.

Таблица 2. Параметры электрохимического измерения

Table 2. Parameters of electrochemical measurement

Наименование параметра	Единицы измерения	Величина параметра				
		Zn	Cd	Pb	Cu	Bi
Схема соединения		Трехэлектродная				
Скорость развертки потенциала	мВ/с	50				
Начало развертки потенциала	мВ	-1300			-950	
Конец развертки потенциала	мВ	200				
Потенциал очистки электрода	мВ	100				
Продолжительность очистки электрода:						
- для фонового электролита	сек	30			30	
- для анализируемой пробы		90			60	
- для стандартных добавок		60			60	
Диапазон измерения тока	мкА	2/200				
Продолжительность накопления иона металла:						
- для фонового электролита	сек	30			30	
- для анализируемой пробы		90			60	
- для стандартных добавок		60			60	
Параметры для расчета концентраций						
Объем электрохимической ячейки	мл	25			25	
Объем анализируемой пробы: – фоновый электролит – анализируемая проба	мл	 5 20			 5 20	
Объем добавки 1	мл	0,03			0,03	
Объем добавки 2	мл	0,03			0,03	

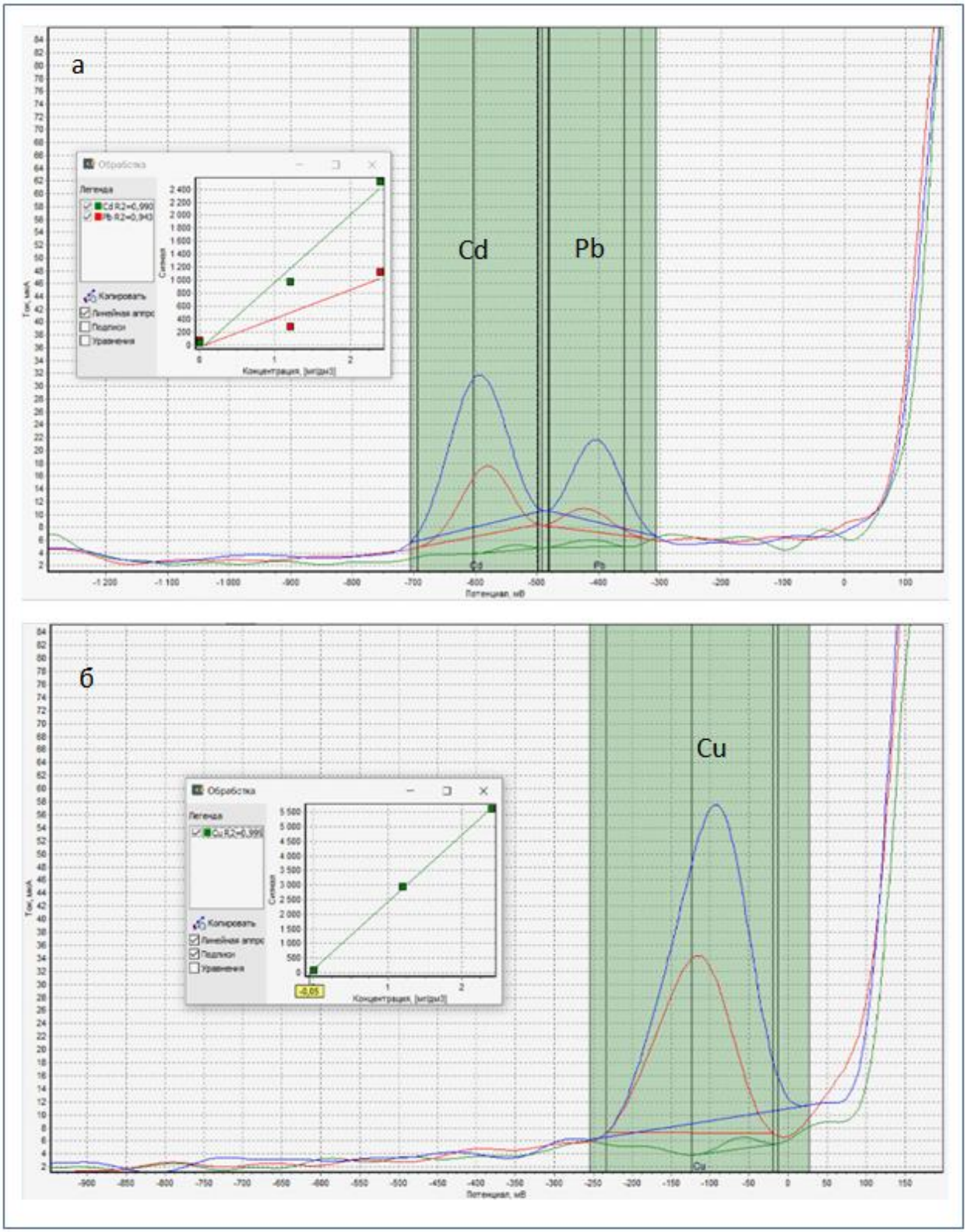


Рис. 2. Вольтамперные кривые определения содержания ионов тяжелых металлов: а – вольтамперограмма измерения Zn, Cd, Pb; б – вольтамперограмма измерения Cu, Bi.

Fig. 2. Voltage curves for determining the content of heavy metal ions: a – voltammogram for measuring Zn, Cd, Pb; b – voltammogram for measuring Cu, Bi.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам измерений и обработки полученных экспериментальных данных, было проведено сравнение концентраций ионов тяжелых металлов с

установленными нормативами ПДК в морских водах по приказу № 552 [4]. Полученные данные приведены в таблице 3.

Таблица 3. Показатели качества вод буровой платформы на разных стадиях водоочистки

Table 3. Water quality indicators of the drilling platform at different stages of water treatment

№ пробы	Результаты измерений, мг/дм^3			ПДК для морских вод, мг/дм^3			Кратность превышения ПДК		
	Cd	**Pb**	**Cu**	**Cd**	**Pb**	**Cu**	**Cd**	**Pb**	**Cu**
1	0,1383	0,0669	0,0334	0,01	0,01	0,005	13,8	6,69	6,68
2	0,2360	0,1052	0,0504				23,6	10,5	10,08
3	0,1381	0,0610	0,0290				13,81	6,1	5,8
4	0,1062	0,0469	0,0196				10,62	4,69	3,92
5	0,1061	0,0467	0,0192				10,61	4,67	3,84

В стоках, прошедших всю систему очистки на буровой, обнаружено превышение ПДК по свинцу в 4,67 раза, по кадмию в 10,61 раза, и по меди в 3,84 раза.

Ионов цинка и висмута в водах не обнаружено. При использовании приведенных методик необходимо учитывать, что на поверхности электрода могут образовываться интерметаллические соединения, поскольку медь эффективно взаимодействует с цинком и уже при соотношении цинк : медь 2:1 могут образовываться интерметаллиды состава: CuZn, $CuZn_2$ и $CuZn_3$, для которых стандартные потенциалы отличаются от стандартных потенциалов цинка. Чтобы удалить медь из проб нужно пропустить пробу через сорбирующий патрон «Диапак-ИДК». Либо в ходе измерений добавить соль галлия, с ней медь будет образовывать более устойчивые комплексы, чем с цинком. Удаление меди проводилось при помощи нитрата галлия и затем пробы анализировались повторно. Пики цинка также не были обнаружены [7,8].

Для того чтобы достичь норм ПДК по содержанию тяжелых металлов в водах, подлежащих закачке в пласт, необходимо провести модернизацию очистных сооружений. На рисунке 3 представлена технологическая схема водоочистки сточных вод буровой платформы. В верхней половине схемы – действующая система очистки (выделено красным), в нижней части – представлены рекомендации по модернизации действующей схемы (выделено зелёным).

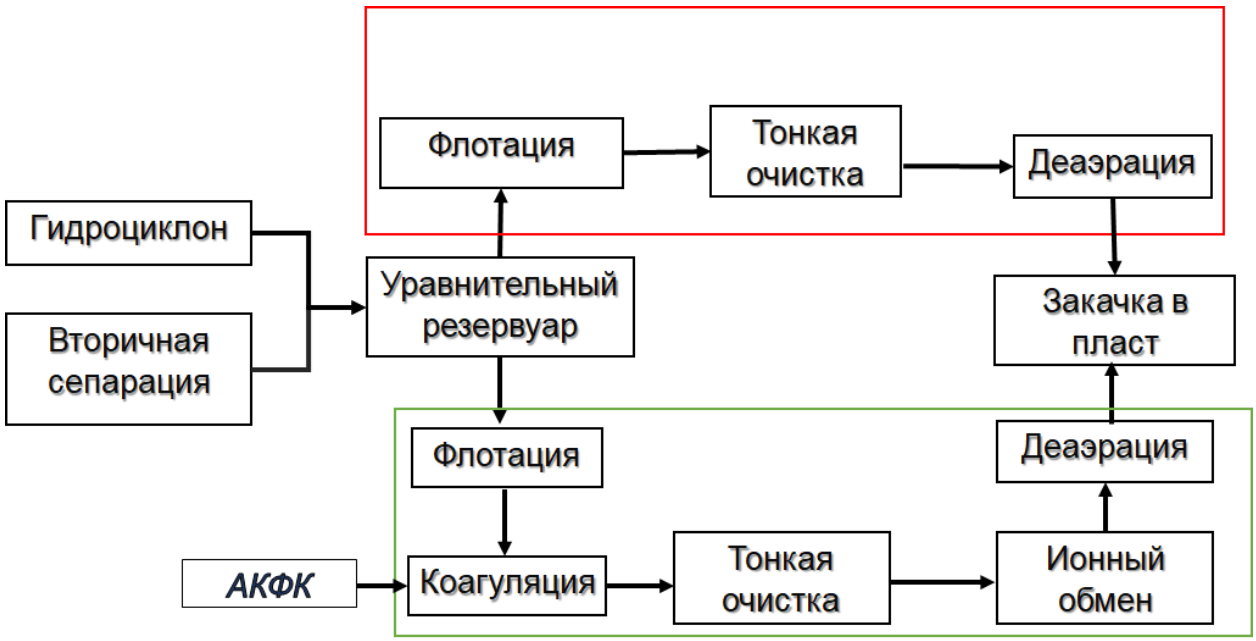


Рис. 3. Технологическая схема водоочистки сточных вод буровой платформы.

Fig. 3. Technological scheme of wastewater treatment of the drilling platform.

Предлагается после флотации стоков добавить блок коагуляции с применением смеси алюмокремниевого коагулянт-флокулянта АКФК и силокса. Применение такого реагента поможет удалять тяжелые металлы и остатки нефтепродуктов, поскольку АКФК и силокс выполняют одновременно функции коагулянта, флокулянта, осадителя и адсорбента [9]. Второе предложение по модификации очистных сооружений – добавление в систему очистки установки ионного обмена, которая в последовательной схеме должна располагаться следом за фильтром тонкой очистки. С применением процесса ионного обмена будет достигнута более глубокая степень водоочистки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Рассмотрена специфика работы буровой платформы, а именно организация процессов водопотребления и водоотведения;
- Проведена сравнительная характеристика методов анализа, определяющих содержание ионов ТМ в пробах сточных вод буровой платформы, в результате анализа был выбран метод инверсионной вольтамперометрии;
- Проведен контроль содержания ионов ТМ с использованием программного комплекса анализатора «Экотест-ВА»;
- По результатам анализа в стоках, прошедших всю систему очистки на предприятии, обнаружено превышение ПДК по свинцу в 5 раз, по кадмию в 11 раз, по меди в 4 раза;
- Предложены способы модернизации очистных сооружений, направленные на снижение концентрации ионов тяжелых металлов в стоках для закачки в пласт.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:
The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Давыдова С.Л., Тагасов В.И. (2002). *Тяжелые металлы как супертоксиканты XXI века*. М.: РУДН.
2. Дитц Л.Ю., Дудина Т.Н., Цускман Е.И., Катункина Е.В. (2020). Геоэкологические проблемы территорий нефтедобычи. *Успехи современного естествознания.* 3. 72–77. https://doi.org/10.17513/use.37348
3. ГОСТ Р 53241-2008. Геологоразведка морская. Требования к охране морской среды при разведке и освоении нефтегазовых месторождений континентального шельфа, территориального моря и прибрежной зоны. М.: Стандартинформ, 2009.
4. Приказ Минсельхоза России от 13.12.2016 N 552. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения.
5. Петров С. И., Сурикова Ж.В., Другов С.Ю. (2001). *Электрохимические методы в экологическом мониторинге.* М: РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина.
6. Универсальный вольтамперометрический анализатор «Экотест-ВА». Эконикс – Эксперт. http://www.ecosolution.ru/catalog/page014.php
7. Массовая концентрация меди, свинца, кадмия, цинка, висмута, марганца, никеля и кобальта в почвах, грунтах, донных отложениях и осадках сточных вод. Измерение методом инверсионной вольтамперометрии на вольтамперометрическом анализаторе «Экотест-ВА». М.: ООО «Эконикс-Эксперт». 2004.
8. Шеремет А.А., Ермаков С.С., Москвин Л.Н. (2008). Влияние образования интерметаллических соединений в системах Cu-Cd и Cu-Zn на аналитические сигналы этих элементов при их инверсионно-вольтамперометрическом определении на ртутно-графитовом пленочном электроде. *Научное приборостроение*, *18*(1). 82–87. https://www.elibrary.ru/download/elibrary_9614191_42922952.pdf
9. Кудрявцев П.Г., Кудрявцев Н.П., Фиговский О.Л. (2017). Очистка промышленных и сточных вод с использованием матрично-изолированных нанокомпозиционных флокулянтов-коагулянтов. *Нанотехнологии в строительстве, 9*(3), 44–61. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-3-44-61

References:

1. Davydova, S.L., Tagasov, V.I. (2002). *Heavy metals as supertoxicants of the XXI century.* M .: RUDN (in Russ.).
2. Dietz, L.Yu., Dudina, T.N., Tsuskman, E.I., Katunkina, E.V. (2020). Geoecological problems of oil production territories. *The successes of modern natural scien,*. 3. 72–77 (in Russ.). https://doi.org/10.17513/use.37348
3. GOST R 53241-2008. Geological exploration offshore. Requirements for the protection of the marine environment in the exploration and development of oil and gas fields on the continental shelf, territorial sea and coastal zone. M.: Standartinform, 2009 (in Russ.).
4. Order of the Ministry of Agriculture of Russia of 13.12.2016 N 552. On approval of water quality standards for fishery water bodies, including standards for maximum permissible concentrations of harmful substances in the waters of fishery water bodies (in Russ.).
5. Petrov, S. I., Surikova, Zh.V., Drugov, S.Yu. (2001). *Electrochemical methods in environmental monitoring*. Moscow: Gubkin University (in Russ.).
6. The universal polarograph “Ecotest-VA”. Econix–Expert Ltd (in Russ.). http://www.ecosolution.ru/catalog/page014.php

7. Mass concentration of copper, lead, cadmium, zinc, bismuth, manganese, nickel and cobalt in soils, grounds, bottom sediments and sewage sludge. Measurement by stripping voltammetry on a voltammetric analyzer "Ecotest-VA". M.: OOO "Econix-Expert". 2004 (in Russ.).
8. Sheremet, A.A., Ermakov, S.S., Moskvin, L.N. (2008). The influence of intermetallic compounds formation in copper-cadmium and copper-zinc systems on analytical signals of these elements under their stripping voltammetry determination on the mercury film glassy carbon electrode. *Scientific instrumentation. 18*(1), 82–87 (in Russ.). https://www.elibrary.ru/download/elibrary_9614191_42922952.pdf
9. Kudryavtsev, P.G., Kudryavtsev, N.P., Figovskiy, O.L. (2017). Purification of industrial and waste water using matrix-isolated nanocomposite flocculant-coagulants. *Nanotechnology in construction, 9*(3), 44–61. (in Russ.) https://doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-3-44-61

Мониторинг состояния почвы, воздуха, воды

УДК 502.3+502.5, 349.6 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20011

Оценка уровня химико-экологической безопасности арктических территорий Центральной Сибири – Красноярский край

Л. Г. Бондарева✉

Федеральное бюджетное учреждение науки «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, Мытищи, Россия, e-mail: lydiabondareva@gmail.com

Поступила в редакцию: 23.07.2021 г.; после доработки: 04.10.2021 г.; принята в печать: 07.10.2021 г.

Аннотация – Экологическое состояние Арктической территории Красноярского края определено как критическое, последствия которого будут иметь негативный результат на экосистему в целом и, следовательно, на здоровье населения в том числе. Заброшенные геологические и военные объекты ввиду своей ветхости, рассматриваются как дополнительный и, порой, существенный источник загрязнений. Приведены данные содержания основных загрязнителей в водных объектах Красноярского края. Проведены расчеты коэффициентов загрязненности воды участка нижнего течения реки Енисей. Полученные результаты показывают, что поверхностные водные объекты, протекающие по северным территориям, не могут быть использованы в качестве источника хозяйственно-питьевого водоснабжения.

Ключевые слова: территории Арктической зоны, химико-экологическая безопасность, Сибирь, вода

Monitoring soil, air, water status

UDC 502.3+502.5, 349.6 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20011

Assessment of the level of chemical and ecological safety of the arctic territories of Central Siberia - Krasnoyarsky Krai

Lydia G. Bondareva✉

Federal Scientific Centre of Hygiene named after F.F. Erisman, Moscow region, Russia
e-mail: lydiabondareva@gmail.com

Received: July 23, 2021, Revised: September 4, 2021, Accepted: October 7, 2021

Abstract – The ecological state of the Arctic territory of the Krasnoyarsk Region is defined as critical, the consequences of which will have a negative result for the ecosystem as a whole and, therefore, for the health of the population as well. Abandoned geological and military facilities, due to their dilapidation, are considered as an additional and, at times, a significant source of pollution. The data on the content of the main pollutants in the water bodies of the Krasnoyarsk Territory are presented. Calculations of water pollution coefficients in the lower reaches of the Yenisei River

have been carried out. The results obtained show that surface water bodies flowing through the northern territories cannot be used as a source of drinking water supply.

Keywords: territories of the Arctic zone, chemical and environmental safety, Siberia, water

---

ВВЕДЕНИЕ

Арктические территории составляют значительную часть суши Российской Федерации [1, 2]. Экономическое развитие этих территорий обусловлено современными реалиями и основывается на указе Президента РФ от 26 октября 2020 г. № 645 «О Стратегии развития Арктической зоны Российской Федерации и обеспечения национальной безопасности на период до 2035 года». Правовую основу вышеуказанной Стратегии составляют:

– Конституция Российской Федерации, Федеральный закон от 28 июня 2014 г. № 172-ФЗ «О стратегическом планировании в Российской Федерации»,
– Стратегия национальной безопасности Российской Федерации,
– Концепция внешней политики Российской Федерации,
– Стратегия научно-технологического развития Российской Федерации,
– Основы государственной политики регионального развития Российской Федерации на период до 2025 года,
– Указы Президента Российской Федерации:
  - от 2 мая 2014 г. № 296 «О сухопутных территориях Арктической зоны Российской Федерации»,
  - от 7 мая 2018 г. № 204 «О национальных целях и стратегических задачах развития Российской Федерации на период до 2024 года»
  - от 21 июля 2020 г. № 474 «О национальных целях развития Российской Федерации на период до 2030 года».

Проблемы окружающей среды стоят во главе угла при освоения полярных районов. Арктика – один из самых уязвимых для любого воздействия регионов мира, а потому любая хозяйственная деятельность здесь должна вестись чрезвычайно бережно и с учетом ее возможных экологических последствий [2–5].

Северные территории Красноярского края интенсивно осваиваются в течение XX–XXI веков, это – и лесоперерабатывающая, и горнодобывающая промышленности, и др. Особое место занимает проведение девяти подземных ядерных взрывов, которые проводились в толще вечной мерзлоты в мирных целях [6]. В виду всеобщего потепления климата происходит и таяние вечной мерзлоты. Следовательно, возникает проблема в выносе радиоактивных веществ, образованных в результате этих взрывов, и их распространение в окружающей среде на значительные территории.

С учетом интенсивного развития нефтегазовой добычи на северных территориях региона Центральной Сибири в последнее время, обостряется проблема нефтяного загрязнения территорий [7, 8].

На Арктических территориях проживает как оседлое население, так и жители, работающее вахтовым методом. Поэтому оценка рисков здоровью населения всех категорий, в особенности при воздействии некачественной

питьевой воды, является основополагающей задачей, как региональной, так и государственной политики [9–12].

Цель статьи: по результатам мониторинговых исследований оценить уровень химико-экологической безопасности Арктических территорий Красноярского края.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты и методы

Пробы воды отобраны в 2011–2017 гг. в летне-осеннюю межень в соответствии с нормативными документами [13, 14] из поверхностных водных объектов, имеющих различные источники питания, в прямом, либо косвенном виде связанных с рекой Енисей. Основные источники питания поверхностных водоемов в районе исследования – талые и частично дождевые воды, а также разгружающиеся в гидросеть воды верховых и низинных болот, образующие болотные массивы [15]. Области разгрузки подземных вод приурочены к выходам на дневную поверхность и распространены на некоторых притоках в северных территориях Красноярского края.

Определение нефтепродуктов, фенолов, метанола и металлов в пробах воды проводили по методикам, описанным в [16], там же приведен пример хроматограммы, полученный при анализе пробы воды на содержание метанола.

Пробы воды измеряли на содержание гамма-излучающих радионуклидов (^{40}K, ^{60}Co, ^{137}Cs, изотопов ^{152}Eu, ^{241}Am и др.) гамма-спектрометрическим методом с использованием спектрометра фирмы Canberra (США) с детектором из сверхчистого германия (HPGe), позволяющим измерять гамма-спектр в диапазоне энергии от 30 до 3000 кэВ с разрешением 2 кэВ и регистрировать радионуклиды в пробах жидких и твердых фракций без дополнительной подготовки [17].

Карта-схема пунктов отбора проб воды в районе г. Игарки приведена в [16].

Статистическую обработку результатов количественного химического и токсикологического анализов проводили с использованием методов кластерного, факторного и регрессионного анализа с помощью программного продукта STATISTICA 6,0 [18, 19]. Достоверность полученных результатов оценивали с использованием коэффициента Стьюдента ($p < 0,05$) [18, 19].

РЕЗУЛЬТАТЫ

В таблице 1 приведены данные по содержанию химических элементов в пробах воды реки Енисей (нижнее течение).

Представленные в таблице 1 данные свидетельствуют о постоянном поступлении в поверхностные водоемы на исследуемых территориях химических веществ, в результате разрушения под воздействием внешних условий брошенных металлоконструкций и других объектов.

Таблица 1. Содержание химических элементов в пробах воды реки Енисей – нижнее течение, отбор 2011-2017 г., (среднее значение, мкг/л), n^{*}=120, p^{**}=0,95

Table 1. Content of chemical elements in water samples from the Yenisei River - downstream, sampling 2011-2017, (average value, μg / l), n = 120, p = 0.95

Элемент	Содержание, мкг/л	Элемент	Содержание, мкг/л	Элемент	Содержание, мкг/л
Na	700–6000 (5400)	K	1300–1500 (1450)	Zn	3–700 (638)
Mg	1500–8000 (6800)	V	1–5 (3,8)	As	0,2–7,0 (5,3)
Al	10–80 (67)	Cr	0,9–10,0 (7,9)	Se	2–30 (17)
Si	1000–9000 (7450)	Mn	18–200 (153)	Sr	120–600 (480)
P	50–1500 (1250)	Co	0,2–4,0 (3,2)	Hg	0,04–0,6 (0,54)
S	3000–80000 (64000)	Ni	1–11 (9,7)	Pb	0,09–3,7 (2,5)
Cl	1000–80000 (71000)	Cu	3–32 (28)	U	1,2–3,9 (2,4)

*n – количество исследуемых образцов,
**p – доверительная вероятность, в данном случае 95%

В таблице 2 представлены результаты исследований содержания металлов в воде притоков реки Енисей (р. Черная, р. Гравийка,) также относящихся к исследуемой территории.

Таблица 2. Содержание некоторых металлов в пробах воды поверхностных водоемов района г. Игарка (2011-2017 гг.), n=80, p=0,95

Table 2. Content of some metals in water samples from surface water bodies of the Igarka area (2011-2017), n = 80, p = 0.95

Пункты отбора*	Содержание, мкг/л					
	Al	Mn	Fe	Ni	Zn	Hg
ПДК	300	100	300	20	1000	0,5
№ 1	13±1	3,00±0,15	**400±20**	2,0±0,1	7,0±0,4	0,06±0,01
№ 5	29,0±1,5	27,0±1,4	**400±20**	5,0±0,3	4,0±0,2	0,2±0,1
№ 7	28,0±1,4	11±1	**400±20**	4,0±0,2	16,0±0,8	0,1±0,1
№ 8	**800±40**	**170±9**	**6700±335**	20±1	16,0±0,8	**0,6±0,1**
№ 9	3,0±0,2	2,0±0,1	**1000±50**	5,0±0,3	0,07±0,01	0,1±0,1
№ 10	110±6	5,0±0,3	**500±25**	4,0±0,2	23,0±1,2	0,2±0,1

*1 – фарватер р. Енисей; 5 – приток р. Чёрная; 6 – р. Гравийка; 7 – городской водозабор (р. Гравийка); 8 – Норильская геологоразведочная экспедиция (НГРЭ); 9 – Тропосферная радиорелейная станция ТРРС 14/104 «Импульс» (в/ч 74233); 10 – устье р. Чёрная.

Анализ проб воды на содержание металлов указывает на критическое состояние водного источника, протекающего вблизи заброшенной Норильской геологоразведочной экспедиции (НГРЭ) (табл. 2).

Обнаружено, что содержание трех металлов, превышает гигиенические требования к водным объектам хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [20]: Fe – до 22 ПДК; Al – до 3 ПДК. Содержание Hg незначительно превышает ПДК.

Считается, что одним из возможных источников поступления аномальных концентраций Fe, Al, Hg и других выявленных металлов могут быть процессы, связанные с геохимическими реакциями, протекающими при воздействии добытых и оставленных на поверхности горных пород с окружающей средой.

Источниками поступления этих металлов могут быть процессы химического выветривания кернов горных пород, которые были складированы в кернохранилищах НГРЭ и впоследствии брошены.

Повышенное содержание железа также объяснимо, во-первых, именно с точки зрения геохимических процессов, связанных, прежде всего, с естественным вымыванием русловых пород, составляющих русловое дно изученных притоков реки Енисей. И во-вторых, брошенные под открытым небом металлоконструкции в результате естественной коррозии, также являются источником поступления железа в водные источники.

На рисунке 1 приведены значения содержания нефтепродуктов в исследуемых пробах воды. Из представленных данных особое внимание обращают на себя, результаты по образцам воды, отобранным в пункте отбора № 5 (река Черная). Содержание нефтепродуктов в пробах превышает ПДК для питьевой воды в 27 раз. Источник поступления нефтепродуктов в настоящее время не установлен. В пробах пункта отбора № 9 содержание нефтепродуктов превышает в 2,5 раз ПДК [20]. В этом случае достоверно установлен источник поступления – это наружные и вкопанные в землю емкости для горюче-смазочных материалов, которые под воздействием климатических условий разрушаются. Это приводит к тому, что остатки содержимого поступают в протекающий по участку водоем.

Результаты анализа образцов воды, отобранных из исследуемых притоков реки Енисей на содержание метанола, указали на необходимость проведения детального исследования региона с целью выявления источника поступления опасного вещества в водные объекты, в том числе и в объекты, используемые для городского водозабора в хозяйственно-питьевых целях. Зафиксировано 180 мг/л метанола в воде реки Гравийка, что в 60 раз больше ПДК для водных источников, используемых для питьевого водоснабжения (3 мг/л [20]). Также установлено превышение содержания метанола в 1,6 раз в ручьях, протекающих по территории АЗС.

Содержание радионуклидов во всех исследуемых пробах воды не превышало фоновых значений для поверхностных водных источников Северного полушария [21].

В исследуемых пробах воды всех изученных водных источников содержание фенолов не превышало значений ПДК хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования и составляло 0,1 – 0,3 ПДК.

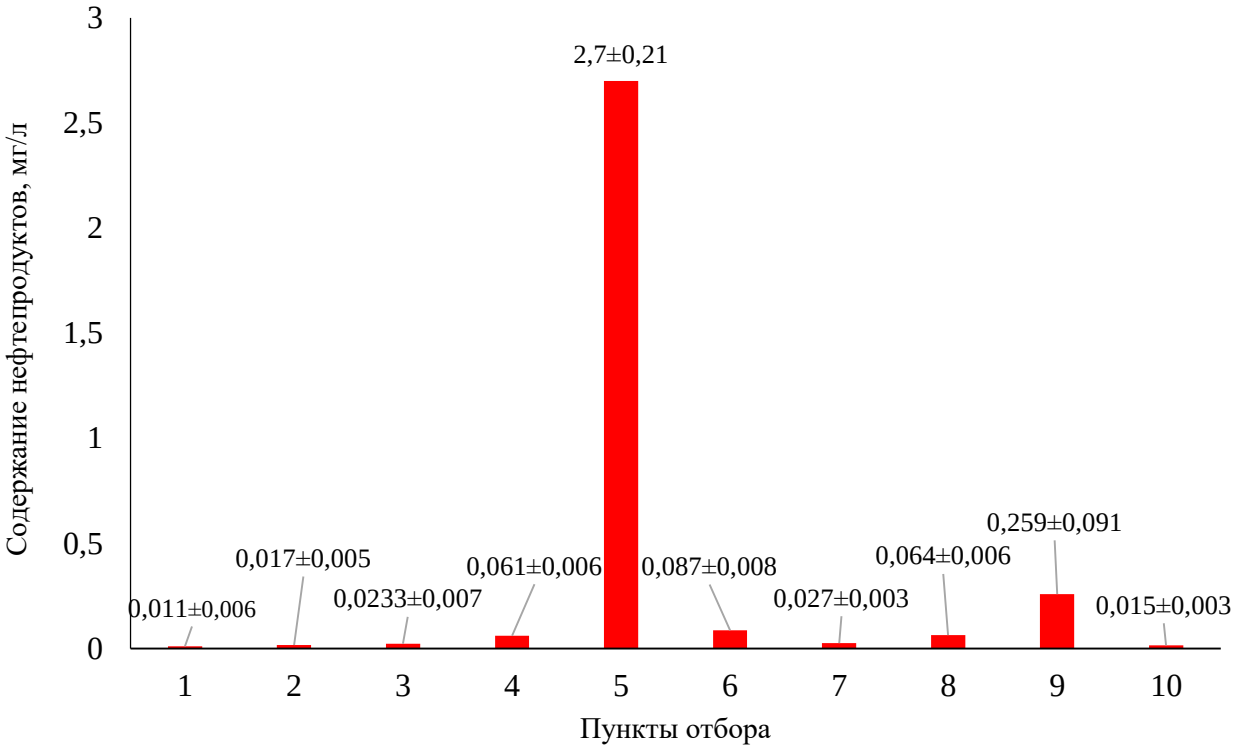


Рис. 1. Сравнительная диаграмма содержания нефтепродуктов в пробах воды исследуемых водоемов, n=50, p=0,95. Пункты отбора: *1* – фарватер р. Енисей; *2* – склад опилок*; 3* – родник; *4* – ручей АЗС; *5* – р. Чёрная; *6* – р. Гравийка; *7* – городской водозабор (р. Гравийка); *8* – Норильская геологоразведочная экспедиция (НГРЭ); *9* – Тропосферная радиорелейная станция ТРРС 14/104 «Импульс» (в/ч 74233); *10* – устье р. Чёрная.
ПДК хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования 0,1 мг/л [20],
ПДК для водных объектов рыбохозяйственного назначения 0,05 мг/л [22]

Fig. 1. Comparative diagram of the content of oil products in water samples from the studied reservoirs, n = 50, p = 0.95. Sampling points: 1 – fairway r. Yenisei; 2 – sawdust warehouse; 3 – spring; 4 – petrol station stream; 5 – p. Black; 6 – p. Gravel; 7 – city water intake (Graviyka river); 8 – Norilsk exploration expedition (OGRE); 9 – Tropospheric radio relay station TRRS 14/104 “Impulse” (military unit 74233); 10 – the mouth of the river. Black.
MPC for household and drinking and cultural and household water use 0.1 mg / l [20],
MPC for water bodies for fishery purposes 0.05 mg / l [22]

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Качество природных вод, используемых человеком, является одним из определяющих факторов его нормальной жизнедеятельности. На основании разработанных и утвержденных рекомендаций Росгидромета [23, 24], применяется математический аппарат для оценки опасности токсичности загрязнения по химическим показателям. Для этого используются данные мониторинга состояния водных источников, на основании которых разрабатываются критерии оценки уровня токсического загрязнения с учетом класса опасности выявленных загрязнителей.

При этом ранжирование проводится, как по отдельным группам веществ, так и по всей их сумме, а для отнесения к рангам токсического загрязнения используются наиболее жесткие параметры превышений нормативов ПДК.

Метод по суммарным коэффициентам загрязненности воды используется для расчетов комплексных показателей загрязненности и основывается на расчетах различных коэффициентов загрязненности воды [24]:

– по сумме кратности превышения величин концентраций токсичных загрязняющих веществ по отношению к их ПДК;
– по сумме кратности превышения величин концентраций токсичных загрязняющих веществ по отношению к их максимальным фоновым величинам в данном регионе, если ПДК превышены даже в фоновом створе.

Для каждого загрязнителя рассчитывается свой коэффициент загрязненности (Y_i):

$$Y_i = \frac{C_i}{ПДК_i}, \quad (1)$$

где C_i – концентрация i-го компонента состава загрязнения, мг/л,
$ПДК_i$ – ПДК i-го компонента состава загрязнения, мг/л.

Далее рассчитывают суммарный коэффициент загрязненности $Y_{сум}$ для всех токсичных загрязняющих веществ, обнаруженных в воде в результате химического анализа, используя формулу:

$$\Sigma Y_{сум} = \Sigma\frac{C_i}{ПДК_i} \quad (2)$$

Показателем экологической опасности является превышение коэффициентов загрязненности по сравнению с фоновым участком более чем в 30 раз [24].

На основании данных по содержанию основных загрязнителей в воде (таблица 1) и используя предложенные в Рекомендациях [24] формулы 1 и 2, проведены расчеты коэффициентов загрязненности воды участка нижнего течения реки Енисей (таблица 3), которая протекает по Арктической и Приарктической территориям Красноярского края.

По результатам проведенных расчетов сделано следующее заключение. Вода реки Енисей в нижнем течении является умеренно токсичной (загрязненной), так как сумма загрязняющих веществ, относящихся к 1 и 2 классу опасности, составляет 2,086 ПДК, а сумма загрязняющих веществ 3 и 4 класса опасности – 16,1328.

В виду того, что рассчитанный суммарный коэффициент загрязненности составляет 18,219, что является ниже критического значения 30, можно заключить, что для реки Енисей в нижнем течении и прилегающим притокам острая экологическая опасность отсутствует. Однако при этом содержание некоторых веществ превышает установленные ПДК. Следовательно, эти водные ресурсы в настоящий момент не могут быть рассмотрены как источники питьевого водоснабжения.

Таблица 3. Коэффициенты загрязненности воды на участке нижнего течения реки Енисей и прилегающим притокам

Table 3. Coefficients of the water pollution level in the section of the lower reaches of the Yenisei River

Компонент	ПДК, мг/л	КО*	Содержание, мг/л	Y_i
As	0,01	1	0,0053	0,53
Cu	1,0	3	0,0028	0,0028
Mn	0,01	4	0,153	15,3
Co	0,1	2	0,0032	0,032
Ni	0,01	3	0,0097	0,097
Cr	0,07	3	0,002	0,02
Zn	0,01	3	0,005	0,5
Hg	0,0005	1	0,00054	1,08
Pb	0,006	2	0,0025	0,42
Растворимые соединения урана	0,1	2	0,0024	0,024
Хлориды (общие)	300	4	64	0,213
Суммарный коэффициент загрязненности				**18,219**

*класс опасности

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных многолетних наблюдений за состоянием водных источников нижнего течения реки Енисей, протекающих по Арктической и Приарктической территориям Красноярского края было установлено следующее:

– экологическое состояние арктической территории Красноярского края определено как критическое, последствия которого будут иметь негативный результат для здоровья населения, проживающего постоянно или вахтовым методом на исследуемых территориях;
– заброшенные геологические и военные объекты в виду своей ветхости, рассматриваются как дополнительный и, порой, существенный источник загрязнений;
– поверхностные водоемы, протекающие по северным территориям, не могут быть использованы в качестве источника питьевого водоснабжения.

Следовательно, необходима разработка мер по улучшению ситуации с питьевой водой в системах водоснабжения населенных пунктов, располагаемых в нижнем течении реки Енисей [25, 26].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке отраслевой программы Роспотребнадзора (фундаментальные исследования).

ACKNOWLEDGEMENT

The work was supported by Russian Federal Service for Surveillance on Consumer Rights Protection and Human Wellbeing (Rospotrebnadzor) – (Fundamental investigation).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. *Арктический регион. Проблемы международного сотрудничества*. Хрестоматия в 3-х томах. Рос. совет по межд. делам. Ред: Иванов, И.С.. (2013). М.: Аспект Пресс.
2. Котова Е.И., Коробов В.Б., Павленко В.И. (2018). Экстремальные загрязнения на территории Арктической зоны Российской Федерации: случаи и анализ. *Проблемы региональной экологии*. 12, 67–72.
3. Лексин В.Н., Порфирьев Б.Н. (2017). Социально-экономические приоритеты устойчивого развития Арктического макрорегиона России. *Экономика региона*. (13), 985–1001.
4. Израэль Ю.А., Павлов А.В., Анохин Ю. А. и др. (2006). Статистические оценки динамики изменения элементов климата в районах вечной мерзлоты на территории Российской Федерации. *Метеорология и гидрология*. 5, 27–38.
5. Твейдтел С. и др. ЮНЕП предупреждает, что Арктика становится все более уязвимой. Полярный отдел GRID News. 13.08.2012. http://www.grida.no/polar/news/2449.aspx (дата обращения 03.06.2021).
6. Справка о подземных ядерных взрывах, проведенных в промышленных (мирных) целях на территории Красноярского края в 1975–1982 гг.: *Фондовые материалы ФГУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Красноярском крае»* (1994). Красноярск.
7. Конторович А.Э., Бурштейн Л.М., Лившиц В.Р., Рыжкова С.В. (2019) Главные направления развития нефтяного комплекса России в первой половине XXI века. *Вестник Российской Академии Наук*. 89, 1095–1104.
8. Злобин А. Крупнейшая катастрофа в Арктике: что известно о разливе топлива под Норильском. 04.06.20. https://www.forbes.ru/obshchestvo-photogallery/402193-krupneyshayakatastrofa-v-arktike-chto-izvestno-o-razlive-topliva. (дата обращения 04.06.2021).
9. Авалиани С.Л., Безпалько Л.Е., Бобкова Т.Е. и др. (2013). Перспективные направления развития методологии анализа риска в России. *Гигиена и санитария*. 1, 33–35.
10. Анализ риска здоровью в стратегии государственного социально-экономического развития. Под общ. ред. Онищенко Г.Г., Зайцевой Н.В. (2014). Пермь: Перм. нац. исслед. политехн. ун-т.
11. Зайцева Н.В., Устинова О.Ю., Землянова М.А. (2015). Медико-профилактические технологии управления риском нарушений здоровья, ассоциированных с воздействием факторов среды обитания. *Гигиена и санитария*. 2, 109–113.
12. Рахманин Ю.А., Новиков С.М., Авалиани С.Л. и др. (2015). Современные проблемы оценки риска воздействия факторов окружающей среды на здоровье населения и пути ее совершенствования. *Анализ риска здоровью*. 10, 4–11.
13. ГОСТ Р 59024-2020. Вода. Общие требования к отбору проб
14. ГОСТ Р 51593–2000. Вода питьевая. Отбор проб
15. Григорьев Н. Ф. (1992). Мерзлотно-гидрогеологическое особенности района г. Игарки. Якутск: Изд-во ИМЗ СО РАН.

16. Л.Г. Бондарева А.С., Жук В.В., Сурсякова А.И., Рубайло Н.И., Тананаев И.Г. (2013). Химико-экологическое состояние района г. Игарка Красноярского края. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 3, 313–320. http://elib.sfu-kras.ru/bitstream/handle/2311/9975/Bondareva.pdf?sequence=1
17. Bondareva, L., Zhizhaev, A. (2010). Radiation-Chemical Situation of the waters of the middle reach of the River Yenisei (Russian Federation) *Journal of Environmental Science and Engineering*. 4, 1–11.
18. Боровиков В.П. (2003). STATISTICA. Искусство анализа данных на компьютере: для профессионалов. СПб.: Питер.
19. Рубан А.И. (2004). Методы анализа данных: учеб. пособие, 2-е. изд., исправ. и доп. Красноярск: ИПЦ КГТУ.
20. ГН 2.1.5.2280–07 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Дополнения и изменения №1 к ГН 2.1.5.1315–03». http://docs.cntd.ru/document/902068765 (дата обращения 05.06.2021)
21. Носов А.В., Крылов А.Л., Киселев В.П., Казаков С.В. (2010). *Моделирование миграции радионуклидов в поверхностных водах*. Под ред. Арутюняна Р. В. Москва Наука.
22. Приказ Росрыболовства от 18.01.2010 № 20 об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_98704/ (дата обращения 06.06.2021)
23. РД 52.24.309–2016. Руководящий документ «Организация и проведение режимных наблюдений за загрязнением поверхностных вод суши» Росгидромет. Ростов-на-Дону, 2016 г.
24. Р 52.24.756-2011. Рекомендации «Критерии оценки опасности токсического загрязнения поверхностных вод суши при чрезвычайных ситуациях (в случаях загрязнения)» Росгидромет. Ростов-на-Дону, 2011 г.
25. Горяев Д.В., Тихонова И.В., Торотенкова Н.Н. (2016). Гигиеническая оценка качества питьевой воды и риска для здоровья населения Красноярского края. *Анализ риска здоровью*. 3, 35–42.
26. Дударев А.А., Одланд Й.О. (2017). Здоровье человека в связи с загрязнением Арктики – результаты и перспективы международных исследований под эгидой АМАП. *Экология человека*. 9, 3–14.

References:

1. *Arctic region. International cooperation problems.* Reader in 3 volumes. Grew up. advice on int. business. Edited by I.S. Ivanov. (2013). M.: Aspect Press.
2. Kotova, E.I., Korobov, V.B., & Pavlenko, V.I. Extreme pollution in the Arctic zone of the Russian Federation: cases and analysis. *Regional ecology problems*. 2018; 12: 67–72.
3. Leksin, V.N. & Porfiriev, B.N. (2017). Socio-economic priorities for sustainable development of the Arctic macro-region of Russia. *Economy of the region*. (13), 985–1001.
4. Izrael, Yu.A., Pavlov, A.V., Anokhin, Yu.A et al. (2006). Statistical assessments of the dynamics of changes in climate elements in permafrost regions on the territory of the Russian Federation. *Meteorology and Hydrology*. 5, 27–38.
5. Tweidtel, S. et al. UNEP warns that the Arctic is becoming increasingly vulnerable. Polar Division GRID News. 13.08.2012. http://www.grida.no/polar/news/2449.aspx (accessed 06.03.2021).
6. Information about underground nuclear explosions carried out for industrial (peaceful) purposes on the territory of the Krasnoyarsk Territory in 1975–1982: Stock materials of the FGUZ “Center for Hygiene and Epidemiology in the Krasnoyarsk Territory” (1994). Krasnoyarsk.

7. Kontorovich, A.E., Burshtein, L.M., Livshits, V.R., & Ryzhkova, S.V. (2019) The main directions of development of the oil complex of Russia in the first half of the XXI century. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences*. 89.1095–1104.
8. Zlobin, A. The largest disaster in the Arctic: what is known about the fuel spill near Norilsk. 04.06.20. https://www.forbes.ru/obshchestvo-photogallery/402193-krupneyshayakatastrofa-v-arktike-chto-izvestno-o-razlive-topliva. (accessed 06.04.2021).
9. Avaliani, S.L., Bezpalko, L.E., Bobkova, T.E. et al. (2013). Promising directions for the development of risk analysis methodology in Russia. *Hygiene and sanitation.* 1, 33–35.
10. Analysis of health risk in the strategy of state socio-economic development. Under total. ed. Onishchenko, G.G., Zaitseva, N.V. (2014). Perm: Publishing house Perm. nat. issled. polytechnic un-that.
11. Zaitseva, N.V., Ustinova, O.Yu., & Zemlyanova, M.A. (2015). Medical and preventive technologies for managing the risk of health disorders associated with the impact of environmental factors. *Hygiene and sanitation*. 2, 109–113.
12. Rakhmanin, Yu.A., Novikov, S.M., Avaliani, S.L. et al. (2015). Modern problems of assessing the risk of the impact of environmental factors on public health and ways to improve it. *Health risk analysis.* 10, 4–11.
13. GOST 59024-2020: Water. General requirements for sampling
14. GOST R 51593-2000. Drinking water. Sample selection
15. Grigoriev, N.F. (1992). Permafrost and hydrogeological features of the Igarka area. Yakutsk: Publishing house of IMZ SB RAS.
16. Bondareva, L.G., Zhokc, A.S., Sursyakova, V.V., Rubaylo, A.I., Tananaev, N.I., & Tananaev, I.G. (2013) Chemical and Ecological Status of the District Igarka Krasnoyarsk Territory. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 3, 313–320. http://elib.sfu-kras.ru/bitstream/handle/2311/9975/Bondareva.pdf?sequence=1
17. Bondareva, L. & Zhizhaev, A. (2010). Radiation-Chemical Situation of the waters of the middle reach of the River Yenisei (Russian Federation) *Journal of Environmental Science and Engineering*. 4, 1–11.
18. Borovikov, V.P. (2003). STATISTICA. The Art of Computer Data Analysis: For Professionals. SPb.: Piter.
19. Ruban, A.I. (2004). Data analysis methods: textbook allowance, 2nd. ed., corrected and add. Krasnoyarsk: IPC KSTU.
20. GN 2.1.5.2280-07 “Maximum permissible concentration (MPC) of chemical substances in water of water bodies of household, drinking and cultural and household water use. Additions and changes No. 1 to GN 2.1.5.1315-03”. http://docs.cntd.ru/document/902068765 (accessed 06.06.2021)
21. Nosov, A.V., Krylov, A.L., Kiselev, V.P., & Kazakov S.V. (2010). *Modeling the migration of radionuclides in surface waters.* Ed. Harutyunyan R.V. Moscow Science.
22. Order of the Federal Agency for Fishery of 18.01.2010 No. 20 on the approval of water quality standards for fishery water bodies, including standards for maximum permissible concentrations of harmful substances in the waters of fishery water bodies http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_98704/ (accessed 06.06.2021)
23. RD 52.24.309–92. (1992). Organization and carrying out of routine observations of pollution of surface waters of land on the network of Roskomhydromet: method decree. Protection of Nature. Hydrosphere. SPb.: Gidrometeoizdat, 1992.
24. R 52.24.756-2011. Recommendations “Criteria for assessing the hazard of toxic pollution of surface land waters in emergency situations (in cases of pollution)” Rostov-on-Don, 2011
25. Goryaev, D.V., Tikhonova, I.V., & Torotenkova, N.N. (2016). Hygienic assessment of drinking water quality and health risks for the population of the Krasnoyarsk Territory. *Health risk analysis*. 3, 35–42.

26. Dudarev, A.A. & Odland, Y.O. (2017). Human health in connection with the pollution of the Arctic – the results and prospects of international research under the auspices of AMAP. *Human ecology*. 9, 3–14.

Химическая безопасность пищевой продукции

УДК 543.6 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20012

Миграция бисфенола А из бутылок для питья многоразового использования, поступающих на российский рынок

***О. А. Сперанская*[1]✉, *Я. Г. Гурский*[2]**

[1]Центр «Эко-Согласие» – Программа по химической безопасности, Москва, Россия,
e-mail: speransk2004@mail.ru
[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный медицинский исследовательский центр кардиологии», Москва, Россия

Поступила в редакцию: 03.08.2021 г.; после доработки: 28.10.2021 г.; принята в печать: 02.11.2021 г.

Аннотация – В статье представлены результаты исследования миграции в воду бисфенола А (BPA) из поликарбонатных бутылок многоразового использования для питья. Бисфенол А относится к веществам, нарушающим работу эндокринной системы. Несмотря на растущее потребление поликарбонатного пластика, миграция бисфенола А из пищевой тары в России не нормируется. В статье подчеркивается, что BPA может мигрировать из пищевых контейнеров в продукты питания, которые являются основным источником поступления BPA в организм человека. Учитывая рост использования пластиковой тары для продуктов и напитков, важно исследовать миграцию BPA в напитки и пищевые продукты. Полученные данные показывают, что, несмотря на большой разброс, уровни высвобождения BPA из рассматриваемых образцов бутылок не превышают максимально допустимый уровень высвобождения BPA из тары, установленной в Европейском Союзе. Полученные данные также не превышают показатели, установленные отечественными нормативами в разных средах. В статье обсуждаются особенности токсикологии BPA, реакции организма, способы выведения и важность внимания к микродозам загрязнения.

Ключевые слова: бисфенол А, пищевой пластик, миграция из тары, нарушения работы эндокринной системы, выведение из организма.

Chemical safety of food products

UDC 543.6 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20012

Bisphenol A migration from reusable drinking bottles. Case study of Russian market

***Olga A. Speranskaya*[1]✉ *and Yaroslav G. Gurskiy*[2]**

[1]Center «Eco-Accord», – Chemical Safety Programm, Moscow, Russia
e-mail: speransk2004@mail.ru
[2]Federal State Budgetary Institution “National Medical Research Centre of Cardiology” of Ministry of Health of the Russian Federation

Received: August 03, 2021; Revised: October 28, 2021; Accepted: November 2, 2021

Abstract – This article presents the results of a study on the migration of bisphenol A (BPA) from polycarbonate reusable water bottles into water. Bisphenol A refers to substances that disrupt the endocrine system. Despite the growing consumption of polycarbonate plastic, the migration of Bisphenol A from food containers is not regulated in Russia. The article emphasizes that BPA can migrate from food containers to food, which is the main source of BPA intake into the human body. Given the increasing use of plastic food and beverage containers, it is important to investigate the migration of BPA into beverages and food products. The data obtained show that, despite the wide variation, the BPA release levels from the sample bottles in question do not exceed the maximum allowable BPA release level from containers set by the European Union. The data obtained also do not exceed the values established by domestic regulations in different environments. The article discusses the peculiarities of BPA toxicology, body reactions, excretion methods, and the importance of attention to microdoses of contamination.

Keywords: bisphenol A, food plastic, migration from packing materials, disruption of endocrine system, excretion from the body.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема бисфенола А (BPA)

Бисфенол А (BPA) – тривиальное название 2,2-(4,4'-дигидроксидифенил)пропан, 4,4'-изопропилдифенол или 2,2'-бис(4-гидроксифенил)пропан (CAS # 80-05-7). Данные, полученные Американским национальным Центром по контролю заболеваний на основе анализа BPA в моче 2517 человек, подтвердили наличие BPA практически у всех участников исследования, что свидетельствует о широком распространении воздействия BPA на население [1, 2]. Бисфенол А относится к веществам, нарушающим работу эндокринной системы. Исследования показали, что перинатальное воздействие BPA и воздействие в раннем возрасте связаны с проблемами поведения у детей [3–7]. Воздействие BPA на человеческий организм увеличивает вероятность возникновения некоторых видов рака у взрослых и отклонения развития у детей [8]. Несмотря на токсичность, по данным обзора мирового рынка BPA на 2021 г. и прогноз до 2030 г., его производство будет только расти [9]. При этом основными потребителями это вещества являются страны Азиатско-Тихоокеанского региона, Европы и Северной Америки.

Потребительские товары как источник воздействия BPA

Бисфенол А является продуктом переработки фенола и в основном используется при производстве поликарбонатного пластика, а также эпоксидных смол и добавок к другим пластикам, увеличивающим их механическую жесткость. Эти полимерные материалы используются для производства различных изделий, включая внутренние покрытия металлических консервных банок и пластиковые контейнеры для продуктов питания и напитков. BPA может мигрировать из пищевых контейнеров в продукты питания, которые являются основным источником поступления BPA в организм человека. Учитывая рост использования пластиковой тары для продуктов и напитков, важно исследовать миграцию BPA в напитки и пищевые продукты. Подобные данные были получены в разных странах, включая исследование связи между использованием

поликарбонатной тары для напитков и концентрацией BPA в моче у людей [10, 11]. Для России подобные данные особенно важны, учитывая тот факт, что в стране ни содержание BPA в таре, ни утечка из тары не нормируются. Согласно ГОСТ 12.1.007-76, по степени воздействия на организм BPA относится к веществам 3-го класса опасности (умеренно опасные вещества). Предельно допустимая концентрации (ПДК) BPA в воздухе рабочей зоны составляет 5 мг/м^3 [12]. ПДК для содержания бисфенола А в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, установлена согласно гигиенических нормативов ГН 2.1.5.1345-03 и составляет 0,01мг/л [13].

Цель исследования

Данное исследование было проведено с целью оценки содержания бисфенола А в пластиковых бутылках многоразового использования для напитков, купленных в России. В ходе проекта было приобретено 25 пластиковых бутылок различных производителей. Проект проводился Международной сетью по ликвидации загрязнений (IPEN) в партнерстве с НПО «Эко-Согласие» (Россия) и Arnika (Чешская республика) при финансовой поддержке Шведского агентства по охране окружающей среды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сбор образцов

Всего в России было куплено 25 пластиковых контейнеров для питья. Образцы приобретались в магазинах, включая интернет магазины, в Москве в октябре – ноябре 2020 г. Все приобретенные контейнеры были произведены в Китае.

Таблица ниже представляет описание купленных в России образцов питьевых бутылок из поликарбоната и содержание экстрагируемого водой BPA в проанализированных образцах. Подчеркнем, что измерялось не содержание BPA в материале контейнеров, а количество BPA, экстрагируемое в воду, т. е. фактически измерялась та фракция BPA, которая реально может попасть в организм.

Обнаружение и количественная оценка

Из 25 отобранных образцов 15 образцов были проанализированы на кафедре анализа пищевых продуктов и питания Химико-технологического университета в Праге, Чешская Республика. Исследование проводилось в рамках международной программы по выявлению токсичных веществ в бытовых товарах, инициированной IPEN. Лаборатория в своей деятельности следует руководству консорциума химических лабораторий Eurachem «The fitness for purpose of analytical methods: a laboratory guide to method validation and related topics» (www.eurachem.org).

Тара цилиндрической формы объемом от 400 до 900 мл заполнялась горячей (>90°C) деионизованной водой на 90% по высоте, и инкубировалась без перемешивания при 90°C в течение 30 минут, закрытой от испарения стеклянными пластинами. После перемешивания 200 мкл экстракта

переносились в кюветы автоматического дозатора для проточно-инжекционного анализа. Анализ экстрагированных веществ производился в режиме проточно-инжекционного анализа в сочетании с масс-спектрометрией высокого разрешения с ионизацией электрораспылением (FIA-ESI-HRMS) с использованием прибора LTQ Orbitrap Velos (Thermo Scientific). Объем вводимой пробы 20 мкл. Содержание BPA оценивалось по величине пика M/z=227,1. Относительная ошибка в определении молекулярной массы пиков BPA (отношения массы к заряду основного пика m/z) составляла +/– 10ppm. Предел чувствительности составлял 5 нг/л. Валидация метода осуществлялась многократной инъекцией 10 водных калибровочных растворов BPA, приготовленных в лаборатории.

Линейность регрессии при калибровке в интервале от 5 нг/л до 10000 нг/л признана удовлетворительной при R^2=0,991. При P=0,95 доверительный интервал составил 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты проведенных анализов представлены в таблице.

В России утечка BPA из тары не нормируется. В связи с этим данные содержания экстрагируемого BPA в рассматриваемых образцах бутылок для питья сравнивались с максимально допустимой дозой высвобождения BPA из тары, установленной в Европейском Союзе, которая составляет 50000 нг/л (0,05 мг/л) [14].

В Европейском Союзе запрещается использование бисфенола А в таре для:
- продуктов питания для детей до 3х лет, (во Франции для любых продуктов питания),
- специального медицинского и диетического питания,
- молочных продуктов,
- переработанных зерновых продуктов.

В России подобных требований не существует. При этом впервые проведенное в России исследование содержания бисфенола А в продуктах питания (минеральная вода, соки, газированные напитки, пиво, сухие молочные смеси, фруктовые и мясные пюре для детского питания, консервированные овощи и мясо) показало присутствие BPA в 15 из 19 проанализированных проб на уровне от 0,1 до 42,9 мкг/кг. Наиболее высокие уровни были обнаружены в образцах консервированных овощей и мяса, упакованных в металлические консервные банки. [15]

В России существует ГОСТ 12.1.007-76, согласно которому в производственных помещениях ПДК по бисфенолу А (3-й класс опасности) в воздухе составляет 5мг/м^3, что в пересчете на жидкость дает 5 мкг/л (или 5000 нг/л)[1], и является более строгим пределом по сравнению с максимально допустимой дозой высвобождения BPA из тары, установленной в Европейском

[1] Сравнение содержание BPA в разных средах не вполне корректно. Но, поскольку давление насыщенных паров BPA в воздухе при нормальных условиях составляет менее 10^{-5} Па, то речь идет исключительно о твердых частичках или каплях аэрозоля, которые при дыхании все равно попадают в организм, как и растворенное в воде вещество.

Союзе. ПДК бисфенола А в воде в России установлено на уровне в 0,01мг/л (или 10000 нг/л), что также является более строгим пределом по сравнению с максимально допустимой дозой высвобождения BPA из тары, установленной в Европейском Союзе. Как бы ни казалось некорректным сравнение величин и нормативов содержания вещества в разных средах, такое сравнение необходимо для оценки, в каком диапазоне концентраций находятся полученные данные.

Таблица. Описание образцов питьевых контейнеров, купленных в России, и содержание экстрагируемого водой BPA

Table. Type of plastic containers and content of extracted BPA.

Код образца	Название товара	Содержание BPA в водном экстракте, нг/л	Комментарии, маркировка
RUS-BPA-01	Бутылка Stayer	211±11	7 PC на бутылке
RUS-BPA-02	Бутылка El Casa	254±13	На бутылке маркировка «7», на бумажной этикетке указано «POLIPOPILEN», на сайте отмечено, что товар не содержит BPA
RUS-BPA-05	Бутылка Powcan	2376±118	7 PC на бутылке
RUS-BPA-06	Бутылка Happy Baby	145±7	7 PC на бутылке
RUS-BPA-07	Бутылка Mufmuf Dinosaur	32±2	PC и 58 на бутылке
RUS-BPA-11	Бутылка Magic Home	53±3	7 PC на бутылке, BPA free в бумажной инструкции на китайском языке
RUS-BPA-13	Бутылка Kari Sport	1239±62	PC и 58 на бутылке
RUS-BPA-14	Бутылка CuFam	243±12	7 PC на бутылке
RUS-BPA-17	Бутылка Plain	<5	7 BPA free на бутылке
RUS-BPA-18	Бутылка Molti Aroundy	172±9	-
RUS-BPA-21	Бутылка Sprinter	181±9	7 PC на бутылке
RUS-BPA-22	Бутылка SUP	100±5	7 PC на бутылке
RUS-BPA-23	Бутылка INDIGO Sport	258±13	7 PC на бутылке
RUS-BPA-24	Бутылка Sprinter	<5	7 PC на бутылке
RUS-BPA-25	Бутылка Family Shop	91±5	7 PC на бутылке

Представленные в таблице результаты полученных лабораторных исследований образцов показывают, что содержание BPA в рассматриваемых образцах не превышает максимально допустимый уровень высвобождения BPA из тары, установленной в Европейском Союзе. Не нарушены также национальные показатели. Анализ средней экспозиции BPA разных возрастных групп в станах ЕС [16] показывает величины от 100 до 400 нг/кг веса в день. Для получения дозы 400 нг/кг ребенку весом 5кг нужно выпить в день порядка 0,5–1 литра воды из тары типа образцов RUS-BPA-05 и RUS-BPA-13 (табл.).

В работах [17–19] исследовалось содержание свободного BPA в самом материале поликарбонатных бутылок и доля экстрагированного BPA при разных условиях экстракции. Содержание свободного BPA в материале составляло в среднем 500 мг/кг [17] и вымывалось водой при 95°С до 30 мкг/л (30000 нг/л) BPA. Повторные промывки приводили к снижению содержания экстрагированного BPA в 2 – 3 раза, а самой эффективной отмывкой оказался 1% Na_2CO_3 (pH 11). При этом оказалось, что число водных отмывок не влияет на экстрагируемость BPA органическими растворителями, что говорит о влиянии водных отмывок только на тонкий приповерхностный слой пластика [18]. Аналогичные результаты получены авторами [19] при 65°С.

В работах [17, 18, 19] уровень экстракции BPA варьировался от предела определения (5 нг/кг) до десятков мкг/кг, в зависимости от типа пластика.

Эти данные свидетельствуют о том, что условия экстракции, использованные в данной работе приводят к практически полному высвобождению экстрагированного PBA и могут сравниваться с данными и нормативами по содержанию PBA в воде и продуктах [11, 13, 15, 16]. По сравнению с анализами, приведенными в [15], где содержание BPA превышало в некоторых точках 40000 нг/кг, наши результаты измерений говорят о более благополучном положении дел. Тем не менее достаточно высокое содержание BPA в некоторых образцах говорит о необходимости продолжать мониторинг этого вещества и соблюдать ряд предосторожностей. Известно, что скорость миграции BPA из тары зависит от условий хранения, состава жидкости и истории использования [20, 21].

Особенности токсикологии BPA. Влияние дозы загрязнителя.

Бисфенол А, как и многие другие ксенобиотики, с которыми сталкивается человеческий организм, имеет характерные свойства: он плохо растворим в воде, медленно разлагается в окружающей среде [22, 23], присутствует почти повсеместно до 700 нг/л в воде и почве, до 12000 нг/л в иле и 100000 нг/л в стоках свалок [24]. Его острая токсичность невелика, наблюдается при дозах выше 5 мг на кг веса в день [25]. Имеется огромное количество эпидемиологических данных, свидетельствующих о корреляции содержания бисфенола А с разнообразными заболеваниями и дефектами развития: гормональными, неврологическими, поведенческими, онкологическими и иммунологическими [3–8, 16, 25]. Количество поступающего в человеческий организм BPA колеблется от единиц до сотен нг в пересчете на кг веса [26, 27].

Одновременно существует большой набор данных о влиянии BPA на экспериментальных животных и индукции эффектов аналогичных человеческим заболеваниям. Обращает на себя внимание тот факт, что дозировка BPA для наблюдения эффектов у животных требуется на порядки бóльшая, чем встречаемость BPA в окружающей среде и организме. Так, у мышей изменение метилирования участков генома на следующих поколениях исследовалось при дозировке 50 мг/кг веса животного [28]. Фармакокинетика BPA рассматривалась при дозировке 20 мг/кг веса [29]. Фармакокинетика BPA и распределение между матерью и плодом исследовалось при дозировке 10мг/кг [39]. А наблюдения на

клетках, напротив – свидетельствуют об эффектах уже при концентрациях 0,1–10 нМ (т. е. 20–200 нг/л), что вполне сопоставимо с встречаемостью BPA в окружающей среде [30, 31, 21, 38].

Это противоречие неразрешимо в предположении о монотонной зависимости доза – эффект, принятой в классической токсикологии. Имеет место зависимость с экстремумами по концентрации, это, прежде всего, следствие гиперболической зависимости концентрации комплекса рецептор-лиганд от концентрации лиганда. А если лигандов несколько (например, природный гормон и имитирующий его ксенобиотик) – зависимость становится еще более сложной [26, 32]. Небольшие вариации уровней природных гормонов от одной линии животных к другой могут сильно сдвинуть кривую отклика организма на BPA, а замеры эндогенных лигандов как правило не проводятся, что усугубляет неопределенность результатов [33].

Немонотонная зависимость физиологических эффектов от дозы BPA [33] заставляет внимательно относится к малым дозам этого вещества и следам BPA, остающимся в организме. Выведение BPA из организма происходит по нескольким путям. Наиболее быстрый путь – это модификация BPA в печени глюкуроновой кислотой. Эта модификация делает BPA водорастворимым и неактивным как миметик гормонов [34].

Добровольцам орально вводился дейтерированный BPA, а крысам орально вводился меченый ^{14}C BPA. За 6 – 8 часов выводилось 80% и более BPA в виде глюкуронового эфира [34, 35, 36]. На этом основании делался вывод о быстрой токсикокинетике BPA. А оставшиеся 10 – 20% BPA, не учтенные в этих работах, метаболизируются иначе и значительно медленней. Часть BPA связывается уже внутри клеток со специальными транспортными белками, экскретируется из клетки в виде белкового комплекса и выводится из организма. Это т. н. ABC-транспортная система [34, 37]. ABC-транспортная система представляет собой систему мембранных белков, осуществляющих в том числе и экскрецию ксенобиотиков и вторичных метаболитов, таких как гормоны. Именно эти системы часто ответственны за устойчивость опухолевых клеток к химиотерапевтическим агентам [34].

Другой механизм – это синтез клеткой специальных ферментов, разрушающих ксенобиотик. Это сопряжено с производством клеткой свободных радикалов O_2^- и $OH^{\bullet}$ и запуском системы, основанной на цитохроме P450 [38, 39, 34, 37]. Система в случае BPA запускается, предположительно (как и в случае многих других ароматических соединений) взаимодействием с цитоплазматическим AH-рецептором (Aryl Hydrocarbon Receptor) [34]. Механизм индукции и функционирования, а также побочные эффекты этой системы заслуживают отдельного рассмотрения. Важно, что система работает медленнее, чем печеночная трансформация глюкуроновой кислотой, и в организме может оставаться не инактивированный BPA [35].

Физиологический и гормональный фон организма может оказаться критичным для влияния вещества на процессы жизнедеятельности. Правила классической токсикологии, предполагающие монотонную зависимость

физиологического эффекта от дозы видоизменяются, когда речь идет о сверхмалых дозах и очень больших промежутках времени экспозиции [21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сложная зависимость влияния дозы BPA на организм требует внимания к микродозам загрязнения. Значительный разброс точек в таблице А говорит о неконтролируемости уровня загрязнения BPA производителями и поставщиками. Это означает, что мониторинг загрязнения должен быть продолжен. Скорее всего, необходимо ввести норму максимального загрязнения BPA продуктов питания и воды, тем более, что Россия является не только импортером изделий, но и крупным производителем как BPA, так и поликарбонатного пластика [40].

На основании данных этой работы и других исследований [20] можно порекомендовать конечным пользователям скомпрометированных или подозрительных товаров:

– не использовать тару, возможно содержащую BPA для хранения спирто- и жиросодержащей продукции;
– не держать воду и пищу в такой таре при повышенной температуре;
– многоразовую тару мыть горячей (60^{o}C) водой, оставить экстрагироваться BPA в воду в теплом месте на несколько дней, вымыть водой вторично;
– после длительного хранения опять мыть тару горячей водой т.к. при старении пластика выделяется новый BPA [21];
– предварительная длительная промывка тары 1% содовым раствором при последующем отмывании от соды может снизить потенциальную диффузию BPA в пищу (делать с осторожностью, так как это уже щелочной раствор и он не должен попадать на кожу, слизистые и в пищу).

В рамках регуляторных мероприятий рекомендуется ввести систему обязательной сертификации пищевой тары с учетом возможного вымывания бисфенола А.

Подчеркнем, что маркировка «BPA-free» или «0% BPA» нередко оказывается ложной.

Растущие опасения по поводу влияния BPA на здоровье привели к использованию заменителей BPA: бисфенолов F и S. Маркировка на поликарбонатном пластике «BPA free» обычно и означает полную или частичную замену PBA этими аналогами. У аналогов значительно снижена эстрогенная активность [41], но появились новые активности, связанные с функционированием сердечно-сосудистой системы [42]. Эти новые составляющие поликарбонатных пластиков требуют отдельного рассмотрения и, возможно, мониторинга их содержания.

Авторы выражают благодарность Международной сети по ликвидации загрязнителей (IPEN)и неправительственной организации Arnika (Чехия) за проведение лабораторных анализов образцов и предоставление полученных данных.

ACKNOWLEDGEMENT

Authors would like to acknowledge The International Pollutants Elimination Network (IPEN) and Arnika (Czech Republic) for conducting laboratory analysis of the collected samples and sharing data.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. https://www.cdc.gov/biomonitoring/BisphenolA_FactSheet.html (дата обращения 01.08.2021)
2. https://www.niehs.nih.gov/health/materials/bisphenol_a_bpa_508.pdf (дата обращения 01.08.2021)
3. Evans, S.F., Kobrosly, R.W., Barrett, E.S., Thurston, S.W., Calafat, A.M., Weiss, B., Stahlhut, R., Yolton, K., & Swan, S.H. (2014). Prenatal bisphenol A exposure and maternally reported behavior in boys and girls. *Neurotoxicology*, 45, 91–99. https://doi.org/10.1016/j.neuro.2014.10.003.
4. Roen, E.L., Wang, Y., Calafat, A.M., Wang, S., Margolis, A., Herbstman, J., Hoepner, L.A., Rauh, V., & Perera, F.P.(2015). Bisphenol A exposure and behavioral problems among inner city children at 7–9 years of age. *Environ. Res*., 142, 739–745. https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.01.014.
5. Ejaredar, M., Lee, Y., Roberts, D.J., Sauve, R., & Dewey, D. (2017). Bisphenol A exposure and children's behavior: A systematic review. *J. Expo Sci. Environ. Epidemiol*., *27*(2),175–183. https://doi.org/10.1038/jes.2016.8.
6. Braun, J.M., Lanphear, B.P., Calafat, A.M., Deria, S., Khoury, J., Howe, C.J., & Venners, S.A. (2014). Early-life bisphenol a exposure and child body mass index: a prospective cohort study. *Environ. Health. Perspect.*, *122*(11), 1239–1245. https://doi.org/10.1289/ehp.1408258.
7. Wiersielis, K.R., Samuels, B.A., & Roepke, T.A. (2020). Perinatal exposure to bisphenol A at the intersection of stress, anxiety, and depression. *Neurotoxicol. Teratol*., 79, 106884. https://doi.org/10.1016/j.ntt.2020.106884.
8. Vandenberg, L.N., Hauser, R., Marcus, M., Olea, N., & Welshons, W.V. (2007). Human exposure to bisphenol A (BPA). *Reprod. Toxicol.*, *24*(2),139–177. https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2007.07.010
9. Бисфенол А (BPA): обзор мирового рынка 2021 г. и прогноз до 2030 г. https://marketpublishers.ru/report/industry/chemicals_petrochemicals/bisphenol_a_world_market_outlook_n_forecast.html (дата обращения 01.08.2021)
10. Carwile, J.L., Luu, H.T., Bassett, L.S., Driscoll, D.A., Yuan, C., Chang, J.Y., Ye, X., Calafat, A.M., & Michels, K.B. (2009) Polycarbonate bottle use and urinary bisphenol A concentrations. *Environ. Health. Perspect.*, *117*(9), 1368–1372. https://doi.org/10.1289/ehp.0900604
11. Маркова О.Л., Еремин Г.Б., Зарицкая Е.В., Ганичев П.А., Петрова М.Д.(2020). Миграция бисфенола А из полимерных упаковочных материалов в бутилированную воду и продукты питания. Результаты международных исследований. Аналитический обзор Материалы XV Конференции, посвященной будущему России. https://cyberleninka.ru/article/n/migratsiya-bisfenola-a-iz-polimernyh-upakovochnyh-materialov-v-butilirovannuyu-vodu-i-produkty-pitaniya-rezultaty-mezhdunarodnyh/viewer
12. Гигиенический Норматив 2.2.5.1313-03 «Предельно - допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны» http://docs.cntd.ru/document/557235236

13. Гигиенический норматив 2.1.5.1315-03 «Предельно - допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно - питьевого и культурно - бытового водопользования». Утверждены Постановлением Главного государственного санитарного врача РФ № 78 от 30.04.2003, с изменениями на 13 июля 2017 года. Электронный ресурс: http://docs.cntd.ru/document/901862249
14. Commission regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011; amendment Commission regulation (EU) 2018/213 of 12 February 2018
15. Фешин Д.Б., Бродский Е.С., Сергеев О.В., Сперанская О.А. (2012). Воздействие опасных химических веществ на здоровье – химикаты в продуктах питания. Бисфенол А. http://www.myshared.ru/slide/484824/
16. EFSA. (2015). Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of bisphenol A (BPA) in foodstuffs. *EFSA Journal*, *13*(1), 3978. https://doi.org/10.2903/j.efsa.2015.3978
17. Kawamura, Y., Koyano, Y., Takeda, Y., & Yamada, T. (1998). Migration of Bisphenol A from Polycarbonate Products. *Journal of The Food Hygienic Society of Japan (shokuhin Eiseigaku Zasshi)*, 39, 206–212. https://doi.org/10.3358/shokueishi.39.3_206
18. Biedermann-Brem, S., Grob, K., & Fjeldal,P. (2008). Release of bisphenol A from polycarbonate baby bottles: Mechanisms of formation and investigation of worst case scenarios. *European Food Research and Technology*. 227, 1053–1060. https://doi.org/10.1007/s00217-008-0819-9
19. Biles, J. E., McNeal, T. P., Begley, T. H., & Hollifield, H. C. (1997). Determination of Bisphenol-A in Reusable Polycarbonate Food-Contact Plastics and Migration to Food-Simulating Liquids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *45*(9), 3541–3544. https://doi.org/10.1021/jf970072i
20. Kubwabo, C., Kosarac, I., Stewart, B., Gauthier, B.R., Lalonde, K., & Lalonde, P.J. (2009). Migration of bisphenol A from plastic baby bottles, baby bottle liners and reusable polycarbonate drinking bottles. *Food Addit. Contam. Part A Chem. Anal. Control Expo Risk Assess*, *26*(6), 928–937. https://doi.org/10.1080/02652030802706725
21. Welshons, W.V., Nagel, S.C., & vom Saal, F.S. (2006) Large effects from small exposures. III. Endocrine mechanisms mediating effects of bisphenol A at levels of human exposure. *Endocrinology*, *147*(6 Suppl), S56-S69. https://doi.org/10.1210/en.2005-1159
22. Eltoukhy, A., Jia, Y., Nahurira, R., Abo-Kadoum, M.A., Khokhar, I., Wang, J., & Yan, Y. (2020). Biodegradation of endocrine disruptor Bisphenol A by Pseudomonas putida strain YC-AE1 isolated from polluted soil, Guangdong, China. *BMC Microbiol*., *20*(1), 11. https://doi.org/10.1186/s12866-020-1699-9
23. Fent, G., Hein, W.J., Moendel, M.J., Kubiak, R.(2003). Fate of 14C-bisphenol A in soils. *Chemosphere*, *51*(8), 735–746. https://doi.org/10.1016/s0045-6535(03)00100-0
24. Im, J. & Löffler, F.E. (2016). Fate of Bisphenol A in Terrestrial and Aquatic Environments. *Environ. Sci Technol.*, *50*(16), 8403-8416. https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00877
25. World Health Organization & Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2011). Joint FAO/WHO expert meeting to review toxicological and health aspects of bisphenol A: final report, including report of stakeholder meeting on bisphenol A, 1-5 November 2010, Ottawa, Canada. World Health Organization. https://apps.who.int/iris/handle/10665/44624
26. Welshons, W.V., Thayer, K.A., Judy, B.M., Taylor, J.A., Curran, E.M., & vom Saal, F.S.(2003). Large effects from small exposures. I. Mechanisms for endocrine-disrupting chemicals with estrogenic activity. *Environ. Health Perspect.*, 111, 994–1006. https://doi.org/10.1289/ehp.5494
27. Huang, R.P., Liu, Z.H., Yuan, S.F., Yin, H., Dang, Z., & Wu, P.X. (2017). Worldwide human daily intakes of bisphenol A (BPA) estimated from global urinary concentration data (2000 – 2016) and its risk analysis. *Environ. Pollut.*, 230, 143–152 . https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.06.026

28. Manikkam, M., Tracey, R., Guerrero-Bosagna, C., Skinner, M.K. (2013). Plastics derived endocrine disruptors (BPA, DEHP and DBP) induce epigenetic transgenerational inheritance of obesity, reproductive disease and sperm epimutations. *PLOS One*, *8*(1), e55387. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0055387
29. Sieli, P.T., Jašarevic, E., Warzak, D.A., Mao, J., Ellersieck, M.R., Liao, C., Kannan, K., Collet, S.H., Toutain, P.L., vom Saal, F.S., & Rosenfeld, C.S. (2011). Comparison of serum bisphenol A concentrations in mice exposed to bisphenol A through the diet versus oral bolus exposure. *Environ. Health Perspect.*, 119, 1260–1265 . https://doi.org/10.1289/ehp.1003385
30. Al-Hiyasat, A.S., Darmani, H., & Elbetieha, A.M. (2002). Effects of bisphenol A on adult male mouse fertility. *European Journal of Oral Sciences*, 110, 163–167. https://doi.org/10.1034/j.1600-0722.2002.11201.x
31. Yamashita, U., Sugiura, T., & Kuroda, E. (2002). Effect of endocrine disrupters on immune responses in vitro. *J. UOEH*, *24*(1), 1–10. https://doi.org/10.7888/juoeh.25.365
32. vom Saal, F.S. & Welshons, W.V. (2006). Large effects from small exposures. II. The importance of positive controls in low-dose research on bisphenol A. *Environ. Res*., *100*(1), 50–76. https://doi.org/10.1016/j.envres.2005.09.001
33. Vandenberg, L.N. (2013). Non-monotonic dose responses in studies of endocrine disrupting chemicals: bisphenol a as a case study. *Dose Response*, 12, 259–276. https://doi.org/10.2203/dose-response.13-020.Vandenberg
34. Quesnot, N., Bucher, S., Fromenty, B., & Robin, M.A. (2014). Modulation of metabolizing enzymes by bisphenol a in human and animal models. *Chem. Res. Toxicol*., *27*(9), 1463–1673. https://doi.org/10.1021/tx500087p
35. Ji, L., Ji, S., Wang, C., & Kepp, K.P. (2018). Molecular Mechanism of Alternative P450-Catalyzed Metabolism of Environmental Phenolic Endocrine-Disrupting Chemicals. *Environ. Sci. Technol.*, *52*(7), 422–4431. https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00601
36. Kurebayashi, H., Betsui, H., & Ohno, Y.(2003). Disposition of a low dose of 14C-bisphenol A in male rats and its main biliary excretion as BPA glucuronide. *Toxicol. Sci.*, *73*(1), 17–25. https://doi.org/10.1093/toxsci/kfg040
37. Dankers, A.C., Roelofs, M.J., Piersma, A.H., Sweep, F.C., Russel, F.G., van den Berg, M., van Duursen. M.B., & Masereeuw R. (2013). Endocrine disruptors differentially target ATP-binding cassette transporters in the blood-testis barrier and affect Leydig cell testosterone secretion in vitro. *Toxicol. Sci.*, *136*(2), 382–391. https://doi.org/10.1093/toxsci/kft198
38. Völkel, W., Colnot, T., Csanády, G.A., Filser. J.G., & Dekant W. (2002). Metabolism and kinetics of bisphenol a in humans at low doses following oral administration. *Chem. Res. Toxicol.*, *15*(10),1281–1287. https://doi.org/10.1021/tx025548t
39. Domoradzki, J.Y., Pottenger, L.H., Thornton, C.M., Hansen, S.C., Card, T.L., Markham, D.A., Dryzga, M.D., Shiotsuka, R.N., & Waechter, J.M. Jr.(2003). Metabolism and pharmacokinetics of bisphenol A (BPA) and the embryo-fetal distribution of BPA and BPA-monoglucuronide in CD Sprague-Dawley rats at three gestational stages. *Toxicol. Sci*., *76*(1), 21–34. https://doi.org/10.1093/toxsci/kfg206
40. Масанов, А.Ю. (2017). Состояние и перспективы поликарбонатного рынка в России. http://vestkhimprom.ru/posts/sostoyanie-i-perspektivy-rynka-polikarbonatov-v-rossii (дата обращения 01.08.2021)
41. Rochester, J.R., Bolden, A.L. (2015). Bisphenol S & F: A Systematic Review and Comparison of the Hormonal Activity of Bisphenol A Substitutes. *Environ. Health Perspect.*, *123*(7), 643–650. https://doi.org/10.1289/ehp.1408989
42. Pal, S., Sarkar, K., Nath, P.P., Mondal, M., Khatun, A., & Paul, G. (2017). Bisphenol S impairs blood functions and induces cardiovascular risks in rats. *Toxicol Rep*., 4, 560–565. https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2017.10.006

References:

1. https://www.cdc.gov/biomonitoring/BisphenolA_FactSheet.html (accessed 01.08.2021)
2. https://www.niehs.nih.gov/health/materials/bisphenol_a_bpa_508.pdf (accessed 01.08.2021)
3. Evans, S.F., Kobrosly, R.W., Barrett, E.S., Thurston, S.W., Calafat, A.M., Weiss, B., Stahlhut, R., Yolton, K., & Swan, S.H. (2014). Prenatal bisphenol A exposure and maternally reported behavior in boys and girls. *Neurotoxicology*, 45, 91–99. https://doi.org/10.1016/j.neuro.2014.10.003.
4. Roen, E.L., Wang, Y., Calafat, A.M., Wang, S., Margolis, A., Herbstman, J., Hoepner, L.A., Rauh, V., & Perera, F.P. (2015). Bisphenol A exposure and behavioral problems among inner city children at 7–9 years of age. *Environ. Res.*, 142, 739–745. https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.01.014.
5. Ejaredar, M., Lee, Y., Roberts, D.J., Sauve, R., & Dewey, D. (2017). Bisphenol A exposure and children's behavior: A systematic review. *J. Expo Sci. Environ. Epidemiol.*, *27*(2), 175–183. https://doi.org/10.1038/jes.2016.8.
6. Braun, J.M., Lanphear, B.P., Calafat, A.M., Deria, S., Khoury, J., Howe, C.J., & Venners, S.A. (2014). Early-life bisphenol a exposure and child body mass index: a prospective cohort study. *Environ Health Perspect.*, *122*(11),1239–1245. https://doi.org/10.1289/ehp.1408258.
7. Wiersielis, K.R., Samuels, B.A., & Roepke, T.A. (2020). Perinatal exposure to bisphenol A at the intersection of stress, anxiety, and depression. *Neurotoxicol. Teratol.*, 79, 106884. https://doi.org/10.1016/j.ntt.2020.106884.
8. Vandenberg, L.N., Hauser, R., Marcus, M., Olea, N., & Welshons, W.V. (2007). Human exposure to bisphenol A (BPA). *Reprod. Toxicol.*, *24*(2),139–177. https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2007.07.010
9. Bisphenol A (BPA): world market review of 2021 and 2030 perspectives. https://marketpublishers.ru/report/industry/chemicals_petrochemicals/bisphenol_a_world_market_outlook_n_forecast.html (accessed 01.08.2021) (in Russ.)
10. Carwile, J.L., Luu, H.T., Bassett, L.S., Driscoll, D.A., Yuan, C., Chang, J.Y., Ye, X., Calafat, A.M., & Michels, K.B. (2009) Polycarbonate bottle use and urinary bisphenol A concentrations. *Environ Health Perspect.*, *117*(9),1368–1372. https://doi.org/10.1289/ehp.0900604
11. Markova, O.L., Yeremin, G.B., Zaritskaya, E.V., Ganichev, P.A., & Petrova, M.D. Bisphenol-a migration from polymer packaging material to bottled water and Foodstuffs. International study findings. Analytical review. XV Conference, Future of Russia. https://cyberleninka.ru/article/n/migratsiya-bisfenola-a-iz-polimernyh-upakovochnyh-materialov-v-butilirovannuyu-vodu-i-produkty-pitaniya-rezultaty-mezhdunarodnyh/viewer (accessed 01.08.2021) (in Russ.)
12. Hygienic Standard 2.2.5.1313-03 “Maximum permissible concentrations of toxic chemicals in the air of working area”. http://docs.cntd.ru/document/557235236 (accessed 01.08.2021) (in Russ.)
13. Hygienic Standard 2.1.5.1315-03 “Maximum permissible concentrations of toxic chemicals in water for food and householding use”. http://docs.cntd.ru/document/901862249 (accessed 01.08.2021) (in Russ.)
14. Commission regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011; amendment Commission regulation (EU) 2018/213 of 12 February 2018
15. Feshin, D.B., Brodsky, E.S., Sergeev, O.V., & Speranskaya, O.A. (2012). Health impact of toxic chemical – chemicals in food. Case of Bisphenol A. http://www.myshared.ru/slide/484824/ (accessed 01.08.2021) (in Russ.)
16. EFSA. (2015). Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of bisphenol A (BPA) in foodstuffs. *EFSA Journal*, *13*(1), 3978. https://doi.org/10.2903/j.efsa.2015.3978
17. Kawamura, Y., Koyano, Y., Takeda, Y., & Yamada, T. (1998). Migration of Bisphenol A from Polycarbonate Products. *Journal of The Food Hygienic Society of Japan (shokuhin Eiseigaku Zasshi)*, 39, 206-212. https://doi.org/10.3358/shokueishi.39.3_206

18. Biedermann-Brem, S.,Grob, K., & Fjeldal,P. (2008). Release of bisphenol A from polycarbonate baby bottles: Mechanisms of formation and investigation of worst case scenarios. *European Food Research and Technology*. 227. 1053–1060. https://doi.org/10.1007/s00217-008-0819-9
19. Biles, J. E., McNeal, T. P., Begley, T. H., & Hollifield, H. C. (1997).Determination of Bisphenol-A in Reusable Polycarbonate Food-Contact Plastics and Migration to Food-Simulating Liquids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *45*(9), 3541–3544. https://doi.org/10.1021/jf970072i
20. Kubwabo, C., Kosarac, I., Stewart, B., Gauthier, B.R., Lalonde, K., & Lalonde, P.J. (2009). Migration of bisphenol A from plastic baby bottles, baby bottle liners and reusable polycarbonate drinking bottles. *Food Addit. Contam. Part A Chem. Anal. Control Expo Risk Assess*., *26*(6), 928–937. https://doi.org/10.1080/02652030802706725
21. Welshons, W.V., Nagel, S.C., & vom Saal, F.S. (2006) Large effects from small exposures. III. Endocrine mechanisms mediating effects of bisphenol A at levels of human exposure. *Endocrinology*, *147*(6 Suppl), S56–S69. https://doi.org/10.1210/en.2005-1159
22. Eltoukhy, A., Jia, Y., Nahurira, R., Abo-Kadoum, M.A., Khokhar, I., Wang, J., & Yan, Y. (2020). Biodegradation of endocrine disruptor Bisphenol A by Pseudomonas putida strain YC-AE1 isolated from polluted soil, Guangdong, China. *BMC Microbiol*., *20*(1), 11. https://doi.org/10.1186/s12866-020-1699-9
23. Fent, G., Hein, W.J., Moendel, M.J., & Kubiak, R. (2003). Fate of 14C-bisphenol A in soils. *Chemosphere*, *51*(8), 735–746. https://doi.org/10.1016/s0045-6535(03)00100-0
24. Im, J. & Löffler, F.E.(2016). Fate of Bisphenol A in Terrestrial and Aquatic Environments. *Environ. Sci. Technol.*, *50*(16), 8403–8416. https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00877
25. World Health Organization & Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2011). Joint FAO/WHO expert meeting to review toxicological and health aspects of bisphenol A : final report, including report of stakeholder meeting on bisphenol A, 1-5 November 2010, Ottawa, Canada. World Health Organization. https://apps.who.int/iris/handle/10665/44624
26. Welshons, W.V., Thayer, K.A., Judy, B.M., Taylor, J.A., Curran, E.M., & vom Saal, F.S. (2003). Large effects from small exposures. I. Mechanisms for endocrine-disrupting chemicals with estrogenic activity. *Environ. Health Perspect.*, 111, 994–1006. https://doi.org/10.1289/ehp.5494
27. Huang, R.P., Liu, Z.H., Yuan, S.F., Yin, H., Dang, Z., & Wu, P.X. (2017). Worldwide human daily intakes of bisphenol A (BPA) estimated from global urinary concentration data (2000–2016) and its risk analysis. *Environ. Pollut.*, 230, 143–152. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.06.026
28. Manikkam, M., Tracey, R., Guerrero-Bosagna, C., & Skinner, M.K. (2013). Plastics derived endocrine disruptors (BPA, DEHP and DBP) induce epigenetic transgenerational inheritance of obesity, reproductive disease and sperm epimutations. *PLOS One*, *8*(1), e55387. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0055387
29. Sieli, P.T., Jašarevic, E., Warzak, D.A., Mao, J., Ellersieck, M.R., Liao, C., Kannan, K., Collet, S.H., Toutain, P.L., vom Saal, F.S., & Rosenfeld, C.S. (2011). Comparison of serum bisphenol A concentrations in mice exposed to bisphenol A through the diet versus oral bolus exposure. *Environ Health Perspect.*, 119, 1260–1265. https://doi.org/10.1289/ehp.1003385
30. Al-Hiyasat, A.S., Darmani, H., & Elbetieha, A.M. (2002). Effects of bisphenol A on adult male mouse fertility. *European Journal of Oral Sciences*, 110, 163–167. https://doi.org/10.1034/j.1600-0722.2002.11201.x
31. Yamashita, U., Sugiura, & T., Kuroda, E.(2002). Effect of endocrine disrupters on immune responses in vitro. *J UOEH*, *24*(1), 1–10. https://doi.org/10.7888/juoeh.25.365
32. vom Saal, F.S. & Welshons, W.V. (2006). Large effects from small exposures. II. The importance of positive controls in low-dose research on bisphenol A. *Environ Res*., *100*(1), 50–76. https://doi.org/10.1016/j.envres.2005.09.001

33. Vandenberg, L.N. (2013). Non-monotonic dose responses in studies of endocrine disrupting chemicals: bisphenol a as a case study. *Dose Response*, 12, 259–276. https://doi.org/10.2203/dose-response.13-020.Vandenberg
34. Quesnot, N., Bucher, S., Fromenty, B., & Robin, M.A. (2014). Modulation of metabolizing enzymes by bisphenol a in human and animal models. *Chem. Res. Toxicol*., *27*(9),1463–1673. https://doi.org/10.1021/tx500087p
35. Ji, L., Ji, S., Wang, C., & Kepp, K.P. (2018). Molecular Mechanism of Alternative P450-Catalyzed Metabolism of Environmental Phenolic Endocrine-Disrupting Chemicals. *Environ. Sci. Technol.*, *52*(7), 422–4431. https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00601
36. Kurebayashi, H., Betsui, H., & Ohno, Y.(2003). Disposition of a low dose of 14C-bisphenol A in male rats and its main biliary excretion as BPA glucuronide. *Toxicol. Sci.*, *73*(1), 17–25. https://doi.org/10.1093/toxsci/kfg040
37. Dankers, A.C., Roelofs, M.J., Piersma, A.H., Sweep, F.C., Russel, F.G., van den Berg, M., van Duursen. M.B., & Masereeuw R. (2013). Endocrine disruptors differentially target ATP-binding cassette transporters in the blood-testis barrier and affect Leydig cell testosterone secretion in vitro. *Toxicol Sci.*, *136*(2), 382–391. https://doi.org/10.1093/toxsci/kft198
38. Völkel, W., Colnot, T., Csanády, G.A., Filser. J.G., & Dekant W. (2002). Metabolism and kinetics of bisphenol a in humans at low doses following oral administration. *Chem. Res. Toxicol.*, *15*(10), 1281–1287. https://doi.org/10.1021/tx025548t
39. Domoradzki, J.Y., Pottenger, L.H., Thornton, C.M., Hansen, S.C., Card, T.L., Markham, D.A., Dryzga, M.D., Shiotsuka, R.N., & Waechter, J.M. Jr. (2003). Metabolism and pharmacokinetics of bisphenol A (BPA) and the embryo-fetal distribution of BPA and BPA-monoglucuronide in CD Sprague-Dawley rats at three gestational stages. *Toxicol. Sci*., *76*(1), 21–34. https://doi.org/10.1093/toxsci/kfg206
40. Masanov, A.Yu. (2017). Review and perspectives of polycarbonate market in Russia. http://vestkhimprom.ru/posts/sostoyanie-i-perspektivy-rynka-polikarbonatov-v-rossii (accsessed 01.08.2021) (in Russ.)
41. Rochester, J.R. & Bolden, A.L.(2015). Bisphenol S and F: A Systematic Review and Comparison of the Hormonal Activity of Bisphenol A Substitutes. *Environ. Health Perspect.*, *123*(7), 643–650. https://doi.org/10.1289/ehp.1408989
42. Pal, S., Sarkar, K., Nath, P.P., Mondal, M., Khatun, A., & Paul, G. (2017). Bisphenol S impairs blood functions and induces cardiovascular risks in rats. *Toxicol. Rep*., 4, 560–565. https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2017.10.006

Chemical hazard assessment and risk modeling

UDC 629.039.58: 0004.9 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20013

Improving Chemical Laboratory Safety by Analyzing Hazard Identification and Hazard Evaluation

***A. Geetha Bhavani*[1]✉ *and Ramesh Kumar Ganta*[2]**

[1]Department of Chemistry, School of Sciences, Noida International University, Noida, India, e-mail: ageethabhavani@gmail.com
[2]National Disaster Management Authority, NDMA Bhawan, New Delhi, India

Received: June 17, 2021; Revised: August 19, 2021; Accepted: August 24, 2021

Abstract – In research labs, the identification or recognition of risk is necessary to avoid or minimize the risks prior to the start of work related to chemicals utilization. The manual and standard operating procedure is mandatory in every lab with trouble shooting procedures. These procedures effectively evaluate the potential hazard conditions by step wise identification and responding. The collection of laboratory data for implementation of hazard identification and evaluation needs constructive methodologies. The factors that can contribute to the incident, includes the lack of comprehensive guidance on managing the hazards, risk assessments etc. Every academic society should reminisce that the past laboratory incidents are lessons are providing the chance to revise the existed practices and policies.

Keywords: Identification, Evaluation, Hazards, Safety.

Оценка и моделирование риска химической опасности

УДК 629.039.58: 0004.9 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20013

Повышение безопасности в химической лаборатории путем анализа идентификации опасности и оценки опасности

***А. Г. Бхавани*[1]✉, *Р. К. Ганта*[2]**

[1]Факультет химии, Центр инновационных научных исследований, Международный университет Нойды, Нойда, Индия, e-mail: ageethabhavani@gmail.com
[2]Национальное управление по борьбе со стихийными бедствиями, Нью-Дели, Индия

Поступила в редакцию: 17.06.2021 г., после доработки: 19.08.2021 г., принята в печать: 24.08.2021 г.

Аннотация – В исследовательских лабораториях идентификация или признание риска необходимо, чтобы избежать или минимизировать риски до начала работ, связанных с использованием химикатов. Ручная и стандартная рабочая процедура является обязательной в каждой лаборатории, где есть процедуры устранения неисправностей. Эти процедуры эффективно оценивают условия потенциальной опасности путем пошаговой идентификации и реагирования. Сбор лабораторных данных для выполнения идентификации и оценки опасностей требует конструктивных методологий. Факторы, которые могут способствовать инциденту, включают отсутствие исчерпывающих руководств по управлению опасностями,

оценке рисков и т. д. Каждое научное сообщество должно помнить, что прошлые лабораторные инциденты являются уроками, дающими возможность пересмотреть существующие практики и политики.

Ключевые слова: оценка опасности, идентификация, безопасность.

INTRODUCTION

The proposed hierarchy of measures the events to eliminate or reduce the level of occupational risks is shown in Figure 1.

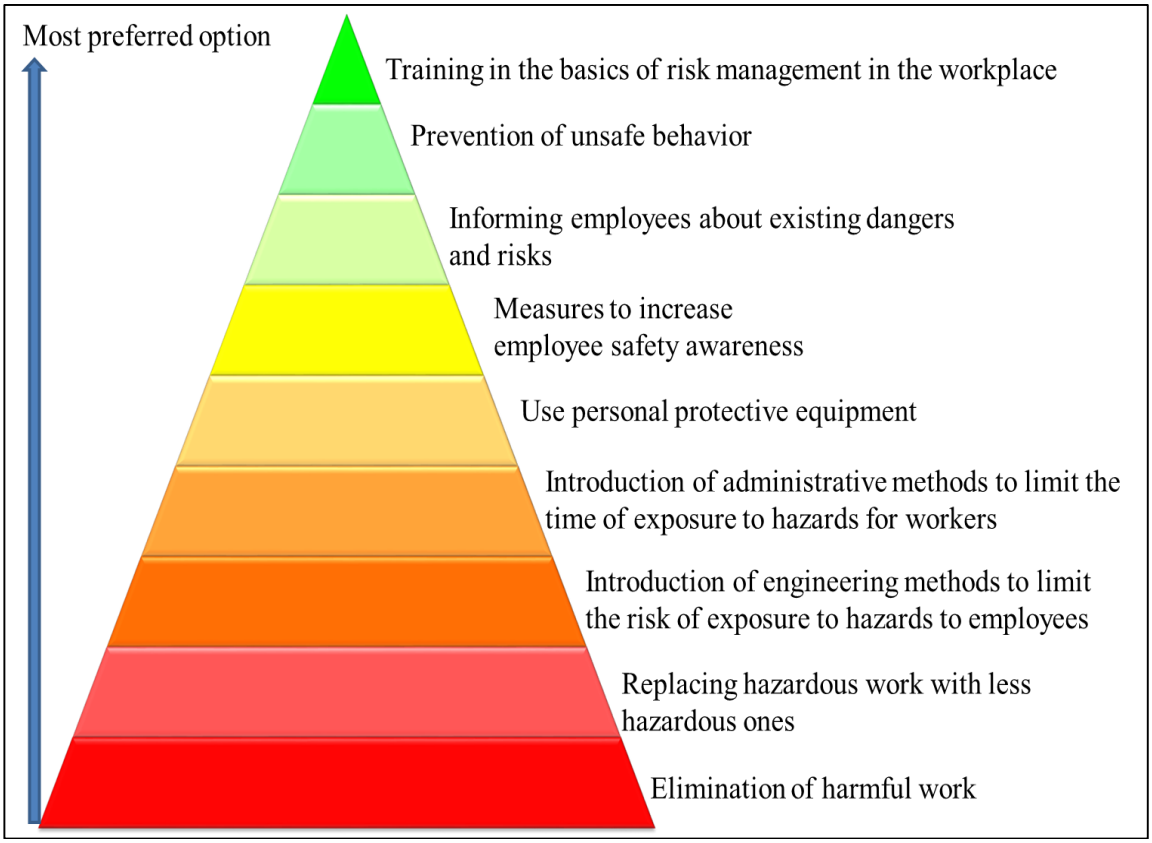


Fig. 1. Hierarchy of measures to eliminate or reduce the level of professional risks.

For every potential research and academic laboratory clearly follow the safety guidelines and protocols to follow as part of safety ethos [1]. The organizations assimilate the best hazards safety methodologies to classify the hazards with identification and evaluation leads lower the risk. The unique and ever-changing environment of research laboratory may involve a wide variety of hazards and some skills must be possessed by laboratory worker and they are hazard identification, hazard evaluation, and hazard mitigation. Integration of various hazard methodologies is based on their laboratory activities without compromising safety accepts and environment guidelines [2]. The Chemical Safety Board (CSB) in collaboration with American Chemical Society (ACS) to develop good practice guidance that identifies and describes methodologies to assess and control hazards that can be used successfully in a research laboratory. The ACS assigned the responsibility for this task to the ACS Committee on Chemical Safety (CCS) which

in turn with coordination of the division of Chemical Health and Safety created a guide for identifying and evaluating hazards, and managing the associated risks of these hazards in research laboratories [3]. The following factors were taken in consideration:

– Ensuring gatherization and analyzation of hazard
– The researchers are funded to provided there inputs and experiences on public platforms.
– Every activity is compared with various types of the techniques.
– Tools are reflects with different types of variables and tasks to aid the researchers to identify and retort the specific changes in both minor and major scale.

This will enhance laboratory safety and provides the elaborated in depth information on hazard analysis for those like to explore. Different tools may be used to conduct hazard assessments and they are:

1. Research laboratories are control of banding chemical usage: Hazards are categorized to the controlled strategies are necessary for appropriate approval of categorized chemicals usage.
2. Standard operating procedures (SOPs): A inclusive method of structured development to assessing the characteristics of study to lead the development of ideal SOPs.
3. Checklists: A list of precautionary methods to aid the researchers to be accurate functioning, which are hypothetical to take.
4. Job hazard scrutiny: Each and every step of the document of hazard is approached through methodology.
5. What-if analysis: The methodology to analyze the series queries to approach and identify to understand what the things, which go wrong.

Every methodology can be improved for betterment of precise needs for any user.

METHODOLOGY

The collection of literature on safety and SOP's with consent of the knowledgeable persons is necessary to evaluate the hazard properties [4]. Frontline laboratory workers always come in contact with different hazards and thus following steps are learning:

1. Unconscious ineffectiveness: if the person details with the unknown methodology and do not understand what to do, how to proceed.
2. Conscious ineffectiveness: if the person details with the known methodology with inadequate knowledge.
3. Conscious capability: if the person details with the methodology is able to serve with higher effectiveness and safety.
4. Unconscious capability: if the person details with the methodology with greater experience and knowledge on safely rules.

There are some points that are needed to be considered additionally are: perfection cannot be achieved in initial stages of any procedures of hazard evaluation, but significant development can be done by, 1) Open lines of communication should be

maintained about safety in research meetings; 2) Hazard evaluations should be published, so others can use them as examples.

Hazard Identification:

Potential chemical hazards are listed below:

- danger from contact with highly hazardous substances;
- danger from inhalation of vapors of harmful liquids, gases, dust, fog, smoke;
- the danger of substances that, due to reaction with alkalis, acids, amines, sulfur dioxide, thiourea, metal salts and oxidants, can contribute to fire and explosion;
- danger of formation of toxic fumes when heated;
- the risk of exposure to the skin of lubricating oils;
- the danger of exposure to the skin of cleaning and degreasing agents;
- hazards associated with exposure to aerosols of predominantly fibrogenic action:
- danger of exposure to dust on the eyes;
- the risk of damage to the respiratory system by dust particles;
- the risk of exposure to dust on the skin;
- the danger associated with the release of dust;
- the dangers of exposure to air suspension of harmful chemicals;
- the risk of exposure to the respiratory system of air suspensions containing lubricating oils;
- the risk of exposure to the respiratory system of air mixtures containing cleaning and degreasing agents, etc.

All of the hazardous functional groups of chemical compounds are derived from one or more of the some basic atomic groupings [5, 6] shown in Table 1.

The recognizing the existence of hazards is an important for the safety and for accomplishment of an adequate analysis [7]. A hazard creates substantial destruction, which can be due to any agent, condition, or any specific work left incomplete, which may lead unrestrained and could upshot potential damage of life, injuries, illness and property loss. In facts the identification of a conditions and agents are quite easier. It is often easier to identify agents or conditions of the any hazards, indeed it is challenging to identify the consequence and accompanying activities of the hazards.

Hazard Evaluation:

Classification of risk evaluation methods are presented in Figure 2.

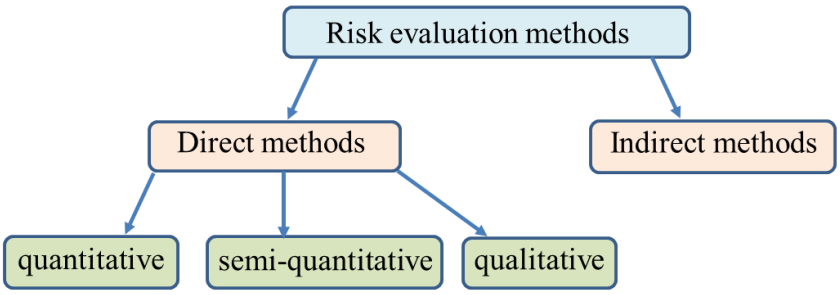
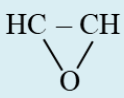


Fig. 2. Classification of risk assessment methods.

The hazard evaluation should be qualitative and quantitative for better sympathetic way. The hazard evaluation results of risk on conducted laboratory experiments may give the information on tools and techniques on risk management with how to elimination or substitution of materials/chemicals [8, 9]. The primary safety devices, PPE kits, engineering controls, operation of chemical fume hoods SOPs and processes should be updated.

Table 1. Example of Functional Groups that Indicate or May Enhance Molecular Instability

–C≡C–	Acetylenic
–C≡N–	Cyano
C–NO_2	Aryl, alkyl nitro
C–O–N=O	Alkyl nitrite
–C–N≡N	Diazo
N–N≡N	Azide
–C–O–O–H	Peroxyacids
C–O–O–C	Peroxyesters, peroxides
	Epoxides
	Azetidine
–O–X	Hypohalites
–ClO_3	Chlorates
=N–M	N–metal salts including azides

Hazard Controls Selection:

An effective safety performance the hazard controls and evaluation needs to follow and mandate to work properly through the “hierarchy of control”. The hierarchy of control may include in the order of controls related engineering, elimination, controls related administrative and PPE. The circumstances of the risk factors will be well compared with parameters of the controls selection [10].

Principal Investigator:

A principal investigator (PI) is responsible for managing sponsored research projects. The PI is chief responsible for any mitigation and analysis through organized strategical development in research laboratory. Other responsibilities related to safety, the PI should:

– For effective hazards mitigation the proper analysis and determination of suitable controls are needed;

- It is necessary to integrate the hazard analysis into research process;
- The persons in laboratory should understood and communicate about controls of any hazards;
- Involve in laboratory the daily maneuvers to ensure the performance of the workers upon controls;
- Addressing and elaborating the past incident lessons with workers of IN & OUT sides the laboratory improves the safety senses;
- Maintenance and periodical reviewing of the control are significant; and
- Certify the adequate training with complete documentation.

The laboratory assistant and/or manager and/or co-PI of the research laboratory may also visit to evaluate the SOP's, operation, performance and chemical hygiene. The PI play a vital role of the designating the person by education and experience on the field of chemical safety.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The hazard analysis is the essential plan for health and chemical safety in the laboratory. The planning of research laboratory setup, organized protocols, training may minimize the incident in laboratories during the job. The job hazard analysis reports validate the operations, execution, training deficits, which leads to best practices [11]. The operative methodology eliminates the risk lowering the injuries and job productivities improve. The methodology is potential tool for every researcher and employees by furnishing SOPs, dependable steps needs for safe performance of any task. The inclusion of hazard information in research grants shows the obligation about chemical safety with best practices. The best practices observes the reference SOPs of the specific chemical, process, operation, process and hazard information with original checklist [12]. The chemical information like benzene solvent is comes under hazard, which causes cancer and causes fire. By placing the benzene chemical in flammable places with controllers helps the value added information to researches and employees. The various types of the controllers should be listed and visible to everyone for quick course of action. A job hazard analysis is the laboratory scale methodology. The following list provides few ideas of job hazard analysis might be appropriate:

- A complete documentation of previous incidents.
- Listing of the projects, which may cause the potential risk.
- Projects may organize the chemical handling, process SOPs to avoid any human error, which lead injury or fire.
- Every new trainee or researcher should acquainted to SOPs, before job cards.
- Every complex operation can be simplified by providing manuals and tools.
- Periodical training and mock drills makes best practices.

Pros:

- Initially every hazard can figure it out before the job and controls of the risk will be implemented.
- Some hazards identified during the preparation of a job hazard analysis can be completely eliminated during the planning phase.

– The job hazard analysis steps should be according to chemical experimental procedures.

Cons:

– Process or job steps can be missed—thereby overlooking hazards—without careful attention to detail.
– Assigning risk to determine level of control can be difficult. Risk is perceived differently by individuals based on their experience, knowledge, and tolerance level.

Limitations:

– Novice workers should always be guided during this process. Even experienced researchers should seek guidance when risks are being assigned to hazards outside their areas of expertise.

The job hazard analysis should adopt the hazard exercises in priority using identification of hazard and characterization of hazard.

Hazard Job Analysis:

A job hazard analysis is intended to evaluate to verify the hazard consequence with respective that job. The job hazard analysis concludes the liaising between researcher, required tools for any tasks to accomplish, type of task and location of task need to complete for active hazard mitigation. The institution is the primary party to involve in policy implementation to control the risk in all chemical aspects.

When This Method Should Be Used?

A job hazard analysis can be used by all researchers working in academic laboratories to analyze tasks that will be used in upcoming laboratory projects to list out the latent physical and chemical hazards for accurate measurements and controls shall be instigated. Any potential hazard cannot be eliminated by the risk(s) associated with the hazards can be reduced by using various methods of controls for specific job [13]. Indeed the hazard job analysis is significant tool prepared for specific chemical reaction, operations, process with all the details by respective laboratories. The hazard job analysis is gumshoe to track following points:

– The factors like reaction path, reaction equipment, reaction conditions and environmental are the possible pathways may go wrong.
– If the reaction consequences may lead potential risk compared with initial chemicals.
– The analysis of possible conditions may enable, which go wrong.
– The analysis of various indirect contributing factors.
– The above factors may conclude the how the incident occurred.

Hazard Evaluation through Check List

For any best practices for safety required the in effect tool of maintaining a proper check list. The check list are swotted by many experts to evaluate and identify the safety levels through specific methodology. The check list provides all the information of types operations, details about the level of risk materials and equipment safety [14]. Every research lab should have an imperative assistance of the

checklist methodology is quite helpful to measure and quantify the risk. This type of methodology will raise the consents of organization and researcher to perform the reasonable risk assessment and degree of impact [15, 16]. The organization should also prominence on resources, time and budget to avoid risk factors, which also fulfil the major and minor details of the safety compliances [17]. This check list also provides the missing information of operations, equipment, standard operating procedures, other aspects of job card, what-if analysis and risk assessment methods are shown in Table 2.

Table 2. Chemical Safety Levels as per suggested Assessment

Chemical Safety Levels as per suggested Assessment	Level 1	Level 2	Level 3	Level 4
Theoretical risk Level (based on suppleness and responsibility)	The hazard chemicals in laboratory are similar to any other chemicals used in household activities	Academic laboratory hazards are depend upon chemical inventory with proper protocols.	Academic laboratory hazards are depend upon moderate chemical inventory with proper protocols.	Extremely sever laboratory hazards are depend upon restricted chemical inventory with proper protocols.
Type of chemicals used in lab and other places.	The products of consumer with proper packing (unopened package of chemicals).	Chemicals of acid, base, salts, lower alcohols, compressed gases.	Chemicals of corrosives, flammable solvents & gases, milligram levels of pyrophoric materials.	Chemicals of highly reactive pyrophoric materials & gases compounds, lethal toxic materials of any state (solid, liquid, gas)

CONCLUSION

Every research laboratory may shoot the potential tread of hazard due to lack of knowledge on parameters like chemical operating procedures, chemical compound behavior, laboratory layout, laboratory assistant or researcher, estimation of toxicity and subsequent consequences. These parameters are need to evaluate periodically through classified safety methodologies by integrating the checklist, standard operating procedures and job hazard scrutiny. The checklist also need to include hazard identification with evaluation and safety devices need to display with regular exercises. Indeed, an effective hazard identification with evaluation the laboratory principal investigator and head of the institution are the prime role to control the responsibilities related to safety.

ACKNOWLEDGEMENT

I would like to thank the government organizations like National Authority of Chemical Weapon Conventions-India, National Disaster Management Authority-India and National Institute of Disaster Management-India for valuable inputs behind this article.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

References:

1. King, R.W., & Magid, J. (1979). *Industrial Hazard and Safety Handbook*. Newnes-Butterworth, London. eBook ISBN: 9781483102191.
2. Center for Chemical Process Safety (CCPS), *Guidelines for Engineering Design for Process Safety* (New York: American Institute of Chemical Engineers, 1993). 12 Center for Chemical Process Safety (CCPS), Inherently Safer Chemical Processes: A Life Cycle Approach, 2nd ed. (Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2009).
3. Holmstrom D., Altamirano F., Banks J., Joseph G., Kaszniak M., Mackenzie C., Shroff R., Cohen H., & Wallace S. (2006). CSB Investigation of the Explosions and Fire at the BP Texas City Refinery on March 23, 2005, *"Process Safety Progress*, *25*(4), 345–349. https://doi.org/10.1002/prs.10158
4. Craig Matthiessen R. (1986). Estimating Chemical Exposure Levels in the Workplace," *Chemical Engineering Progress 82*(4), 30–34. http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=8693938 (accessed 07.06.2021)
5. Carson, P.; Mumford, C. *Hazardous Chemicals Handbook*, 2nd ed. Butterworth Heinemann; Oxford, UK, 2002, Ch. 7
6. Churchill, D. G. (2006) Chemical Structure and Accidental Explosion Risk in the Research Laboratory. *J. Chem. Ed.*, *83*(12), 1798–1803.
7. Jay A. Young (1991). *Improving Safety in the Chemical Laboratory: A Practical Guide* 2nd Edition, Wiley-Interscience; 2nd edition (June 1, 1991). ISBN-13: 978-0471530367
8. David G. Churchill (2006), Chemical Structure and Accidental Explosion Risk in the Research Laboratory, *J. Chem. Educ.*, *83*(12), 1798. https://doi.org/10.1021/ed083p1798
9. David J. Leggett (2012). Lab-HIRA: Hazard identification and risk analysis for the chemical research laboratory: Part 1. Preliminary hazard evaluation. *Journal of Chemical Health & Safety*, *19*(5), 9–24. https://doi.org/10.1016/j.jchas.2012.01.012
10. Zhihua Li, Wei Wang (2020). Lesson Learned from an Explosion during Chemical Synthesis: Discussion and Preventative Strategies. *ACS Chemical Health & Safety 27*(5), 272–278. https://doi.org/10.1021/acs.chas.9b00028
11. Paul Gruhn (1991). The pros and cons of qualitative & quantitative analysis of safety systems, *ISA Transactions*, *30*(4), 79–86. https://doi.org/10.1016/0019-0578(91)90011-S
12. Whiston, J. (ed.) (1991). *Safety in Chemical Production*, Blackwell Science, Oxford. ISBN 0632032553
13. Foster B.L. (2005). The chemical inventory management system in academia. *Journal of Chemical Health & Safety*, *12*(5), 21–25.
14. IPCS (International Programme on Chemical Safety). International Chemical Safety Cards. 2009. [September 15, 2009]. Available at www.cdc.gov/niosh. (accessed 07.06.2021)
15. Mallinkrodt Baker, Inc. *Material Safety Data Sheet #M1599*, August 20. Phillipsburg, NJ: Mallinckrodt Baker, Inc.; 2008. Mercury (CAS Number 7439-97-6)
16. Geetha Bhavani A., & Anil Kumar Gupta (2020). Effective Utilization of Databases for Preventing Chemical Accidents, *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, *4*(2), 24–34. https://doi.org/10.25514/CHS.2020.2.18002

17. Luxon, S.G. (ed.) (1992). *Hazards in the Chemical Laboratory*, 5th edn, London: Royal Society of Chemistry, ISBN: 0851862292 9780851862293.

Источники химической опасности. Опасные химические вещества

УДК 576.31:618.36:613.731:577.4 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20014

Влияние содержания урана и тория в плаценте на развитие врожденных патологий у новорожденных детей

Р. М. Тойчуев[1], К. Ш. Сакибаев[2], Э. Т. Тостоков[1], Г. Р. Тойчуева[1], Л. В. Жилова[1], Т.Р. Пайзилдаев[1], Ж.А. Мадыкова[1]

[1]Институт медицинских проблем Южного отделения Национальной академии наук Кыргызской Республики, г. Ош, Кыргызская Республика, e-mail: impnankr@gmail.com
[2]Медицинский факультет, Ошский Государственный Университет, Ош, Кыргызская Республика

Поступила в редакцию 15.09.2021 г.; после доработки 10.12.2021 г.; принята в печать 15.12.2021 г.

Аннотация – В статье приведены полученные данные по выявлению влияния радиации и содержания радионуклидов в плаценте на развитие врожденных патологий у 124106 живорожденных детей в роддоме в возрасте от 0 до 6 дней. Также было исследовано 106 плацент рожениц, проживающих в урановой и без урановой зонах, на содержание урана и тория в золе плаценты с помощью нейтронно-активационного и рентгеноспектрального анализа. В I группе на наличие врожденных патологий было обследовано 8452 живорожденных ребенка в возрасте от 0 до 6 дней, матери которых постоянно проживают в г. Майлуу-Суу, т.е. в урановой биогеохимической зоне; также были обследованы 74 плаценты рожениц и их новорожденные дети. Во II группу (контрольную) вошли матери, постоянно проживающие в безурановой зоне в г. Ош. Обследованы 115654 живорожденных ребенка на наличие врожденных патологий, а также плаценты 32 рожениц и их дети. У детей, матери которых проживают в урановой зоне, врожденные патологии в возрасте до 6 дней выявляются в 2,9 раза чаще, чем у детей, матери которых проживают в безурановой зоне. Содержание урана и тория в золе плаценты было в 160 раз выше, по сравнению с образцами золы плаценты женщин из безурановой зоны.

Ключевые слова: уран, торий, концентрация, загрязнение, плацента, мать, ребенок, врожденные патологии.

Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances

UDC 576.31:618.36:613.731:577.4 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20014

The effects of uranium and thorium in placenta on the development of congenital disorders in newborn children

Rakhmanbek M. Toichuev[1], Kyyal Sh. Sakibaev[2], Erkin T. Tostokov[1], Gulnara R. Toichueva[1], Liudmila V. Zhilova[1], Timur R. Paizildaev[1], and Zhanyl A. Madykova[1]

[1]Institute of Medical Problems, South Branch of the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic, Osh, Kyrgyz Republic, e-mail: impnankr@gmail.com
[2]Faculty of Medicine, Osh State University, Osh, Kyrgyz Republic

Received: September 15, 2021; Revised: December 10, 2021; Accepted: December 15, 2021

Abstract – The paper presents the data obtained on the identification of the effects of radiation and radionuclides in placenta on the development of congenital disorders in 124106 live-born children aged 0 – 6 days in the maternity hospital. Also, 106 placentas of women in labor, living in uranium and uranium-free zones, were examined for uranium and thorium in placental tissue ashes with the use of neutron activation and X-ray spectral analysis. In Group I, 8452 live-born children aged 0 to 6 days whose mothers permanently reside in Mailuu-Suu, i.e. in uranium biogeochemical zone, were examined for congenital disorders, 74 placentas of women in labor and their newborn babies were also subjected to examination. Group II (control) included mothers who permanently reside in a uranium-free zone in the city of Osh. A total of 115654 live-born children were examined for congenital disorders, as well as placentas of 32 women in labor and their babies. Congenital disorders in newborn children under 6 days are detected 2.9 times more often in newborns whose mothers live in uranium-polluted zone, than in newborns whose mothers live in uranium-free zone. Concentration level of uranium and thorium in placental tissue ashes was 160 times higher than that in placenta samples of women from the uranium-free zone.

Keywords: uranium, thorium, concentration, pollution, placenta, mother, child, congenital pathologies

---

ВВЕДЕНИЕ

Экологическое неблагополучие, в частности, повышенный радиационный фон и загрязнение окружающей среды радионуклидами, способствует повышенному риску рождения детей с патологиями [1–5], в том числе и с врожденными пороками развития (ВПР) [2, 5].

В этом аспекте радиоактивные отходы (РАО) в Кыргызстане складированы в 72 объектах (общий объем РАО = 132 млн. м^3, занимаемая площадь 6214000 м^2 (621 Га), которые содержат радионуклиды уранового ряда, суммарная активность которых составляет ≈ 130 тыс. Кюри [6]. Из них наибольшую опасность представляют 35 радиоактивных хвостохранилищ с общим объемом в 48,3 млн. куб. м, включая 29 хвостохранилищ с отходами уранового производства общим объемом до 41 млн. м^3 хвостового материала. Дополнительно, 35 объектов (отвалы пустой породы) с низким содержанием урановой руды общим объемом 83 млн. м^3 также находятся на территории страны [7–11].

Для определения воздействия радиации и радионуклидов, кроме внешних воздействий радиации, большое значение имеет попадание радионуклидов в организм, т.е. содержание в органах и тканях людей. Воздействие [12–14] и содержание в органах и тканях радиоактивных элементов, прежде всего урана и тория, в биосреде изучены многими авторами [15–27] в том числе, некоторые авторы [28, 29] изучали содержание урана и тория в 48 органах и тканях жителей, проживающих в разных зонах Томской области. Аналогичные данные приведены и в докладе II рабочей группы Международной комиссии по радиологической защите по условному человеку по составу 71 органа и ткани 150 взрослых, погибших в результате несчастных случаев [30]. Также ряд работ посвящен исследованиям содержания урана и тория в волосах [31–36], так как волосы, накапливающие уран и торий за определенные промежутки времени,

являются достаточно информативным биомаркером [37–39]. В то же время, исследования содержания урана и тория в плаценте единичны [40]. Изучение данной проблемы для оценки состояния здоровья самих беременных, рожениц и их детей дало бы много информации, так как послед, для многих экотоксикантов являясь «барьером», накопителем и связующим звеном между матерью и ребенком в системе «мать-плацента-плод», реагирует на всевозможные изменения внешней и внутренней среды. С другой стороны, высокие затраты на лечение, уход и реабилитацию детей с ВПР обусловливают необходимость разработки и совершенствования не только методов контроля, диагностики и профилактики ВПР у детей, но и изучения патоморфологии плода и последа [41]. Следовательно, морфофункциональная оценка плаценты позволяет предупредить неблагоприятные воздействия вредных факторов – урана и тория на плод и детей, что обуславливает выбор данного органа в качестве объекта исследования.

Учитывая вышеизложенное, нами было принято решение изучить особенности плаценты у женщин, проживающих в урановой биогеохимической зоне в городе Майлуу-Суу для получения данных о влиянии малых доз радиации и концентраций урана и тория в плаценте на морфометрические изменения плаценты, развитие врожденных патологий новорожденных, что, в свою очередь, в дальнейшем будет способствовать разработке способов профилактики внутриутробных и врожденных патологий у детей и беременных, рожениц, матерей.

Впервые проведены комплексные клинико-эпидемиологические, радиологические, токсикологические исследования (содержание урана и тория в плаценте) врожденных патологий детей, выявленных в родильном отделении, матери которых проживают в урановых зонах и для контроля-корреляции полученных данных – детей, матери которых проживают в безурановых биогеохимических зонах. Исследования проводились с учетом экологических нагрузок, а также концентрации урана и тория в плаценте.

Впервые выявлены случаи рождения детей с большим весом в результате нормальных родов, т.е. выявлено влияние малых доз радиации на стимуляцию веса ребенка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения влияния радиации и радионуклидов на развитие врожденной патологии (ВП) новорожденных и детей старшего возраста, состояние здоровья беременных женщин, рожениц, проведены радиологический, клинически-эпидемиологический, а также морфометрический, токсикологический, нейтронно-активационный и рентгеноспектральный анализы плаценты на содержание урана и тория.

Исследования проводились в урановой биогеохимической зоне, т.е. на территории Джалал-Абадской области Кыргызской Республики, в городе Майлуу-Суу, расположенном по пойме одноименной реки Майлуу-Суу, которая впадает в реку Сыр-Дарья, где находится урановое месторождение,

открытое в 1933 г. Промышленная добыча производилась в 1946 – 1968 гг. и за это время было добыто более 10 тыс. тонн оксида урана.

Необходимость проведения исследований данной местности была продиктована тем, что в настоящее время на территории бывшего предприятия находятся 22 урановых хвостохранилища и 12 горных отвалов, в том числе и в городской черте, а некоторые из них даже внутри жилых кварталов города и вдоль берега одноименной реки. Общий объем радиоактивных хвостов в городе составляет 2 млн. $м^3$, что по массе превышает 4 млн. тонн. Большинство из них расположены по ходу селевых потоков, водотока и оползневых процессов, т.е. существует большая опасность попадания этих отвалов, хвостов в водоток. Кроме того, в этой зоне с 1944 года произошло более 250 оползней, в том числе, со смывом урановых хвостохранилищ и отвалов [7–8], из них наиболее опасным был оползень в реку Майлуу-Суу, произошедший в 1958 году, вследствие аварийного разуплотнения дамбы хвостохранилища. Было выброшено и смыто до 600 тыс. $м^3$ радиоактивно опасных веществ, распространившихся по руслу реки Майлуу-Суу через территорию Кыргызстана в сторону густонаселенной Ферганской долины [42]. Со слов местных жителей, тогда произошла массовая гибель рыбы, отравление людей, в том числе детей, со смертельным исходом.

По данным МЧС в г. Майлуу-Суу гамма-каротаж пробуренных скважин внутри хвостохранилищ показал, что мощность дозы гамма излучений увеличивается от бортов к центру и к придамбовым частям от 500 до 3000 мкЗв/час. Среднее содержание радионуклидов в шламовой части хвостов, составляющей 60 – 80% от пульпы техногенных месторождений, составило 0,0022–0,0044%, содержание радия в эквиваленте урана – 0,0235– 0,0270%, соответственно. В центре придамбавой части и близдонных участках хвостохранилищ содержание радиоактивных компонентов, вероятно, может возрасти и варьироваться от 0,0132 до 0,162%. При этом, чем больше измельченность рудного материала в шламовой части хвостов, тем выше удельная радиоактивность отходов [42]. По некоторым оценкам [7] в хвостохранилищах и горных отвалах в районе города Майлуу-Суу содержится более 4 млн т радиоактивных материалов «хвостов» с суммарной активностью около 50 тыс. Кюри. Основными радионуклидами в отходах являются уран, торий и радий. В наиболее изученном хвостохранилище № 7, из числа выявленных радиоактивных элементов, содержание радия составляет 89,6%, урана – 4%, тория – 4%. Таким образом, радиоактивность хвостохранилищ будет сохраняться еще огромный период времени – тысячи лет [7].

Исследования, проведенные в 2002 – 2003 годах, показали, что на территории, расположенной рядом с хвостохранилищами №№ 3, 5, 6, 7, (рис. 1) содержание урана и радия в воде и донных илах реки Майлуу-Суу превышают допустимые фоновые концентрации в сотни и тысячу раз [42].

Поэтому существование этих хвостохранилищ и горных отвалов, по-прежнему, представляет существенную опасность при оползневых процессах и землетрясениях. Попадание этих отходов в реку Майлуу-Суу, а далее по Сыр-

Дарье приводит к распространению радионуклидов водным путем по всей Центральной Азии.

Выборка состояла из числа отобранных рожениц, коренных жителей одной этнической группы, находящихся в сопоставимых условиях: характера питания и проживания изучаемой группы. Роженицы сами согласились на обследование, так как все виды исследований проводились бесплатно и ятрогенных факторов в исследовании не было. Кроме того, имелось заключение этической комиссии Института медицинских проблем (ИМП) Южного отделения Национальной академии наук Кыргызской Республики (ЮО НАН КР). Исследование одобрено локальным этическим комитетом ИМП ЮО НАН КР, Ош (№ 3 от 09.10. 2004 г.) и выполнено на базе ИМП ЮО НАН КР, Ош.

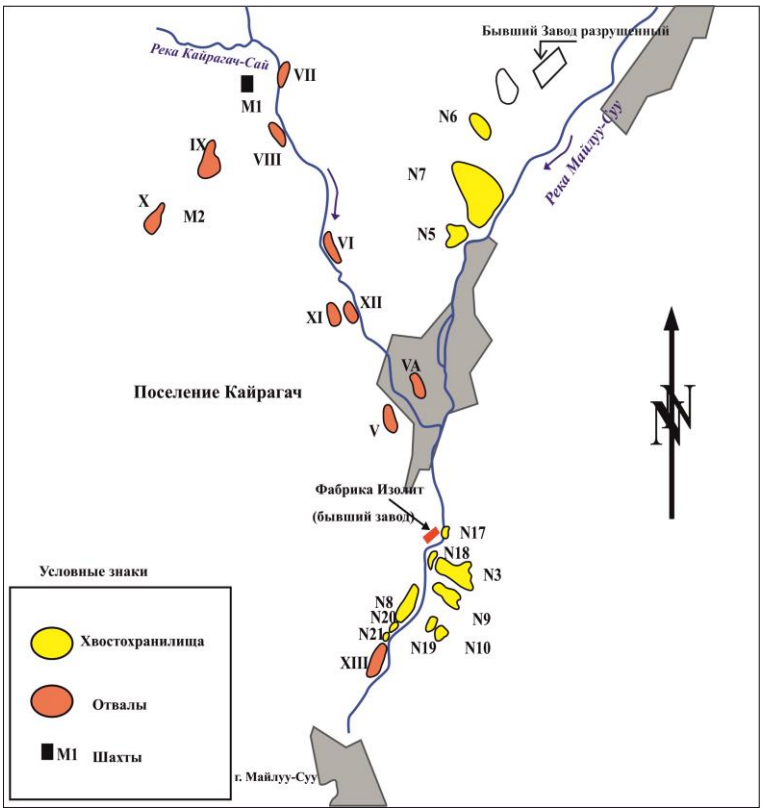


Рис.1. Расположение горнорудных отходов на территории г. Майлуу-Суу схема составлена МЧС и дополнена авторами.

Fig. 1. Location of mining waste on the territory of the town of Mailuu-Suu. The map was compiled by the Ministry of Emergency Situations of the Kyrgyz Republic and supplemented by the authors of the present paper.

Для проведения исследований были разработаны три карты.

Первая карта исследований (специальная анкета) – отдельно для изучения радиационного фона в окружающей среде. В этой карте исследований были отражены все радиометрические данные на дорогах, в домах, сараях, сеновалах, во всех наружных подсобных помещениях, огородах, деревьях, в том числе плодовых, а также в общественных местах, рынках, магазинах, парках, дорогах, автовокзалах, пожарных, школах, гостиницах и др., для радона – радиометрические данные в воздухе, радионуклидов – в воде и фруктах, бахчевых культурах, продуктах питания местного происхождения.

Вторая карта исследований была разработана для проведения клинико-эпидемиологических исследований с целью выявления патологий самих беременных, рожениц, матерей и их новорожденных детей в возрасте до 6 дней для выявления врожденных патологий.

Третья карта для морфометрического исследования и исследования содержания урана и тория в плаценте, а также для выявления патологий беременных, рожениц и матерей и для выявления врожденной патологии их новорожденных детей в возрасте до 6 дней.

Работы проводились по следующей схеме: измеряли уровень гамма-фона в окружающей среде, в домах, огородах, деревьях и плодах, в том числе, плодовых, в воздухе (измерение содержания радона), исследовали плацентарную ткань женщин, рожавших здоровых детей (срок беременности 38–41 недель). Исследовали состояние здоровья беременных женщин, рожениц и выявленные врожденные патологии их новорожденных детей. Проводились морфометрические, токсикологические (на содержания урана и тория в плаценте) исследования 106 образцов плаценты. Из них 74 образца плаценты составили I основную группу, т.е. образцы плаценты женщин, проживающих в урановой зоне в г. Майлуу-Суу, а 32 образца плаценты вошли во II контрольную группу, т.е. образцы плаценты женщин, проживающих в таких же условиях в безурановой зоне в г. Ош.

Учитывая тот факт, что с 2006 года по проекту Глобального экологического фонда (ГЭФ) начато изъятие урановых отходов и обеспечение населения чистой привозной питьевой водой из других зон, в исследуемые группы включены дети, родившиеся с врожденной патологией в период с 1990 по 2005 гг., матери которых постоянно проживают в урановой биогеохимической зоне, а исследование плаценты проведены в 2003 – 2005 гг.

Методы измерения радиационного фона обследуемых территорий и объектов по г. Майлуу-Суу.

Для измерения уровня гамма-излучения использовались гамма-радиометры Eberline (FH40 F2) с рабочим диапазоном от 0,01 мкЗв/час до 10 мкЗв/час, дозиметр РЗС-10 НЗ, Руководство по эксплуатации АБЛК. 412125.013-03 РЭ, сертификат RU.C.38.002.A № 6376 от 07.06.2018 г. и дозиметр СРП – 08-01, Тип РПГ 4-01, № 904, 1984 г. - гамма-радиометром СРП-68 (01), советского производства, известный за рубежом как SRP-68-01.

Методика измерения уровня гамма-излучения. Были обследованы участки, определенные предыдущими исследованиями как зоны с повышенной радиацией, а также места большого скопления людей. Специалист пересекал обследуемый участок (двор, зал, огород, наружный туалет, баня, навес, гараж, сеновал, сарай, скотный двор, растущие деревья (плодовые и дикорастущие), из общественных мест: дороги, остановки, автовокзал, парки, пожарные депо, гостиницы, рынок и др.), отвалы и хвостохранилища, по М-образной траектории для оптимального охвата территории. Радиометр находился на расстоянии 1 метра от уровня земли. При наличии стен, имитировался проход

человека вдоль стены, при этом расстояние прибора до стены составляло 0,5 метра. Внутри больших зданий использовалась та же методика измерения, что и для открытых участков. В небольших комнатах проводился поиск «горячих точек» по периметру и в центре; показания прибора фиксировались на каждом участке и заносились в разработанную анкету-карту исследований.

Характеристика 5 обследуемых зон на территории г. Майлуу-Суу

В результате радиометрических измерений по городу Майлуу-Суу, отмечаются районы, экологическое состояние которых оценивается как «напряженное» с элементами «критического», что формирует биогеохимические зоны. Исходя из этого, в зависимости от расположения населенных пунктов вдоль течения реки Майлуу-Суу и обследуемых групп женщин и их детей, радиационного фона и степени загрязнения окружающей среды радионуклидами, обследуемая территория и объекты разделены на 5 групп – зон (рис.2).

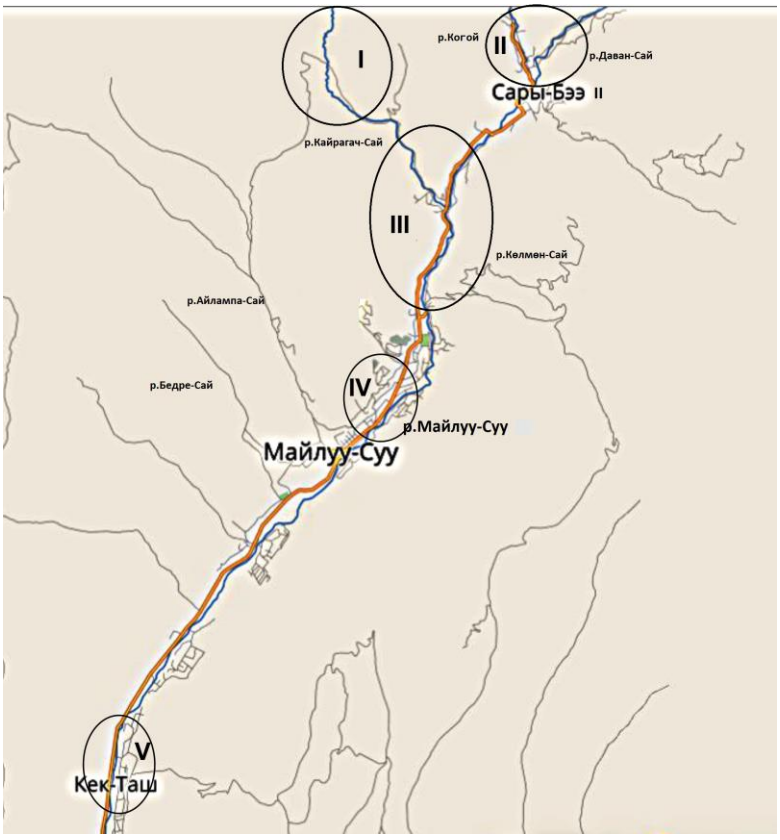


Рис. 2. Расположение 5 обследованных зон вдоль течения реки Майлуу-Суу. I – I зона (поселки Когой и Северный Кайрагач); II – II зона (поселок Сары-Бээ); III – III зона (поселок Южный Кайрагач); IV – IV зона (центральная часть города Майлуу-Суу); V – V зона (поселок Кек-Таш)

Fig. 2. Location of 5 selected zones along the Mailuu-Suu River. I – I zone (villages Kogoi and North Kairagach); II – II zone (Sary-Bee settlement); III – III zone (South Kairagach village); IV – IV zone (central part of Mailuu-Suu city); V – V zone (Kek-Tash settlement)

I зона - поселок Когой, расположенный в верховьях реки Майлуу-Суу и **поселок Северный Кайрагач**, расположенный в верховьях реки Кайрагач, где находятся глубоко зарытые VII, VIII, IX-X урановые отвалы и где уровень

радиации считается нормальным т.е. не превышает 30 мкР/час. Дома частные, население содержит домашний скот, в садах имеются плодовые деревья и в некоторых домах выращивают картофель, кукурузу и кормовые растения (клевер). В основном население берет воду из родника или реки.

II зона – **поселок Сары-Бээ.** Зона расположена в пойме реки Майлуу-Суу вблизи бывшей урановой фабрики и выше места добычи урановых руд, хвостохранилищ, отвалов и шахт. В этой зоне население проживает в частных и многоэтажных домах, водоснабжение водопроводное. Часть населения держит домашний скот, в огороде имеются плодовые деревья, в некоторых домах выращивают картофель, кукурузу и кормовые растения (клевер).

III зона – **поселок Южный Кайрагач,** расположена в низовьях реки Кайрагач-Сай. Часть населения практически проживает на урановых отвалах № 6. Также в эту зону вошло население, проживающее в других частях города вблизи отвалов и хвостохранилищ (приведенные на рис. 1), в том числе, часть населения, проживающая на левом берегу реки Майлуу-Суу (в устье реки Колмон-Сай, левый приток реки Майлуу-Суу), где вдоль этой реки имеются урановые отвалы. В эту зону включено население, проживающее вдоль ручьев Айлампа-Сай – правый приток реки Майлуу-Суу (на карте-схеме ниже г. Майлуу-Суу), где расположены хвостохранилища №№ 1, 2, 4, 12, 13, 14, 23 и по пойме реки Майлуу-Суу расположены №№ 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 18, 19, 20, 21, 22, а также в эту зону включено население, проживающее возле хвостохранилища № 17, которое в настоящее время находится под сошедшим оползнем под слоем грунта толщиной 7 м. Хвостохранилище № 12 надежно укрыто. Расположение радиоактивных отходов на территории г. Майлуу-Суу представлено на схеме 1 (схема составлена МЧС и дополнена авторами).

IV зона – центральная часть города Майлуу-Суу, где население в основном проживает в многоэтажных домах, питьевую воду употребляют из водопровода, в некоторых домах имеются плодовые деревья.

V зона – **поселок Кек-Таш,** расположена в 7 км от г. Майлуу-Суу и в 4–7 км ниже от урановых отвалов и хвостохранилищ. Дома частные, но большинство населения употребляет речную воду, т.е. воду, загрязненную радионуклидами, держит домашний скот, в садах имеются плодовые деревья, в некоторых домах население выращивает картофель, кукурузу и кормовые растения.

По данным Министерства чрезвычайных ситуаций Кыргызской Республики, [43] при прохождении селевых потоков и паводковых вод, наиболее уязвимыми являются хвостохранилища №№ 1, 2, 4, 8, 18, 13 (рис. 1). Оползнеопасными являются хвостохранилища №№ 3, 5, 7, 8, 18 (рис. 1). При возможном проведении терактов наибольшую опасность представляют хвостохранилища №№ 3, 5, 7, 8, 18 (рис. 1).

Ниже на рисунках 3 и 4 показаны источники урана, расположенные в поселке Южный Кайрагач.

а б

Рис. 3. а – дом, построенный на урановом отвале № 6 в районе Южный Кайрагач г. Майлуу-Суу; б – сеновал, сооруженный на урановом отвале № 6 г. Майлуу-Суу.

Fig. 3. a – a house built on uranium dump No. 6 in the South Kairagach region of Mailuu-Suu; b – hayloft built on uranium dump No. 6 in Mailuu-Suu.

а б

Рис. 4. а – радиоактивные камни вдоль улицы Кучербаева (до 450 МкР/час) в г. Майлуу-Суу; б – гараж, расположенный на правом берегу реки Майлуу-Суу; центральная часть города Майлуу-Суу (уровень радиации более 300,0 мкЗв/час)

Fig. 4. a – radioactive stones along Kucherbaev Street (up to 450 microroentgen / hour) in Mailuu-Suu; b – a garage located on the right bank of the Mailuu-Suu river; central part of Mailuu-Suu city (radiation level over 300.0 μSv / hour)

В последующем 6 отвалов и 3 хвостохранилища перенесены на территорию 7-ого хвостохранилища.

Население проживает в частных домах, держит домашний скот, в садах растут плодовые деревья и на некоторых огородах выращивается картофель, кукуруза, кормовые растения (клевер). Из-за отсутствия земельных участков, несмотря на запрет властей, МЧС, в зоне Южного-Кайрагача 65% населения, самовольно построили дома, которые расположены на местах добычи и на путях транспортировки руд, в преддверии шахт и на урановых отвалах. В некоторых отвалах и хвостохранилищах из-за отсутствия ограждений или слабо укрепленных ограждений свободно пасся скот и во время осадков животные пили накопившуюся там отстойную воду. Питьевая вода в этой зоне родниковая, речная, частично водопроводная.

Данные о количестве проведенных радиометрических исследований в этих зонах, кроме отвалов, хвостохранилищ на территории г. Майлуу-Суу, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Число радиометрических измерений в жилых и рабочих помещениях, огородах, общественных местах, на дорогах по зонам города Майлуу-Суу

Table 1. The number of radiometric measurements performed in residential and work premises, vegetable gardens, public places and roads by zones of the town of Mailuu-Suu

№ зоны	Число замеров			
	Жилые объекты*	Общественные места**	Дороги	Всего
I	35	3	3	41
II	69	13	6	88
III	69	10	8	87
IV	85	7	2	49
V	60	2	2	64
Всего:	**318**	**35**	**21**	**374**

*дом, кухня, времянка, двор, огород, наружный туалет, баня, гаражи, сеновал, склад, сарай для содержания скота.

**кафе, рестораны, чайханы, базары, магазины, остановки, автовокзал, кинотеатры, клубы, гостиницы, дороги, стадион, школы, детские сады, отделение милиции, военная часть, пожарная часть, здание мэрии, городские организации, производственные предприятия, швейные цеха.

Все полученные радиологические данные заносились в карты-анкеты исследования и программу Excel.

Клинико-эпидемиологические исследования.

Учитывая тот факт, что Кыргызстан отдален от морей и относится к очагам эндемического зоба [4], наиболее чувствительным органом к радиации у жителей страны является щитовидная железа (ЩЖ), участвующая в формировании интеллекта [46], поэтому для выявления патологий щитовидной железы были проведены клинические и ультразвуковые исследования (УЗИ) щитовидной железы. При необходимости использовали и другие методы исследования, включая исследования волос на содержание радионуклидов и других микроэлементов нейтронно-активационным методом.

Для выявления влияния радиологических факторов на частоту врожденных патологий у детей в зависимости от степени загрязнения окружающей среды радиоактивными отходами было обследовано 8452 живорожденных детей в роддоме г. Майлуу-Суу, из них у 360 новорожденных детей в возрасте до 6 дней выявлены врожденные патологии в роддоме.

Для контроля в г. Ош были изучены архивные данные за последние 16 лет с 1990 по 2005 гг. по 115654 живорожденным детям, из них в роддоме 1675 новорожденных были с выявленными врожденными патологиями.

Данные по количеству обследованных детей и их распределению по вышеописанным зонам приведены в Таблице 2.

Таблица 2. Количество живорожденных детей (0 – 6 дней) в родильном отделении г. Майлуу-Суу и их распределение по выделенным зонам и в г. Оше.

Table 2. The number of live-born children aged 0-6 days in maternity department of the town of Mailuu-Suu and their allocation by selected zones and in the city of Osh

№ зоны	Количество обследованных живорожденных детей в возрасте до 6 дней в родильном отделении		
	В г. Майлуу-Суу	В г. Ош	Всего
I	2049		2049
II	1774		1774
III	1150		1150
IV	2364		2364
V	1115		1115
Всего:	**8452**	**115654**	**124106**

Клинико-морфологические и токсикологические исследования плаценты, беременных женщин, рожениц, новорожденных детей.

Для выявления воздействия урана и тория на плаценту были проведены клинические исследования 106 рожениц, а также токсикологические (выявление содержание урана и тория в плаценте), морфологические исследования плаценты и детей рожениц.

Обследованные женщины в зависимости от зоны проживания распределены на две группы.

В I основную группу (урановая) вошли 74 матери, постоянно проживающие в г. Майлуу-Суу в вышеописанных 5 зонах. Были исследованы их плаценты (74).

Во II контрольную (безурановую) группу вошли 32 матери, проживающие в тех же условиях, на одном уровне моря и одной этнической группы в г. Ош. Были исследованы 32 плаценты этих женщин.

В обеих группах исследования проводились при доношенной беременности сроком 38–41 недель с нормальными родами, живорожденными детьми.

Учитывая, что в условиях г. Ош на состояние новорожденных детей влияет наличие хлорорганических пестицидов в плаценте, образцы плаценты с содержанием ХОП выше 0,001 мг/кг в группу не включались.

Для выявления патологий беременных, рожениц, матерей и новорожденных для них были разработаны медицинские карты исследования №3. В эти карты заносились все данные по зонам постоянного проживания, состоянию здоровья беременных женщин, рожениц, матерей и их детей, а также морфометрические данные плаценты и содержание в ней урана и тория.

В эти карты, заносили также историю болезни, описывающую результаты обследования во время беременности, родов и послеродового периода, а также подробную информацию о детях, включая имя матери, возраст, место жительства (например, зоны, расположенные на отвалах или рядом с отвалами, хвостохранилищами, место добычи урана и транспортировки урановых руд с информацией об образе жизни и характере питания), профессии (профессия мужа, возможные контакты с радионуклидами), место рождения, этническая

принадлежность, вес, рост, количество беременностей, рождений, мертворождений, выкидышей, абортов, диетического питания (например, рынки, где городские женщины покупают продукты питания или сады / поля, где сельские женщины собирают фрукты или овощи), а также потребление кислого молока и мясных продуктов. Например, узбекские женщины в основном потребляют овощи, а кыргызские - мясо и кисломолочные продукты.

Состояние здоровья матерей (с начала беременности и в послеродовой период) оценивали акушеры-гинекологи, терапевты, стоматологи, гематологи (поскольку латентные формы гепатита, включая токсический гепатит, регулярно регистрируются на юге Кыргызстана в экологически неблагополучных районах, где выращиваются хлопок и табак) [44, 45].

Их новорожденных обследовали неонатологи, педиатры, эндокринологи, невропатологи, кардиологи, детские хирурги, гепатологии, ЛОР врачи, офтальмологи, стоматологи и другие специалисты.

Карты исследования истории болезни также содержат информацию о макроскопических, микроскопических и бактериологических исследованиях образцов плаценты. Образцы плаценты были проверены на наличие гранулем, кальцификатов, абсцессов и поверхностных состояний (поверхности матери и плода, пуповина и ее прикрепления, а также наличие каких-либо изменений на срезе, весе, объеме, толщине и т. д. Эти же данные заносятся и в формы историй болезни новорожденных и карты исследования.

С учетом зон проживания матерей, выделены 5 групп.

Данные о количестве проведенных исследований плаценты в обеих группах приведены в таблице 3.

Таблица 3. Количество проведенных морфометрических и токсикологических исследований плаценты.

Table 3. The number of morphometric and toxicological placenta tests performed

№ зоны	Количество обследованных плацент		
	I основная группа	II контрольная группа	Всего
I	8		8
II	14		14
III	12		12
IV	27		27
V	13		13
Всего:	**74**	**32**	**106**

Для исследования плаценту отбирали в стерильную специально приготовленную посуду – квадратный лоток. Далее органометрические исследования плаценты проводились на основании методов, описанных А.И. Брусиловским и др. [47], т.е. производился наружный осмотр на наличие патологии и аномалии последа, гранулём, абсцессов, кальцификатов и др. видимых патологий, сразу брали на бактериологические исследования с разных точек (центральной, парацентральной и краевой части) и наиболее измененных участков, т.е. более 10 проб. Затем плаценты взвешивали на

электронных весах, измеряли площадь, определяли толщину, для гистологических исследований брали на всю толщину с центральной, парацентральной, краевой части. Пробы хранились в холодильнике в растворе формалина.

Процедура отбора, подготовка исследуемых объектов и выполнение нейтронно-активационного анализа плаценты на содержания урана и тория подробно описана в работе [48]. Остатки плаценты перед озолением вновь взвешивали на аналитических весах в фарфоровых тиглях. Озоление производилось в муфельной печи в соответствии со следующей схемой, описанной в [29]: в течение часа температура повышалась до 200°С, затем озоление шло до постоянной массы при температуре 550–600°С, после озоления материал взвешивался, крупные частицы истирались в агатовой ступке. Далее образцы золы плаценты развешивались по 100 мг в пакеты [29] из фольги и отправлялись для определения содержания урана и тория в золе на инструментальный нейтронно-активационный анализ [49] и рентгеноспектральное исследование [49].

Все данные, включая данные по роженицам, плаценте и детям, заносились в специально разработанные карты исследований с последующим занесением их в компьютер в программу Excel.

Статистическая обработка данных. Для проведения статистического анализа составлена база данных в программе Microsoft Excel с пакетом стандартных офисных программ Microsoft 2000 и путем вычисления медианной величины, риска и достоверности. Произведены расчеты относительного риска заболеваемости врожденной патологией с применением программы, размещенной на сайте MedCalc's Odds ratio calculator http://www.medcalc.org/calc/odds-ratio.php

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Радиометрические измерения в зонах

В ходе исследования были определены урановые районы как районы, вызывающие повышенную озабоченность в отношении здоровья беременных женщин и их новорожденных. В частности, следует рассматривать женщин, живущих на урановых отвалах и рядом с урановыми отвалами, хвостохранилищами, место добычи и пути транспортировки руд, как группы высокого риска. Высокие уровни урана и тория в плаценте в этих областях показывают, что сокращение экспозиции срочно необходимо для предотвращения дальнейших патологий беременных женщин и новорожденных. Необходимо обеспечить безопасность основных источников радиации и радионуклидов, а также сокращение и устранение путей воздействия.

В результате радиометрических измерений и наличие урановых отвалов и хвостохранилищ, в городе Майлуу-Суу, отмечаются районы, экологическое состояние которых оценивается как «напряженное» с элементами «критического», поэтому по результатам проведенных

радиометрических исследований территория города разделена на 5 зон, характеристики каждой зоны более подробно приведены выше.

Количество проведенных радиометрических измерений по зонам приведено в таблице 4.

Таблица 4. Число проведенных радиометрических измерений в жилых и рабочих помещениях, общественных местах, на дорогах по зонам города Майлуу-Суу

Table 4. The number of radiometric measurements carried out in residential and work premises, public places, on the roads by zones in the town of Mailuu-Suu

Зоны	Места радиометрических измерений								
	Жилые объекты			Общественные места			Дороги		
	Количество замеров								
	Всего	С повыш. радиац. фоном	В %	Всего	С повыш. радиац. фоном	В %	Всего	С повыш. радиац. фоном	В %
I	35	2	5,7	3	0	0	3	0	0
II	69	10	14,5	13	0	0	6	0	0
III	69	24	34,8	10	8	80,0	8	5	62,5
IV	85	16	18,8	7	2	28,5	2	1	50
V	60	0	0	2	0	0	2	0	0
Всего	**318**	**52**	**16,4**	**35**	**10**	**28,6**	**21**	**6**	**28,6**

Из таблицы 4 видно, что наибольшее количество замеров с повышенными значениями радиационного фона наблюдалось в III зоне как в жилых объектах, так и в общественных местах и на дорогах. В V зоне радиационный фон не превышал общепринятой нормы (3,0 мкЗв/час).

Показатели радиационного фона в жилых объектах, общественных местах и на дорогах по зонам – приведены в таблице 5.

Таблица 5. Показатели радиационного фона в жилых и рабочих помещениях, общественных местах, на дорогах по зонам города Майлуу-Суу.

Table 5. Background radiation values in residential and work premises, public places, on the roads by selected zones in the town of Mailuu-Suu

Зоны	Радиационный фон*, мкЗв/час
I	от 1,5 до 12,5 мкЗв/час
II	от 2,0 мкР/ч до 15,2 мкЗв/час
III	от 3,0 мкР/ч до 74,5 мкЗв/час
IV	до 3,5 мкЗв/час
V	от 2,2 до 2,7 мкЗв/час

*По общепринятой норме радиационный фон не должен превышать 3,0 мкЗв/час.

Из таблицы видно, что максимальный уровень радиационного фона в г. Майлуу-Суу составляет 74,5 мкЗв/час, но по зонам отмечается значительная

разница, это связано с тем, что в этих зонах общий радиационный фон не превышал общепринятую норму, т.е. 3,0 мкЗв/час, а превышение фона были локальными (наличие урансодержащих камней, металлических предметов и т.д. рис. 1, 2). Там, где такие объекты отсутствовали, локальный радиационный фон был в пределах нормы.

В I зоне локальное превышение радиационного фона в основном было в огороде, где находились ураносодержащие камни.

Во II зоне повышенный радиационный фон показывали ураносодержащие камни, находящиеся во дворе и огороде. В этой зоне в общественных местах и на дорогах превышение радиационного фона не выявлено.

Причины значительного превышения нормы радиационного фона в III зоне (Южный-Кайрагач), по-видимому, связаны с тем, что население проживает в основном в частных домах, из них 65% самовольно построены на местах добычи и транспортировки руд, в преддверии шахт и на урановых отвалах.

В этой зоне, кроме урансодержащих камней (в том числе в фундаменте жилых домов (до 150,0 мкЗв/час), повышение фона зафиксировано в арматуре, воротах, деталях некоторого оборудования), а также в стволах, листьях и плодах некоторых деревьев (до 4,2 мкЗв/час). Например, к концу лета – в плодах алычовых (рис. 5) и персиковых деревьях (до 5,0 мкЗв/час). Водопровод в данной зоне отсутствует. Питьевая вода – родниковая или речная.

Рис. 5. Проведение замеров алычовых деревьев в Южном-Кайрагаче (III).

Fig. 5. Measuring the levels of background radiation in alycha (cherry plum) in Southern Kayragach (III).

В IV зоне были отдельные объекты, содержащие радиоактивные элементы. Радиационный фон составил 3,5 мкЗв/час, в одном частном гараже - более 300 мкЗв/час.

В V зоне локальный повышенный радиационный фон не обнаружен, но большинство населения употребляет речную воду.

Таким образом, радиационная опасность в г. Майлуу-Суу обусловлена урановыми отвалами, хвостохранилищами, ураносодержащими камнями, железными предметами, находящимися в жилых домах (кухня, времянка, двор, огород, наружный туалет, баня, гаражи, сеновал, склад, сарай для содержания скота) в г. Майлуу-Суу, который расположен в урановых

биогеохимических зонах. Локальное повышение радиационного фона по г. Майлуу-Суу выявлено в жилых объектах, общественных местах и на дорогах.

Наименьший радиационный фон установлен в V зоне, но в этой зоне большинство населения употребляло речную воду из реки, проходящей через урановые зоны.

Влияние повышенного радиационного фона на развитие врожденных патологий у новорожденных детей

Для изучения влияния повышенного радиационного фона на развитие ВП были проведены клинико-эпидемиологические исследования в родильных отделениях г. Майлуу-Суу (урановая биогеохимическая зона) и в г. Ош (безурановая зона) за период с 1990 г. по 2005 г.

Данные по количеству новорожденных детей с выявленными врожденными пороками развития за этот период приведены в таблице 6.

Таблица 6. Количество живорожденных детей и детей с врожденными пороками развития, выявленные в родильных отделениях г. Майлуу-Суу и г. Ош по годам за период с 1990 г. по 2005 г.

Table 6. The number of live-born children and children with congenital malformations diagnosed in maternity department of the town of Mailuu-Suu and in the city of Osh by years during the period of 1990 – 2005

№	Годы	Всего родов по городам		Число новорожденных с выявленными ВП в городах	
		Майлуу-Суу	Ош	Майлуу-Суу	Ош
1	1990	780	9154	43	104
2	1991	803	9292	35	114
3	1992	735	8987	26	122
4	1993	700	8768	28	107
5	1994	628	8899	34	79
6	1995	573	8501	25	113
7	1996	516	7678	12	85
8	1997	448	7354	18	98
9	1998	416	6817	34	165
10	1999	380	6332	13	106
11	2000	360	5392	16	72
12	2001	387	5180	10	102
13	2002	404	5573	12	92
14	2003	414	5813	14	112
15	2004	484	5786	25	96
16	2005	424	6128	15	108
Всего		8452	115654	360 (4,26%)	1675 (1,45%)
Относительный риск развития врожденных патологий достоверно отличается от контрольных значений, $P < 0,0001$					

Проведенные клинико-эпидемиологические исследования врожденных патологий в I группе в период с 1990 по 2005 гг. показали (табл. 6), что частота рождения детей с врожденными патологиями всего за 16 лет в урановой зоне (г. Майлуу-Суу) выше в 2,9 раза по сравнению с безурановой зоной (г. Ош).

На рисунке 4 представлены сравнительные данные доли новорожденных детей с ВП, выявленными в родильных отделениях г. Майлуу-Суу и г. Ош.

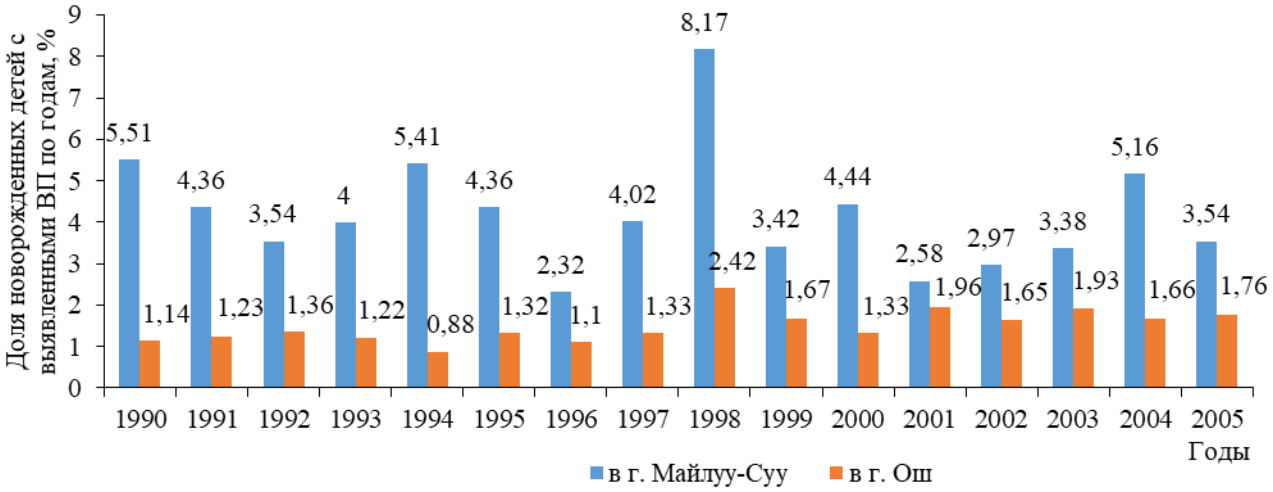


Рис. 6. Сравнение доли новорожденных с ВП, выявленных в роддомах г. Майлуу-Суу г. Ош по годам в период с 1990 по 2005 гг.

Fig. 6. Comparative data on the incidence of children with congenital disorders diagnosed in maternity hospitals in the town of Mailuu-Suu and in the city of Osh during the period of 1990 – 2005.

Из рисунка 6 видно, что наибольшее количество новорожденных с выявленными ВП рождалось в 1994, 1998 и 2004 гг.

При анализе причин увеличения числа детей, родившихся с врожденными патологиями, установлено, что в г. Майлуу-Суу такое наблюдалось после природных катаклизмов: землетрясений, оползней и селевых потоков в местах нахождения хвостохранилищ и отвалов. Например, увеличение доли новорожденных с ВПР наблюдалось в 1994 году, что было связано с сошедшим 4 июля 1992 г. оползнем объемом 2,5 млн. м^3, перекрывшим реку Майлуу-Суу и создавшим запрудное озеро объемом 400 тыс. м^3. Увеличение случаев рождения с ВПР в 2004 году, составившее 5,16%, было связано с тем, что здесь в начале мая 2002 г. произошел сход оползня, перекрывшего реку Майлуу-Суу и направившего водный поток через территорию завода «Кыргызэлектроизолит».

Увеличение доли новорожденных с ВПР в г. Оше, начиная с 1998 года, вероятно, было связано с раздачей бывших хлопковых и табачных полей частникам в 1996 – 1997 гг., на которых во времена СССР применялись в больших количествах хлорорганические пестициды, т.е. стойкие органические загрязнители. На этих полях частники стали выращивать овощи, бахчевые, кормовые культуры, в связи с чем увеличилось поступление хлорорганических пестицидов в организм людей с продуктами питания, полученных с этих земель [50, 51]. В связи с чем, увеличился процент рождения детей с ВПР

Учитывая тот факт, что по сравнению с безурановой зоной, в урановой зоне врожденные патологии в родильном отделении выявляются в 2,9 раз чаще, были проведены исследования плаценты, так как послед реагирует на всевозможные изменения внешней и внутренней среды. Поэтому для выявления влияния радиационных факторов внешней среды на частоту развития патологий самих беременных женщин, рожениц, а также врожденных патологий новорожденных детей, были исследованы плаценты женщин на содержания урана и тория.

Проводились морфометрические и токсикологические исследования на содержание урана и тория в плаценте женщин, проживающих в 5 вышеописанных зонах в г. Майлуу-Суу, т.е. урановой биогеохимической зоне I группы и в контроле II группы в г. Ош (безрадиационной и безрадионуклидной зоне), расположенной на такой же высоте над уровнем моря, что и г. Майлуу-Суу. Более подробные данные I и II группы, содержание урана и тория в золе плацентарной ткани, возраст матерей, вес новорожденных детей приведены в таблице 7.

Количество обследованных плацент, возраст матерей, вес новорожденных детей и среднее содержание урана тория в золе плаценты по зонам в г. Майлуу-Суу приведены в таблице 7.

Таблица 7. Сравнительные данные I и II группы, возраст матерей, вес новорожденных детей и среднее содержание урана и тория в золе плаценты.

Table 7. Comparative data of Group I and II, mothers' age, newborns's weight and mean concentration levels of uranium and thorium in placental tissue ashes

Зоны	Число плацент	Возраст женщин	Вес ребенка, г	Уран (мг/кг)	Торий (мг/кг)	Сумма U + Th (мг/кг)
I	8	23,17±1,95	3085,25±92,64	0,65±0,07	0,26±0,04	0,91±0,09
II	12	23,60±4,11	3398,00±112,77	0,90±0,23	0,24±0,07	1,14±0,28
III	14	28,25±0,97	3787,07±167,75	1,04±0,38	0,37±0,13	1,40±0,51
IV	27	26,55±1,84	3292,22±243,07	0,42±0,14	0,23±0,03	0,640,14
V	13	27,00±1,62	3258,92±177,71	0,74±0,24	0,23±0,05	0,97±0,27
Среднее по I группе	74	26,14±2,60	3374,77±257,14	0,77±0,39	0,26±0,15	1,04±0,52
Среднее по II группе	32	25,5±1,84	3106,1±140,69	0,0052±0,0012	0,0013±0,0003	0.0065±0.001
Достоверность*, P		0,5	0,0004	0,0001	0,0001	0,0001

*Достоверность (P) относительного риска развития врожденных патологий для обеих групп.

Из таблицы 7 видно, что чем выше концентрация урана и тория в золе плаценты, тем больше вес ребенка. Возраст матерей на уровень содержания урана и тория особо не влиял. В то же время содержание урана и тория зависело от зоны проживания. Самая высокая концентрация выявлена во II, III и в V зонах, где большинство населения употребляет речную воду, загрязненную радионуклидами. Результаты исследования речной воды приводятся в статье Тойчуевой Г.Р. с соавт. [36].

Повышенный вес детей в I группе, возможно, связан с тем, что радиация в малых дозах у «адаптированных» женщин может воздействовать как

стимулятор роста [40, 52–56], но этот вопрос требует более детального исследования.

Более высокая концентрация содержания урана и тория в золе плаценты показывает более высокую степень загрязнения окружающей среды радионуклидами, так как плацента, как защитный орган, сорбирует экотоксиканты, в том числе и радионуклиды.

Поэтому были сопоставлены полученные клинико-эпидемиологические данные по количеству ВП у новорожденных детей в зависимости от степени загрязнения окружающей среды по выделенным зонам I – V. Выявленные ВП по зонам приведены в таблице 8.

Таблица 8. Частота выявленных ВП по зонам в г. Майлуу-Суу.

Table 8. The prevalence of diagnosed congenital disorders by selected zones in the town of Mailuu-Suu

Зоны	Количество обследованных новорожденных детей в роддоме	Количество выявленных ВП	В %
I	2049	76	3,70
II	1774	87	4,90
III	1150	71	6,17
IV	2364	77	3,06
V	1115	49	4,39
Достоверность относительного риска развития ВП, Р			0,001

Из таблицы 8 видно, что наиболее высокий процент врожденных патологий выявлен в III (6,17%), II (4,90%) и в V зонах (4,39%), а наименьший в I и IV (3,06%) зонах. Если в III и II зонах была более высокая степень локального радиационного фона, то в V зоне большинство населения употребляло воду из реки Майлуу-Суу, загрязненную радионуклидами. Для изучения влияния концентрации содержания урана и тория в золе плаценты была изучена частота врожденных патологий по зонам и по содержанию – концентрациям урана и тория в плаценте (табл. 9).

Таблица 9. Данные по доле выявленных врожденных патологий в родильном отделении по зонам и среднее суммарное содержание урана и тория в золе плаценты.

Table 9. Comparative data on the incidence of congenital disorders (%) diagnosed in maternity department by selected zones and total mean concentration levels of uranium and thorium in placental tissue ashes

Зоны	Суммарное содержание U + Th (мг/кг) в золе плаценты	Доля выявленных ВП в роддоме, %
I	0,91±0,09	3,70
II	1,14±0,28	4,90
III	1,40±0,51	6,17
IV	0,640,14	3,06
V	0,97±0,27	4,39
Среднее по I группе	1,04±0,52	4,26
Среднее по II группе	0,0065± 0,001	1,45
Достоверность* (Р)		0,001

*Достоверность (Р) относительного риска развития врожденных патологий в зависимости от суммарной концентрации урана и тория.

Из таблицы 9 видно, что чем выше концентрация урана и тория в плаценте, тем выше частота рождения детей с врожденными патологиями. Более высокий процент ВП выявлен в III и II зонах, а более низкий в I и в IV зонах.

Самый высокий процент (6,17%) врожденных патологий в родильном отделении диагностирован у матерей из III зоны, где часть населения практически проживала на урановых отвалах, а часть вблизи отвалов и хвостохранилищ, в преддверии шахт, где имели собственный огород и плодовые деревья, (в плодах выявлена радиация до 5,0 мкЗв/час), держали домашний скот, в том числе в кошарах, построенных в урановых отвалах, питьевая вода из родника и из реки.

Наименьший процент ВП выявления был в IV зоне 3,06% (в центре города), где население проживает в многоэтажных домах и употребляет чистую водопроводную воду, где нет собственных огородов. Процент обнаружения ВП в роддоме составил 3,06%, но даже этот самый низкий показатель в урановой зоне был в два раза выше, чем в безурановой зоне (г. Ош).

Среднее суммарное содержание урана и тория в золе плаценты в I группе в г. Майлуу-Суу было в 160,0 раза выше, чем во II группе.

Таким образом, чем выше радиационный фон и степень загрязнения окружающей среды радионуклидами урана и тория, тем выше вероятность рождения детей с врожденной патологией.

ОБСУЖДЕНИЕ

Частота рождения детей с ВП, выявленными в роддоме у матерей, которые постоянно проживают в урановой биогеохимической зоне г. Майлуу-Суу составляет в 2,9 раза выше, чем у детей, матери которых постоянно проживают в безурановой зоне. Этот же показатель, по данным Кононова В.С., Маркова А.С., Абдрахманова Х.И. и соавторов [57] за период с 1972 по 1985 гг. в промышленном безурановом городе Фрунзе, ныне Бишкек, составлял 1,53% новорожденных, т.е. по сравнению с «урановым» городом Майлуу-Суу был в 2,7 раза ниже. Этот же показатель по данным А.К. Шаршенова [58] по городу Бишкек с 1990 г. по 1997 г. составлял 3,16%, что в 1,35 раза меньше, чем по г. Майлуу-Суу.

В то же время по полученным нами результатам, уровни содержания урана и тория в золе плаценты были более высокими, по сравнению с другими литературными данными. Имеются данные о накоплении урана в печени и селезенке (примерно 0,01 мг/кг). Наименьшее содержание отмечается в головном мозге – 0,0003 мг/кг (зола). В теле человека содержится 100 – 125 мкг урана, из которых 70 мкг депонировано в скелете [30], содержание урана может колебаться в пределах двух-трёх порядков. Повышенная концентрация урана в костях человека (0,0081 – 0,036 мг/кг золы) отмечается в районах испытания ядерного оружия [9]. Также имеются данные о содержании урана в головном мозге человека на уровне 0,0001 мг/кг, в волосах – 0,13 мг/кг [59]. Содержание урана в органах и тканях животных и человека, по литературным данным, не превышает 0,1 мг/кг [59]. Все это говорит о том, что плацента, возможно, как

защитный орган-барьер, способна абсорбировать экотоксиканты, в том числе радионуклиды, поэтому в плаценте, по сравнению с другими органами, наблюдается более высокая концентрация урана и тория.

Дифференциальный анализ экологических факторов, приводимых в научной литературе, подтверждает высокую ранимость материнско-плодового гомеостаза в условиях экологической нагрузки [60, 61]. В этих условиях послед, являясь связующим звеном между матерью и ребенком в системе «мать-плацента-плод», реагирует на всевозможные изменения внешней и внутренней среды.

При анализе структуры ВП детей, новорожденных, матери которых проживают в урановых зонах, чаще всего выявляются поражения центральной и периферической систем, приводящие к инвалидности с детства (болезнь Дауна, врожденные мозговые грыжи, гидроцефалии, в более старшем возрасте, в основном до 6 лет, – олигофрения, энцефалопатия, детский церебральный паралич, врожденная глухонемота, слепота, а также опухоли и кисты головного мозга), которые нуждаются в индивидуальном уходе. Но этот вопрос требует дальнейшего, более детального и целенаправленного комплексного исследования.

С другой стороны, чем выше степень загрязнения окружающей среды радиоактивными элементами, тем выше частота врожденных патологий, в том числе связанных с поражением нервной системы, так как наиболее чувствительными к воздействию радиации являются нервная и эндокринная системы, особенно в период формирования нервного ствола, т.е. в первом триместре беременности. В то же время увеличение массы тела новорожденных и плаценты является возможным признаком стимулирующего воздействия на «живую» систему малых доз радиации [52–55], т.е. получаемой «дополнительной» энергии от изотопов урана и тория [40, 56]. Поэтому, выявление факторов риска, позволит проводить профилактику среди женщин детородного возраста для снижения частоты врожденных патологий у новорожденных детей. [62].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В нашей работе показано, что:

1. В урановой биогеохимической зоне растущие деревья и их плоды также представляют радиационную опасность, как и продукты питания.
2. В урановой биогеохимической зоне число детей, рождающихся с врожденной патологией в 2,9 раза выше, чем в безурановой зоне.
3. Частота развития врожденных патологий зависит от концентрации урана и тория в плаценте: чем выше концентрация, тем выше процент выявления врожденных патологий.

Таким образом, можно дать следующие рекомендации:

1. Для снижения числа врожденных патологий среди детей в данной урановой биогеохимической зоне необходимо:
   – изъятие урановых отходов, ремедиация почвы;
   – обеспечение населения чистой питьевой водой;

– постоянный мониторинг загрязнения окружающей и биосреды радионуклидами,

2. Принятие соответствующих нормативно-правовых и законодательных актов «О сохранении здоровья населения, проживающего в экологически неблагополучных зонах»;
3. Обеспечение лечебно-профилактических учреждений соответствующей диагностической аппаратурой, оборудованием;
4. Улучшение инфраструктуры города Майлуу-Суу;
5. Повышение информированности населения.
6. В научном аспекте необходимо:

– изучение воздействия малых доз радиации. В зависимости от концентрации радионуклидов и содержания радиоактивных элементов в растениях и их «воздействие» на растения, их плоды (включая урожайность и зараженность, в том числе вредителями) и генетическую структуру, а также установление ПДК для плаценты;
– более детальное исследование воздействия малых доз радиации и в зависимости от концентрации и вида радиоактивных элементов, с учетом «эффекта свидетеля» на организм людей, эмбрион, плод;
– разработка способов ранней диагностики внутриутробных патологий в условиях урановых биогеохимических зон Кыргызской Республики;
– организация генетической консультации;
– внедрение внутриутробной диагностики, прежде всего, врожденных и геннообусловленных патологий;
– для выведения радионуклидов из организма необходим поиск и получение лечебных средств из местных сырьевых ресурсов и из местных штаммов эубиотиков - биопрепаратов, дешевых, высокоэффективных и безвредных для организма людей, доступных всем слоям населения.

При таком подходе в урановых биогеохимических зонах можно добиться снижения уровня заболеваемости среди всего населения.

Институтом медицинских проблем начато проведение комплексных профилактических мероприятий, в том числе, патологии щитовидной железы, выведение радионуклидов из желудочно-кишечного тракта, коррекции кишечного биоценоза, обеспечение населения чистой питьевой водой, повышение информированности населения, улучшение качества медицинской помощи и др.

Работа была выполнена частично в рамках проектов Института медицинских проблем Южного отделения Национальной академии наук Кыргызской Республики «Изучение влияния негативных факторов окружающей и производственной среды на здоровье населения», ГР 0000465 (2001 – 2005) и проекта «Разработка медико-биологических комплексных мер сохранения здоровья населения экологически неблагополучных зон», ГР №0000465 (2009 – 2011гг.), «Использование местных сырьевых ресурсов для профилактики и лечения патологий, обусловленных медико-экологическими факторами, образом жизни, характером питания населения Южного региона Кыргызстана» ГР 0000464, 2015–2017 гг., «Оценка (мониторинг) здоровья

населения, проживающего в неблагоприятных регионах юга Кыргызской Республики, и получение лечебных средств из местных сырьевых ресурсов с разработкой способов их использования для профилактики и лечения заболеваний», ГР № 0000466, 2018–2022 гг. а также международные проекты «Изучение радиологической обстановки г. Майлуу-Суу» по проекту ОБСЕ 2004 / EED / 25 / RM., Проект «Приобретение аппаратуры и оборудования для лечебно-профилактических учреждений г. Майлуу-Суу проекту ОБСЕ и ИМП ЮО НАН КР» (2006 г.), Проект ОБСЕ «Проведение семинаров для жителей г. Майлуу-Суу» (10 дней, февраль 2008 г.), Проект "Информирование населения Чаткальского района о влиянии загрязнения окружающей среды солями тяжелых металлов" (6 дней, октябрь 2008 г.),

Авторы статьи также благодарят Косолапова Александра Даниловича за оказанную помощь в проведении рентгеноспектральных исследований плаценты на содержание урана и тория, а также Данилову Елену за оказанные помощь и содействие в проведении нейтронно-активационных исследований плаценты на содержание урана и тория. Авторы также выражают признательность мэрии, депутатам городского кенеша (совета) и представителям администраций медицинских учреждений и населению г. Майлуу-Суу. Авторы статьи благодарят МНТЦ, ОБСЕ и Всемирный банк за оказанную помощь при проведении исследований и внедрении выполнения наших рекомендаций.

ACKNOWLEDGEMENT

The work was partially carried out in the framework of the projects of the Institute of Medical Problems, South Branch of the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic "Study of the effects of negative environmental and industrial factors on public health", GR 0000465 (2001–2005), and the project "Development of biomedical comprehensive measures for health maintenance of the population of ecologically unfavorable zones", GR No. 0000465 (2009–2011),"The use of local raw materials for prevention and treatment of pathologies caused by medical and environmental factors, lifestyle, nutrition patterns of the population of the southern regions of Kyrgyzstan", GR 0000464 (2015–2017), "Assessment (monitoring) of the health of the population living in unfavorable regions of the south of the Kyrgyz Republic, and preparation of therapeutic agents from local raw materials with the development of methods for their use in prevention and treatment of diseases", GR No. 0000466 (2018–2022).

1. *OSCE Project 2004/ EED / 25 / RM "Assessment of radiological situation in the town of Mayluusuu". 2004.*
2. *Project "Purchase of apparatus and equipment for medical institutions in the town of Mayluusuu and IMP SB NAS KR" (2006).*
3. *OSCE project "Conducting seminars for the residents of the town of Mayluusuu" (10 days, February 2008).*
4. *Project "Public awareness in the Chatkal region in the impact of environmental pollution with heavy metals salts" (6 days, October 2008).*

The authors would like to thank Aleksandr Danilovich Kosolapov for his help in carrying out X-ray spectral studies of placenta for uranium and thorium, as well as Elena Danilova for her help and assistance in conducting neutron-activation studies of placenta for uranium and thorium. The authors also express their gratitude to the mayor's office, deputies of the city council and representatives of the administrations of medical institutions, as well as the population of the town of Mayluusuu. Thanks are also due to ISTC, OSCE and the World Bank for their assistance in research activities and implementation of our recommendations.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:
The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. *Вредные химические вещества. Радиоактивные вещества* (1990). Справ. изд. / Под ред. В.А. Филова и др. Л.: Химия.
2. Лазюк Г.И. (1991). *Тератология человека.* М.: Медицина.
3. Шаршенов А.К. (1998). Результаты эпидемиологического изучения врожденных пороков развития в промышленном городе. *Итоги и перспективы развития современной медицины в контексте XXI века* - Бишкек, С. 941–953.
4. Никитин А.И., Сергеев О.В., Суворов А.Н. (2016). *Влияние вредных факторов среды на репродуктивную, эндокринную системы и эпигеном*. Москва: Акварель. С. 212–230.
5. Тойчуев Р.М. (2004). *Институт медицинских проблем*. Бишкек: Илим.
6. Алешин Ю.Г., Торгоев И.А., Лосев В.А. (2000). *Радиационная экология Майлуу-Суу*. Бишкек: Илим.
7. Современное состояние экологии в Кыргызстане» Обзорная информация (2004). Бишкек, С. 8–16.
8. Мониторинг, прогноз и подготовка к реагированию на возможные активизации опасных процессов и явлений на территории Кыргызской Республики и приграничных районах с государствами Центральной Азии (2006). – Бишкек: Текник.
9. Jun Takada, Manaharu Hoshi, Tsuneto Nagatomo et al. (1999). External doses of residents near Semipalatinsk nuclear test site *Radiat. Res.* 40, 337–444.
10. Вернадский В.И. (1960). *Об условиях проявления жизни на Земле*. Избранное собрание сочинений. Т. 5, С.147–159. М.: Изд-во АН СССР.
11. Балабуха В.С., Разбитная Л.М., Разумовский Н.О., Тихонова Л.И. (1962). *Проблема выведения из организма долгоживущих радиоактивных изотопов.* М.: Госатомиздат.
12. Новиков Ю.В. (1974). *Гигиенические вопросы изучения содержания урана во внешней среде и его влияния на организм.* М.: Медицина.
13. Василенко О.Н. (2004). *Радиационная экология.* М.: Медицина.
14. Данилова Е.А., Зарединов Д.А., Кист А.А. и др. (2012). Оценки экологической обстановки в Ташкентской области с использованием ядерно-физических методов *Uzbek Journal of Physics, 14*(2), 124–130.
15. Балабуха В.С., Фрадкин Г.Е. (1958). *Накопление радиоактивных элементов в организме и их выведение. М.: Изд-во МГУ* – Медгиз.
16. Евсеева Л.С., Перельман А.И. (1962). *Геохимия урана в зоне гипергенеза*. М.: Госатомиздат.
17. Рихванов Л.П. (1997). *Общие и региональные проблемы радиоэкологии*. Томск: Изд-во ТПУ.

18. *Вредные химические вещества. Радиоактивные вещества* (1990). Справ. изд. / Под ред. В.А. Филова. Л.: Химия.
19. *Радиоактивность и пища человека* (1971) / Под общ. ред. Рассела. Пер. с англ., под ред. В.М. Клечковского. М.: Атомиздат.
20. Виноградов А.П. (1932). *Геохимия живого вещества.* М.: АН СССР.
21. Burkser, E., Kondoguri, W., Miglenska, W., Bronstein, K. (1931). Versuche einer Bestimmung von Radiumelementen in Pflanzen III. *Biochemische Zeitschrift.* Bd. 233. 58–61.
22. Hoffman, J. (1943). Urankonzentration der in Beziehung stehenden Organe: Hirnanhang, Schilddrsse, Keimdrsen, Nebenniere und Bauchspeicheldrsse *Biochemische Zeitschrift*. Bd. *315*(1–2), 26–30.
23. Штреффер К. (1972). *Радиационная биохимия.* Пер. с нем., под ред. Е.Ф. Романцева. М.: Атомиздат.
24. Эмсли Дж. (1993). *Элементы*. Пер. с англ. Е.А. Краснушкиной. М.: Мир.
25. Кист А.А. (1987). *Феноменология биогеохимии и бионеорганической химии.* Ташкент: Изд-во ФАН.
26. George, A. Welford, Ruth Baird (1967). Uranium levels in human diet and biological materials. *Health Phys, 13*. 1321–1324.
27. Ярмоненко С.П., Вайнсон А.А. (2004). *Радиобиология человека и животных.* М.: Высш. шк.
28. Белеков Т.Б., Жунушов А.Т., Быковченко Ю.Г., Исмаилова Ж.И. (2005) *Биологический мониторинг урана в организме сельскохозяйственных животных геохимических провинций Кыргызстана. Биотехнология в мире животных и растений. Сборник трудов под общей ред. А.Т. Жунушова*. Бишкек: Ин-т биотехнология НАН КР. С. 238–243.
29. Н.В. Барановская, Т.Н. Игнатова, Л.П. Рихванов. (2010). *Уран и торий в органах и тканях человека.* Вестник Томского Государственного университета № 33, С. 182–188.
30. *Человек. Медико-биологические данные*. (1977). Доклад рабочей группы комитета II МКРЗ по условному человеку. М.: Медицина, С. 496.
31. Борисова Н.А., Рахимкулов А.С., Абдрахманова Е.Р. (2011). Содержание химических элементов в волосах человека и регионах Южного Урала. *Вестник ОГУ, 15*(134), 28–31.
32. Bencko, V. (1995). Use of human hair as a biomarker in the assessment of exposure to pollutants in occupational and environmental settings. *Toxicology, 101*. 29–39.
33. Linsheng, Y. (2002). Arsenism Clinical Stages and their Relation with Hair Arsenic Concentration of Residents of Bayinmaodao Rural District, Inner Mongolia, China. *Environmental geochemistry and health. 24*, 337–348.
34. S. Alaani, M. Tafash, C. Busby, et al. (2011) Uranium and other contaminants in hair from the parents of children with congenital anomalies in Fallujah, Iraq. *Conflict and Health*, (5), 15. http://www.conflictandhealth.com/content/5/1/15 (дата обращения 10.07.2021).
35. Наркович Д.В., Барановская Н.В. (2016). Накопление урана в волосах человека под действием техногенных факторов. *Материалы V Международной конференции Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека*, С. 457–460. https://core.ac.uk/download/pdf/53095146.pdf
36. Тойчуева Г.Р., Тостоков Э.Т., Пайзилдаев Т.Р., Жилова Л.В., Тойчуев Р.М., Мадыкова Ж.А. (2021). Изучение накопления радиоактивных элементов в волосах у детей старших классов, употреблявших воду, загрязненную радионуклидами», *Химическая безопасность 5*(1), 198–2014. https://doi.org/10.25514/CHS.2021.1.19013
37. Данилова Е.А., Кист А.А., Осинская Н.С. (2017). Экологический мониторинг некоторых районов Узбекистана и заболеваемость. *Сборник статей по материалам научно-практической конференции с международным участием «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2017»* Севастополь: СевГУ, С. 337–341.
38. Айтматова Д.И. Дисс. … канд. мед. наук. Бишкек: Кыргызский горнометаллургический институт им. У. Асаналиева, 2004.

39. Тойчуева Г.Р. (2011). Параллели содержания в волосах радионуклидов и частота зоба у детей. *Вестник КРСУ*, *11*(3), 178–180.
40. Тойчуев Р.М., Тостоков Э.Т. (2013). Энергетические аспекты малых концентраций радионуклидов в гипертрофии плаценты. Материалы VI международной научно-практической конференции «Медицинские и экологические эффекты ионизирующего излучения». Томск: ООО «Графика». С. 67.
41. *Акушерство.* (2015). Национальное руководство / Ред. Э. К. Айламазян и др. М.: ГЭОТАР-Медиа.
42. Айдаралиев Б.Р., Айталиев А.М. и др. (2003). *Программа действий по комплексному обеспечению радиационно-экологической безопасности населения и территории Кыргызской Республики (на период с 2003–2015)*, Бишкек: «Илим» С. 5.
43. *Мониторинг, прогнозирование опасных процессов и явлений на территории Кыргызской Республики* (2021) Б.: МЧС КР. С. 10–18.
44. Тойчуев Р.М., Жилова Л.В., Тойчуева А.У., Пайзылдаев Т.Р., Хаметова М.Ш., Рахматиллаев А. (2020). Хлорорганические пестициды в грудном молоке городских жительниц Кыргызстана. *Химическая безопасность*, *4*(1), 197–215. https://doi.org/10.25514/CHS.2020.1.17015
45. Тойчуев Р.М., Тойчуева А.У. (2019). Мониторинг хлорорганических пестицидов в грудном молоке женщин Кыргызстана. *Химическая безопасность*, *3*(2), 94–109. https://doi.org/10.25514/CHS.2019.2.16004
46. Булдаков Л.А., Калистратова В.С. (2003). *Радиоактивные излучения и здоровье*. М.: Информ-Атом.
47. Милованов А.П. (1999). *Патология системы мать - плацента - плод:* Руководство для врачей. М.: Медицина
48. Хазанов А.Т., Чалисов И.А. (1969). *Введение в секционный курс*. Л.: Медицина.
49. Пахомова Н.Н., Судыко А.Ф., Рихванов Л.П., Барановская Н.В. и др. (2008). Сравнение результатов определения микрокомпонентов в золе биологических материалов методами ИНАА и ИСП-МС. Аналитика Сибири и Дальнего Востока: *Материалы VIII науч. конф. Томск*: Изд-во ТПУ, С. 194–195.
50. Тойчуев Р.М. (2007). Медико-экологические проблемы юга Кыргызстана. *Центрально-Азиатский медицинский журнал 3-й Национальный Конгресс по болезням органов дыхания*. Том 13. приложение 1, С. 22–25.
51. Тойчуев Р.М. Тостоков Э.Т. (2009). Медико-экологические проблемы города Майлуу-Суу. *Известие НАН КР*. № 3, С. 89–94
52. Kuzin, A.M., Surkenova, G. N. (1995). Biophotonics. Non-equilibrium and Coherent Systems in Biology, Biophysics and Biotechnology. L.V. Beloussov, F.-A. Popp (eds). Moscow, PP. 258–265.
53. Белоусов Л.В., Воеков В.Л., Попп Ф.А. (1997). Митогенетические лучи Гурвича. Наука РАН. Природа *3*, С. 64–80.
54. Булдаков Л.А., Калистратова В.С. (2003). *Радиоактивные излучения и здоровье*. М.: Информ-Атом.
55. Рихванов Л. П. (2009). *Радиоактивные элементы в окружающей среде и проблемы радиоэкологии: учебное пособие*. – Томск: STT. С.269–317.
56. Тойчуев Р.М. (2013). Использование углубленных интеграционных методов исследования в изучении роли энергии геннообусловленных патологий. *Научно-теоретический журнал «Успехи современного естествознания»* №4. С. 37–41.
57. Кононов В.С., Марков А.С., Абдрахманов Х.И. и др. (1989). *Вопросы клиники и лечения врожденных пороков развития у детей.* Сборник научных трудов кафедры детской хирургии КГМИ – Бишкек: Илим. Т.171, С. 4–8.
58. Шаршенов А.К. (1998). *Результаты эпидемиологического изучения врожденных пороков развития в промышленном городе. Итоги и перспективы развития современной медицины в контексте XXI века*. Бишкек. С. 941–953.

59. Новиков Ю.В. (1974). *Гигиенические вопросы изучения содержания урана во внешней среде и его влияния на организм.* М.: Медицина.
60. Айламазян Э.К., Беляева Т.В. (2002). Теория и практика общей экологической репродуктологии. *Журнал акушерства и женских болезней. 49*(3), 8–10.
61. В.М. Благедатин, А.В. Литовская, О.О. Новохацкая и др. (2000). Химические вещества как фактор риска нарушения репродуктивной функции женщин. *Журнал акушерства и женских болезней. 3*(49), 33–34.
62. Тойчуев Р.М., Тостоков Э. Т., Мадыкова Ж. А. (2009). Структура врожденных пороков развития детей по зонам города Майлуу-Суу. *Материалы III Международной конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека»* Томск, Россия, С. 599–602.

References:

1. *Harmful chemicals. Radioactive substances* (1990): Ref. ed. / Ed. V.A. Filova et al. L.: Chemistry (in Russ.).
2. Lazyuk, G.I. (1991). *Human teratology*. M.: Medicine (in Russ.).
3. Sharshenov, A.K. (1998). The results of epidemiological study of congenital malformations in an industrial city. *Results and prospects for the development of modern medicine in the context of the XXI century*. Bishkek, pp. 941–953. (in Russ.).
4. Nikitin, A.I., Sergeev, O.V., Suvorov, A.N. (2016). The effects of harmful environmental factors on reproductive, endocrine systems and epigenome. Moscow: Akvarel Publ., PP. 212–230. (in Russ.).
5. Toichuev, R.M. (2004). Institute for Medical Problems. - Bishkek: Ilim. (in Russ.).
6. Aleshin, Yu.G., Torgoev, I.A., Losev, V.A. (2000). Radiation ecology in Mailuu-Suu. Bishkek: Ilim (in Russ.).
7. The current state of ecology in Kyrgyzstan. Survey information. (2004). Bishkek, PP. 8–16. (in Russ.).
8. Monitoring, forecasting and preparation for response to possible intensification of dangerous processes and phenomena on the territory of the Kyrgyz Republic and border areas with the Central Asian states. (2006). B.: Technik. (in Russ.).
9. Jun Takada, Manaharu, Hoshi, Tsuneto, Nagatomo et al. (1999). *External doses of residents near Semipalatinsk nuclear test site.* Radiat. Res. (40), 337–444.
10. Vernadsky, V.I. (1960). On the conditions for the manifestation of life on Earth // Selected collected works. Moscow: Academy of Sciences of the USSR, *5*, 147–159. (in Russ.).
11. Balabukha, V.S., Razbitnaya, L.M., Razumovsky, N.O., Tikhonova, L.I. (1962). *The problem of removing long-lived radioactive isotopes from the body.* M.: Gosatomizdat. (in Russ.).
12. Novikov, Yu.V. (1974). Hygienic issues of studying the content of uranium in the external environment and its effect on the body. M.: Medicine. (in Russ.).
13. Vasilenko, O.N. (2004). Radiation ecology. M.: Medicine. (in Russ.).
14. Danilova, E.A., Zaredinov, D.A., Kist, A.A. et al. (2012). *Assessments of the ecological situation in the Tashkent region using nuclear physics methods.* Uzbek Journal of Physics, *14*(2), 124–130. (in Russ.).
15. Balabukha, V.S., Fradkin, G.E. Accumulation of radioactive elements in the body and their excretion. M.: Moscow State University – Medgiz. (in Russ.).
16. Evseeva, L.S., Perelman, A.I. (1962). *Geochemistry of uranium in the hypergenesis zone.* M.: Gosatomizdat. (in Russ.).
17. Rikhvanov, L.P. (1997). General and regional problems of radioecology. Tomsk: TPU. (in Russ.).
18. Harmful chemicals. Radioactive substances (1990). Ref. ed. / Ed. V.A. Filov et al. L.: Chemistry. (in Russ.).

19. *Radioactivity and human food* (1971). Ed. Russell, V.M. Klechkovsky. M.: Atomizdat. (in Russ.).
20. Vinogradov, A.P. (1932). *Geochemistry of living matter*. M.: AN SSSR. (in Russ.).
21. Burkser, E., Kondoguri, W., Miglenska, W., Bronstein, K. (1931) Versuche einer Bestimmung von Radiumelementen in Pflanzen III. *Biochemische Zeitschrift*. Bd. 233, 58–61.
22. Hoffman, J. (1943). Urankonzentration der in Beziehung stehenden Organe: Hirnanhang, Schilddrsse, Keimdrsen, Nebenniere und Bauchspeicheldrsse. *Biochemische Zeitschrift*. Bd. 315, 1–2 Heft. 26–30.
23. Streffer, K. (1972). *Radiation biochemistry*. M.: Atomizdat
24. Emsley, J. (1993). *Elements*. M.: Mir. (in Russ.)
25. Kist, A.A. (1987). Phenomenology of biogeochemistry and bioinorganic chemistry. Tashkent: FAN. (in Russ.).
26. Welford, George A.A., Baird, Ruth. (1967). Uranium levels in human diet and biological materials. *Health Phys*. *13*, 1321–1324
27. Yarmonenko S.P., Vainson A.A. (2004). *Radiobiology of humans and animals.* M.: Vysschaya shkola. (in Russ.).
28. Belekov, T.B., Zhunushov, A.T., Bykovchenko, Yu.G., Ismailova Zh.I. (2005). *Biological monitoring of uranium in the organism of farm animals of the geochemical provinces of Kyrgyzstan. Biotechnology in the world of animals and plants.* Bishkek: Institute of Biotechnology, NAS KR. 238–243. (in Russ.).
29. Baranovskaya, N.V., Ignatova, T.N., Rikhvanov, L.P. (2010). *Uranium and thorium in human organs and tissues.* Herald of the Tomsk State University, (33), 182–188. (in Russ.).
30. Man. Biomedical data. Report of the ICRP Committee II working group on the conditional person. M.: Medicine. (in Russ.).
31. Borisova, N.A., Rakhimkulov, A.S., Abdrakhmanova, E.R. (2011). *Chemical elements in human hair and regions of the Southern Urals.* Herald of the OSU, *15*(134), 28–31. (in Russ.).
32. Bencko, V. (1995). Use of human hair as a biomarker in the assessment of exposure to pollutants in occupational and environmental settings. *Toxicology, 101*, 29–39.
33. Linsheng, Y. (2002). Arsenism Clinical Stages and their Relation with Hair Arsenic Concentration of Residents of Bayinmaodao Rural District, Inner Mongolia, China / Y. Linsheng, W. Wuyi, H. Shaofan et al. *Environmental geochemistry and health, 24*, 337–348.
34. Alaani S., Tafash M., Busby C. et al. (2011) Uranium and other contaminants in hair from the parents of children with congenital anomalies in Fallujah, Iraq. *Conflict and Health. (5),* http://www.conflictandhealth.com/content/5/1/15 .
35. Narkovich, D.V., Baranovskaya, N.V. (2016). Accumulation of uranium in human hair under the influence of technogenic factors. Proceedings of the V International Conference "Radioactivity and radioactive elements in the human environment". P. 457–460. (in Russ.). https://core.ac.uk/download/pdf/53095146.pdf
36. Toichueva, G.R., Tostokov, E.T., Paizildaev, T.R., Zhilova, L.V., Toichuev, R.M., Madykova, Zh.A. (2021). Study of the accumulation of radioactive elements in the hair of senior children who consumed water contaminated with radionuclides, *Khimicheskaya bezopasnost'= Chemical Safety Science, 5*(1), 198–2014. (in Russ.). https://doi.org/10.25514/CHS.2021.1.19013
37. Danilova, E.A., Kist, A.A., Osinskaya, N.S. (2017). Environmental monitoring of some regions of Uzbekistan and morbidity. *Proceedings of scientific conference with international participation "Environmental, industrial and energy security – 2017"*. Sevastopol: SevGU, PP. 337–341. (in Russ.).
38. Aitmatova, D.I. (2004). *The impact of mining waste on the environment and the population of the mountainous area of northern Fergana* (Ph.D. dissertation). Bishkek: Kyrgyz Mining and Metallurgical Institute named after U. Asanaliev, P. 24. (in Russ.).

39. Toichueva, G.R. (2011). Parallels of the content of radionuclides in hair and the frequency of goiter in children. *Herald of the KRSU, 11 (3),* PP. 178–180. (in Russ.).
40. Toichuev, R.M., Tostokov, E.T. (2013). Energy aspects of low concentrations of radionuclides in placental hypertrophy. *Materials of the VI International Scientific and Practical Conference "Medical and environmental effects of ionizing radiation"*. Tomsk: Graphics. P. 67. (in Russ.).
41. *Obstetrics.* (2015). National Manual. M.: GEOTAR-Media. (in Russ.).
42. Aydaraliev, B.R., Aytaliev, A.M. et al. (2003). Program of actions for the comprehensive provision of radiation and environmental safety of the population and the territory of the Kyrgyz Republic (for the period of 2003–2015), Bishkek.
43. Monitoring, forecasting of hazardous processes and phenomena on the territory of the Kyrgyz Republic (2021). B.: Ministry of Emergency Situations of the Kyrgyz Republic, PP. 10–18. (in Russ.).
44. Milovanov, A. P. (1999). *Mother-placenta-fetus system pathology: A guide for physicians*. M. (in Russ.).
45. Toichuev, R.M., Toichueva, A.U. (2019). Monitoring of organochlorine pesticides in breast milk of women in Kyrgyzstan. *Khimicheskaya bezopasnost'= Chemical Safety Science, 3*(2), 94–109. (in Russ.).
46. Buldakov, L.A., Kalistratova, V.S. (2003). *Radiation and health*. M.: Inform-Atom. (in Russ.).
47. Milovanov, A. P. (1999). Mother-placenta-fetus system pathology: A guide for physicians. M. (in Russ.).
48. Khazanov, A.T., Chalisov, I.A. (1996). *Introduction to sectional course*. L.: Medicine. (in Russ.).
49. Pakhomova, N.N., Sudyko, A.F., Rikhvanov, L.P., Baranovskaya, N.V. et al. (2008). Comparison of the results of determination of microcomponents in biological materials ashes by INAA and ICP-MS. *Analytics of Siberia and the Far East: Proceedings of the VIII scientific conference. Tomsk*: TPU, PP. 194–195. (in Russ.).
50. Toichuev, R.M. (2007) Medical and ecological problems of Southern Kyrgyzstan. *Central Asian Medical Journal. Proceedings of the 3rd National Congress on Respiratory Diseases*. *3*, App.1, PP. 22–25. (in Russ.).
51. Toichuev, R.M., Tostokov, E.T. (2009)/ Medical and ecological problems of the town of Mailuu-Suu. *Herald of the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic*. 3. PP.89–94. (in Russ.).
52. Kuzin, A.M., Surkenova, G. N. (1995). Biophotonics. Non-equilibrium and Coherent Systems in Biology, Biophysics and Biotechnology. L.V. Beloussov, F.-A. Popp (eds). Moscow, PP. 258–265. (in Russ.).
53. Belousov, L.V., Voekov, V.L., Popp, F.A. (1997). Gurvich mitogenetic rays. *Science RAS. Nature 3*, 64–80. (in Russ.).
54. Buldakov, L.A., Kalistratova, V.S. (2003). *Radiation and health*. M.: Inform-Atom. (in Russ.).
55. Rikhvanov, L.P. (2009). *Radioactive elements in the environment and problems of radioecology*: tutorial. Tomsk: STT. PP. 269–317. (in Russ.).
56. Toichuev, R.M. (2013). The use of advanced integration research methods in studying the role of gene-conditioned pathologies energy. *Scientific-theoretical journal Successes of modern natural science.* (4). Moscow. pp. 37–41. (in Russ.).
57. Kononov, V.S., Markov, A.S., Abdrakhmanov, Kh.I. et al. (1989). *Clinical and treatment issues of congenital malformations in children. Proceedings of scientific papers of the Department of Pediatric Surgery of the KSMI*. Bishkek: Ilim, *171*, PP. 4–8. (in Russ.).
58. Sharshenov, A.K. (1998). *The results of epidemiological study of congenital malformations in industrial city. Results and prospects for the development of modern medicine in the context of the XXI century*. Bishkek. PP. 941–953. (in Russ.).

59. Novikov, Yu.V. (1974). *Hygienic issues of studying the content of uranium in the external environment and its effects on the body*. Moscow: Medicine. (in Russ.).
60. Ailamazyan, E.K., Belyaeva, T.V. (2002). Theory and practice of general ecological reproduction. *Journal of Obstetrics and Women's Diseases, 49*(3), PP. 8–10. (in Russ.).
61. Blagedatin, V.M., Litovskaya, A.V., Novokhatskaya, O.O. et al. (2000). Chemicals as a risk factor for reproductive disorders in women. *Journal of Obstetrics and Women's Diseases, 49*(3), 33–34. (in Russ.).
62. Toichuev, R.M., Tostokov. E.T., Madykova. Zh.A. (2009). The structure of congenital malformations in children by zones of the town of Mailuu-Suu. *Proceedings of the III International conference "Radioactivity and radioactive elements in human environment"*. PP. 599 – 602. (in Russ.).

Источники химической опасности. Опасные химические вещества

УДК 576.38 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20015

Влияние радионуклидных факторов на развитие аутоиммунного тиреоидита у детей старших классов

Г. Р. Тойчуева

Институт медицинских проблем Южного отделения Национальной академии наук Кыргызской Республики, г. Ош, Кыргызская Республика, gulnara200177@gmail.com

Поступила в редакцию 15.09.2021 г.; после доработки 13.12.2021 г.; принята в печать 15.12.2021 г.

Аннотация – Обследованы 137 школьников с зобом в возрасте 12 – 16 лет. Определяли содержание гормона ЩЖ – тиреоидной пероксидазы в сыворотке крови. Содержание радионуклидов и микроэлементов в волосах измеряли нейтронно-активационным и рентгеноспектральным методом. По схеме исследования школьники в зависимости от источника водопотребления были распределены на 2 группы. В I группу вошло 69 школьников, употреблявших воду, загрязненную ураном, торием и стронцием. II (контрольную) группу составили 68 школьников, употреблявших безрадионуклидную воду. Показано, что в I группе заболеваемость аутоиммунным тиреоидитом (АИТ) регистрируется более чем в 30 раз чаще, чем во II (контрольной) группе. Высокий показатель заболеваемости среди мальчиков связан с купанием в загрязненной радионуклидами речной воде. В I группе содержание урана выше нормы выявлено у 97,1%, тория – у 26,08% и стронция – у 21,74%. При содержании урана в волосах свыше 0,06 мкг/г (в норме 0,02 мкг/г) АИТ выявлен у 90,9%, а при содержании тория выше 0,01мкг/г – у 100%, т.е. причиной развития АИТ чаще является торий. При этом у всех детей наблюдалось увеличение щитовидной железы.

Ключевые слова: школьники, зоб, аутоиммунный тиреоидит, употребление воды, волосы, радионуклиды, уран, торий, стронций.

Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances

UDC 576.38 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20015

The effects of radionuclide factors on the development of autoimmune thyroiditis in senior children

Gulnara R. Toichueva

Institute of Medical Problems of the Southern Branch of the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic, Osh, Kyrgyz Republic, e-mail: gulnara200177@gmail.com

Received: September 15, 2021; Revised: December 13, 2021; Accepted: December 15, 2021

Abstract – A total of 137 schoolchildren aged 12 to 16 with an enlargement of the thyroid gland (goiter) were subjected to examination. Thyroid peroxidase (thyroid hormone) concentrations in

blood serum were analyzed. Concentrations levels of radionuclides and trace elements in hair were measured by using neutron activation and X-ray spectral analysis. According to the research scheme, all schoolchildren, depending on the source of water consumption, were allocated into 2 groups. Group I included 69 schoolchildren who consumed water polluted with uranium, thorium and strontium. Group II (control) consisted of 68 schoolchildren who consumed radionuclide-free water. It was shown that in Group I the incidence rate of autoimmune thyroiditis (AIT) was about 30 times higher than that in Group II (control). The high incidence rate among the boys is probably due to the boys bathing in radionuclide-polluted river water. In Group I, uranium concentration levels above the norm were found in 97.1%, thorium - in 26.08% and strontium - in 21.74%. At uranium hair concentration levels >0.06 μg/g (in norm - 0.02 μg/g), AIT was diagnosed in 90.9%, and at thorium concentration levels > 0.01 μg/g, AIT was diagnosed in 100%, i.e. thorium was the most common cause of AIT. And all children had an enlarged thyroid gland.

Keywords: schoolchildren, goiter, autoimmune thyroiditis, water consumption, hair, radionuclides, uranium, thorium, strontium.

ВВЕДЕНИЕ

После аварии на Чернобыльской АЭС (26 апреля 1986 г.) исследования, проведенные через 10 лет, показали, что заболеваемость аутоиммунным тиреоидитом у детей школьников возросла почти в три раза (Брянская область, Россия) [1]. На одной из наиболее загрязненных территорий (Гомельская, Могилевская и Брестская области Беларуси) в 1993 г. более 40% обследованных детей имели увеличенную щитовидную железу (ЩЖ). Заболеваемость эндемическим зобом с 1985 г. по 1993 г. в зараженных радионуклидами районах возросла в семь раз, а аутоиммунным тиреоидитом с 1988 г. по 1993 г. – более чем в 600 раз [2, 3]. В период 1993 – 1995 гг. гиперплазия ЩЖ была обнаружена у 48% подростков-мигрантов из Брагинского района и у 17% подростков-мигрантов из Столинского района Брестской области. [4], а это первое функциональное последствие облучения. Рост аутоиммунного тиреоидита отмечался на территориях, загрязненных цезием-137 [4, 5]. Наиболее чувствительна к радиации ЩЖ [6, 7], физиологически участвующая в формировании интеллекта [5, 8]. Таким образом, данная проблема угрожает генофонду.

Практически все упомянутые здесь публикации посвящены изучению патологии ЩЖ в зоне с резко повышенной радиацией, с загрязнением окружающей среды цезием-137. В то же время у детей–школьников, употреблявших воду, загрязненную высокотоксичными радионуклидами (ураном, торием) [9], проживающих в йододефицитных зонах, исследований о влиянии радионуклидов на развитие аутоиммунного тиреоидита до нас не проводилось. Хотя, по нашим данным, именно такое изучение впервые помогает выявить некоторые особенности действия радионуклидов с высокой радиотоксичностью, находящихся в близи населенных пунктов, на развитие зоба и аутоиммунного тиреоидита у детей школьного возраста, для последующей разработки способов профилактики патологии ЩЖ.

Цель работы – выявить воздействие радионуклидов с высокой радиотоксичностью на развитие аутоиммунного тиреоидита у детей школьного

возраста, проживающих в йододефицитных зонах, для обоснования тактики его профилактики и лечения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Было исследовано 137 детей – школьники в возрасте от 12 до 16 лет с клинико-лабораторным подтвержденным диагнозом зоб (пальпаторная и ультразвуковая диагностика, высокие титры антитиреоидных антител).

Обследованные дети проживали в с/у Бурганды Ноокенского района Жалал-Абадской области Кыргызской Республики и, в зависимости от источника водопотребления, распределены на 2 группы. В I-ую группу вошло 69 школьников, из них 33 мальчика и 36 девочек, употреблявших воду из реки, загрязненную естественными высокотоксичными радионуклидами. Дети I-ой группы проживали в этой же с/у, ниже от урановой зоны в 13 – 20 км вдоль поймы реки Майлуу-Суу, проходящей через урановую зону, где с 1946 по 1968 годы в г. Майлуу-Суу добывался уран, где имеется 13 отвалов и 23 хвостохранилища, с общим объемом радиоактивных хвостов 2 млн $м^3$, что в массе превышает 5 млн тонн. II-ую группу (контрольную) составили 68 школьников, из них 33 мальчика и 35 девочек, проживающих в той же с/у, но употреблявших не загрязненную радионуклидами воду из реки Нарын. Основная и контрольная группа были сопоставимы по возрасту, по полу и этнической принадлежности. При подборе групп, учитывали, что АИТ впервые проявляется в подростковом возрасте [10, 11], поэтому были отобраны школьники в возрасте от 12 до 16 лет.

Для диагностики АИТ определяли содержание гормона ЩЖ – тиреоидной пероксидазы (ТПО) в сыворотке крови. Для анализа брали кровь из локтевой вены утром натощак в количестве 5,0 – 10,0 мл, отделяли сыворотку крови на центрифуге, доставляли в лабораторию.

Определение ТПО в сыворотке крови выполняли на Microstrip Reader (USA) и ИФА – анализаторе «Mindray-96A» («Тироид ИФА-тироксин»).

Для выявления влияния радионуклидов на развитие аутоиммунного тиреоидита одновременно исследовали содержание радионуклидов и микроэлементов в волосах, так как элементный состав волос человека является весьма информативным признаком элементной нагрузки на организм человека, [12, 13]. Процедура отбора и анализа волос подробно описана в работе [13].

Определение содержания в волосах микроэлементов, в том числе, радионуклидов, проводили нейтронно-активационным и рентгеноспектральным методом.

Статистическая обработка данных. Для проведения статистического анализа составлена база данных в программе Microsoft Excel с пакетом стандартных офисных программ Microsoft 2000 и путем вычисления достоверности. Для расчетов относительного риска заболеваемости АИТ использовали программу с сайта MedCalc's Odds ratio calculator http://www.medcalc.org/calc/odds-ratio.php.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В I группе детей старших классов с зобом в возрасте 12 – 16 лет, регулярно употреблявших воду, загрязненную радионуклидами, АИТ (содержание ТПО в сыворотке крови выше нормы 30 МЕ/мл, установленной лабораторией “Ден-Соолук” [14]), выявлен у 30 из 69 обследованных, что составило 43,5%. Во II контрольной группе у детей с зобом, употреблявших воду без радионуклидов, только у одного из 68 детей (1,47%) выявлен АИТ (табл. 1).

Содержание ТПО в сыворотке крови в I основной группе в среднем составляло – 33,3±6,21 МЕ/мл. Во II контрольной группе – 23,565±3,57 МЕ/мл, P = 0,0216, т.е. в основной группе данный показатель превышал контроль в 1,4 раза.

Полученные данные по количеству случаев с выявленным АИТ в зависимости от группы и пола школьников представлены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнительные данные по группам и по полу у школьников с выявленным аутоиммунным тиреоидитом в возрасте 12 – 16 лет.

Table 1. Comparative data (by groups and by sex) of schoolchildren aged 12 to 16 with diagnosed autoimmune thyroiditis

Группы	Количество обследованных	Аутоиммунный тиреоидит	
		Количество детей с АИТ	Доля детей с АИТ, %
I основная группа с зобом	69	30	43,5
в т.ч. мальчики	33	16	48,5
в т.ч. девочки	36	14	38,9
II контрольная группа с зобом	68	1	1,47
в т.ч. мальчики	33	0	0
в т.ч. девочки	35	1	2,9

Из таблицы видно, что заболеваемость АИТ среди мальчиков с зобом в I группе выявлена у 48,5%, в контроле не выявлена.

Таким образом, риск заболеваемости АИТ у мальчиков, употреблявших воду, загрязненную радионуклидами, составляет, – P = 0,0047, т.е. более 95%. Среди девочек в I группе заболеваемость (38,9%) была выше в 13,4 раза, чем у девочек во II группе (2,9%). Следовательно, риск заболеваемости девочек с зобом АИТ, употреблявших воду, загрязненную радионуклидами, составляет P = 0,0041, т.е. более 95%.

Более высокий процент заболеваемости АИТ среди мальчиков в I группе по сравнению с девочками из той же группы, по-видимому, связан с купанием мальчиков в речной воде с возможным поступлением радионуклидов через кожу, но относительный риск заболеваемости АИТ среди них составлял P = 0,4226.

Во II группе среди девочек АИТ выявлен у 2,9%, среди мальчиков не выявлен. Относительный риск заболеваемости мальчиков и девочек составлял P = 0,5172.

Таким образом, заболеваемость АИТ у школьников с зобом, регулярно употреблявших воду, загрязненную особо высокотоксичными радионуклидами (ураном и торием), выше почти в 30 раз, чем у школьников, не употреблявших загрязненную воду. Аналогично превышение – содержания ТПО в 1,4 раза чаще в I группе.

Содержание радионуклидов в волосах школьников из I-ой и II-ой групп

Для выявления влияния радионуклидов на развитие АИТ было изучено содержание радионуклидов в волосах школьников.

В волосах обследованных детей обнаружено 26 элементов: U – уран, Sr – стронций; Co – кобальт, Sc – скандий, I – йод, Na – натрий, Cl – хлор, Ca – кальций, Cr – хром, Mn – марганец, Fe – железо, Ni – никель, Cu – медь, Zn – цинк, K – калий, Se – селен, Br – бром, Rb – рубидий, Ag – серебро, Cd – кадмий, Sb – сурьма, La – лантан, Au – золото, Hg – ртуть, Ba – барий, Th – торий.

В таблице 2 представлены результаты определения среднего содержания радионуклидов и других элементов в волосах школьников из I-ой и II-ой групп.

Таблица 2. Содержание радионуклидов и других элементов в волосах школьников из I-ой и II-ой групп.

Table 2. Concentration levels of radionuclides and other trace elements in hair of schoolchildren in Groups I and II.

Элемент	Референтные значения содержания в волосах, мкг/г [14]	Среднее значение содержания элемента в волосах школьников, мкг/г		P
		I группа (69 детей: мальчики – 33, девочки – 36)	II группа (68 детей: мальчики – 33, девочки – 35)	
U	0,02	0,065±0,0051	0,012±0,001	0,0112
Th	0,01	0,026 ±0,001	0,0099±0,001	0,013
Sr	10 – 20	14,5±3,33	3,95± 0,53	0,011
Нерадиоактивные элементы				
Co	0,06 – 0,12	0,039±0,0020	0,023±0,001	0,01
Sc	0,07 – 0,15	0,021± 0,0018	0,01±0,001	0,012
Rb	1,0 – 3,5	0,58 ±0,13	0,46 ±0,13	0,013
I	0,1 – 1,0	0,45±0,031	0,35±0,03	0,013
Sb	0,1 – 0,3	0,24±0,02	0,14	0,01
Cl	1200 – 2300	2695±20,0	1340±20,0	0,0123
Mn	0,35 – 1,0	1,58±0,13	1,61±0,13	0,02

Уран

Как видно из таблицы 2 в волосах школьников, употреблявших воду, загрязненную радионуклидами (I группа), превышение среднего значения содержания урана по сравнению с установленной нормой для жителей Ферганской долины [15] было более чем в 3 раза. В сравнении с контрольной группой II – более чем в 5,2 раза.

Из них содержание урана выше установленной нормы – выявлено у 67 (97,1%) из 69. При содержании урана в волосах свыше 0,06 мкг/г у всех выявлено увеличение ЩЖ, в I группе таких было 22, что составило 31,9%.

Содержание урана в волосах мальчиков и девочек отличалось. У всех мальчиков содержание радионуклидов было выше нормы, концентрация в среднем составляла 0,068±0,00, P=0,019. Из них у 12 (36,3%) концентрация была свыше 0,06 мкг/г. У девочек из 36 у 34 (94,4%) в среднем составляла 0,061±0,00. Концентрация свыше 0,06 мкг/г выявлена у 10 (27,0%) девочек.

Таким образом, в I группе содержание урана в волосах выше нормы выявлено у всех мальчиков, и наблюдалось в 1,3 раза чаще, чем у девочек. Такая картина, по-видимому, была связана с купанием мальчиков в речной воде, загрязненной радионуклидами.

Торий

Торий выше нормы, выявлен у 18 детей (26,08%). Превышение среднего содержания тория от нормы составило в 2,6 раза, и от контроля – в 2,5 раза. При содержании тория выше нормы у всех школьников выявлен зоб и АИТ.

У мальчиков содержание тория выше нормы у 14 детей (42,4%), и в среднем составляло 0,0295±0,00 мкг/г, в контроле – 0,0098±0,00, P=0,022, т.е. превышение по сравнению с контролем составило более чем в 3 раза. Среди девочек выше нормы у 4-х (11,1%), в среднем составляя 0,0234±0,00, в контроле – 0,0099±0,00, P=0,021, т.е. превышение было более чем в 2,3 раза.

Таким образом, содержание тория среди мальчиков, употреблявших воду, загрязненную радионуклидами, в 3 раза выше, чем в контрольной группе. Среди девочек этот показатель – в 2,3 раза.

Стронций

Среднее содержание стронция у всех школьников было в пределах установленной нормы. В I группе по сравнению с контролем превышение было более чем в 3,6 раза. Содержание стронция свыше 20 мкг/г выявлено у 15 школьников, что составило 21,74%.

У мальчиков содержание свыше 20 мкг/г обнаружено у 10 (33,3%), при средней концентрации 16,45±2.21.

У девочек – содержание свыше 20 мкг/г выявлено у 5 (13,9%), при средней концентрации 12,5±1,6; P=0,022. В контроле различий по полу не выявлено.

Кобальт, скандий, рубидий, йод, сурьма

Как видно из таблицы 2, среднее содержание кобальта, скандия, рубидия, сурьмы и йода не превышало установленного норматива для жителей Ферганской долины [15]. Содержание йода как у мальчиков – 0,411± 0,029, так и у девочек – 0,485 ±0,03 было также в пределах нормы.

Хлор и марганец

Из числа не радиоактивных элементов принятую норму превышал хлор, в норме составляя 1200 – 2300, хлор был выявлен в I группе – 2695±20,0 мкг/г, во

II группе не превышал норму (P=0,0123). Высокое содержание хлора в I группе было связано с тем, что в целях профилактики брюшного тифа в этой зоне речная вода постоянно хлорируется.

Из других микроэлементов в обеих группах был выше нормы марганец.

Таким образом, содержание радионуклидов и микроэлементов в волосах у детей с зобом, употреблявших воду, загрязненную радионуклидами U и Th в 2,5-5,2 раза выше, чем у тех, кто употреблял чистую воду, не загрязненную радионуклидами. Для купающихся мальчиков в загрязненной радионуклидами воде очевидно также поступление радионуклидов, через кожные покровы.

У всех детей из I-ой группы при содержании урана – свыше 0,06 мкг/г выявлено увеличение ЩЖ и из 22 таких школьников у 20 выявлен АИТ.

При содержании тория выше нормы у всех детей выявлено увеличение щитовидной железы и АИТ.

Для стронция и других радиоактивных элементов такая закономерность не выявлена. В то же время среднее содержание Co, Sc и Rb не превышало принятой нормы и показателей в контроле.

ОБСУЖДЕНИЕ

Кыргызстан, как внутриконтинентальная страна, относится к йододефицитным зонам, имеющим высокую степень заболеваемости зобом. Кроме этого фактора, в условиях Кыргызстана имеется большое количество экологически неблагополучных зон, в том числе, радиоактивных зон, поэтому эта тема для Кыргызстана весьма актуальна. АИТ у школьников в возрасте от 12 до 16 лет с зобом, употреблявших воду, загрязненную радионуклидами, выявлен у 43,5%. В контрольной группе с употреблением воды без радионуклидов АИТ выявлен у 1,47%, т.е. более чем в 30 раз реже. Содержание урана выше установленной нормы выявлено у 97,1%, тория у 26,08% школьников.

Содержание урана и тория в волосах у мальчиков в 1,3 и тория в 2,3 раза выше, чем у девочек, что было связано с купанием мальчиков в речной воде, загрязненной радионуклидами, т.е. имело место попадание в организм радионуклидов через кожные покровы.

У школьников при содержании урана свыше 0,06 мкг/г и тория свыше нормы, т.е. 0,01 мкг/г, у всех детей выявлено увеличение ЩЖ, что соответствует ранее полученным данным [16], при этом АИТ развивался соответственно у 90,9% и 100% детей с содержанием урана и тория выше нормы. В то же время в Чернобыльской зоне, т.е. зоне с повышенным радиационным фоном и загрязнением окружающей среды цезием, этот показатель колебался от 2,4% [17, 18] до 40,0% [1, 2, 4, 5, 15, 19, 20] обследованных. Но при употреблении школьниками воды, загрязненной особо высокотоксичными радионуклидами ураном и торием из числа школьников с зобом, показатель заболеваемости АИТ намного выше и составляет 43,5%.

Возможно, такая картина связана с высоким энергетическим состоянием выше приведенных элементов. Так, по данным [21] в природных условиях распространенным изотопом урана является ^{238}U, его содержание составляет

99,28%, период полураспада 4,50 – 109 лет, продуктами распада его является и цезий. ^{238}U испускает α-частицы энергией 4,18 мэв, а изотоп урана ^{235}U способен к самопроизвольному делению с выделением огромного количества энергии. Содержание его в природном уране составляет 0,71% и ^{234}U – 0,0058%. Все изотопы урана нестабильны и распадаются с испусканием α- и β- частиц. Попадание этих элементов в клетку ЩЖ вызывает эффект «свидетеля» [6, 22], т.е. облучение соседних клеток, с большим накоплением этих элементов в тканях ЩЖ, так что содержание урана в неизмененной ткани ЩЖ железы, в ткани узла доброкачественной аденомы, в стенке капсулы и содержимом капсулы выше предела определения. Но содержание тория в стенке капсулы и в содержимом капсулы, в 3 – 10 раз выше, чем в тканях аденомы, как в неизменной ткани ЩЖ, т.е. торий осаждается в соединительных тканях, а уран равномерно в тканях ЩЖ [23]. Те же показатели что концентрации Th с различными типами узловых изменений щитовидной железы значительно превышают стандартные значения. Так, при узловом коллоидном зобе этот показатель равен 2,3 (по стандарту 1), при аутоиммунном тиреоидите – 3,1, при раке щитовидной железы – 2,6, при наличии доброкачественных патологий (аденом) – 1,45 [24], т.е. основным фактором в развитии АИТ в условиях с/у Бурганды Ноокенского района Жалал-Абадской области в группе детей, употреблявших воду, загрязненную радионуклидами, из числа радионуклидов чаще является торий.

Уран и торий являются основными источниками альфа-излучения, которые могут облучать соседние, близко расположенные необлучённые клетки. В конечном итоге, это способствует увеличению внутриклеточной энергии, что приводит к ускорению обмена веществ, и, прежде всего, в тиреоцитах.

Известно, что в йододефицитных, эндемичных по зобу областях, уран накапливается в щитовидной железе в повышенных количествах [25, 26]. Хотя основным депо урана в организме является скелет, его концентрация, а следовательно, и возможный биологический эффект в щитовидной железе, может значительно превосходить таковой в костях. По данным [25], в щитовидных железах животных из районов, эндемичных по зобу, содержится наибольшее количество альфа-излучающих нуклидов (уран, торий и их дочерние продуктов) – до 3,0 пкКи/г (в костях 0,09–0,17 пкКи/г) [26].

Возможно, увеличение объема тиреоцитов, т.е. процесс ведет к увеличению самой ЩЖ, к развитию зоба, обусловленного аутоиммунным тиреоидитом. С другой стороны, проведенные исследования [26] показали, что действия урана на щитовидную железу животных (изменения после введения урана (в концентрации 66,6 мг/л в течение 14 месяцев) носили преимущественно воспалительный характер с формированием очагов клеточной пролиферации.

Попадание одной ядерной частицы в организм на клетки действует как минireактор. Выделяемая радионуклидами энергия в определенной концентрации – дозе ускоряет обменные процессы, приводящие к увеличению объема ЩЖ. Доказательством этого может служить работа [27], где

установлено, что при содержании урана и тория в плаценте (0,34 ± 0,2 мг/кг и 0,21 ± 0,1 мг/кг, соответственно) объем и вес плаценты увеличивается в два раза, т.е. аналогичная картина вполне может произойти и с увеличением ЩЖ, т.к. атомная радиация в низких дозах стимулирует рост клеток, повышает приспособляемость их к неблагоприятным факторам среды [28].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные в работе исследования показали, что причиной высокой степени заболеваемости АИТ у детей, употреблявших воду, загрязненную радионуклидами, является поступление в организм высоко энергетических радионуклидов тория, урана, возможно, и стронция с водой, а тория еще и через кожные покровы. При этом у детей в возрасте от 12 до 16 лет с зобом, употреблявших воду, загрязненную высокотоксичными радионуклидами ураном, торием и стронцием АИТ выявляется в 30 раз чаще, чем у детей, употреблявшими воду без радионуклидов.

Показано, что у всех детей с содержанием тория в волосах, выше нормы обнаружен АИТ, т.е. причиной развития АИТ чаще является торий.

Для профилактики и лечения заболеваний ЩЖ можно дать следующие рекомендации:

1. Необходимо обеспечить население, проживающее на загрязненных радионуклидами территориях, чистой питьевой водой и запретить купание в загрязненной ими речной воде.
2. При проведении профилактики и лечения заболеваний ЩЖ у детей, употреблявших воду, загрязненную радионуклидами, должны быть учтены специфика и характер действующих факторов и образа жизни населения.
3. Способы лечения и профилактики заболеваний среди употреблявших воду, загрязненную радионуклидами, должны быть направлены на выведение радионуклидов из желудочно-кишечного тракта простыми, доступными, удобными, высокоэффективными средствами, без побочных действий, желательно, лечебными средствами, полученными из местных сырьевых ресурсов, диетами и биопрепаратами из местных штаммов эубиотиков.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:
The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Леонова Т. А., Астахова Л. Н. (1998). Аутоиммунный тиреоидит у девочек пубертатного возраста. *Здравоохранение, 5,* С. 30–33.
2. Бирюкова Л. В., Тулупова М. И. (1994). Динамика заболеваемости эндокринной патологии в Гомельской области за 1995 – 1993 гг. *Материалы международного научного симпозиума «Медицинские аспекты радиоактивного воздействия на население,*

проживающее на загрязненной территории после аварии на Чернобыльской АЭС», Гомель, С. 29.
3. Астахова Л. Н., Демидчик Е. П., Полянская О. Н. и др. (1995). Состояние основных систем радиационного риска: карцинома щитовидной железы у детей Республики Беларусь после аварии на Чернобыльской атомной электростанции. *Сб. материалов IV Международной конференции «Чернобыльская катастрофа: Прогноз, профилактика, лечение и медико-психологическая реабилитация пострадавших»*. Минск. С. 119–127.
4. Дедов И.И., Дедов В. И. (1996). *Чернобыль: радиоактивный йод - щитовидная железа*. М.: Медицина
5. Гофман Дж. (1994). *Чернобыльская авария: радиационные последствия для настоящего и будущих поколений*. Минск: «Вышэйшая школа».
6. Булдаков Л.А., Калистратова В.С. (2003). *Радиоактивные излучения и здоровье.* М.: Информ-Атом.
7. А. И. Никитин, О. В. Сергеев, А. Н. Суворов. (2016). *Влияние вредных факторов среды на репродуктивную, эндокринную системы и эпигеном* / ИОГен РАН – Москва: Акварель, С. 212–230.
8. Дедов В.И., Дедов И.И., Степаненко В.Ф. (1993). *Радиационная эндокринология.* М.: Медицина.
9. Рихванов Л.П. (2009). *Радиоактивные элементы в окружающей среде и проблемы радиологии*. Томск: STT.
10. Детская тиреология (2016). Под ред. Петерковой В.А. М.: ГЭОТАР – Медгиз.
11. Алимова И.Л., Лабузова Ю.В. (2017). Маски тяжелого приобретенного гипотиреоза у детей дошкольного возраста. *Проблемы эндокринологии*, *63*(2), 117–120, https://doi.org/10.14341/probl2017632117-120
12. Zhuk, L.I., Danilova, E.A., Yashina, T.Yu., Kist, A.A. (2001). *Human Hair Composition in Environment Monitoring and Mapping. Radionuclides and Heavy Metals in Environment*, Ed. M.V. Frontasyeva, Kluwer Academic Publishers, the Netherlands, 217–225.
13. Данилова Е.А., Зарединов Д.А., Кист А.А. и др. (2012). Оценки экологической обстановки в Ташкентской области с использованием ядерно-физических методов. *Uzbek Journal of Physics, 14*(2), 124–130.
14. Тойчуева Г. Р. Автореферат дисс. «Клинико-лабораторные особенности зоба у школьников в условиях загрязнения окружающей среды радионуклидами и солями тяжелых металлов на юге Кыргызстана» канд.мед.наук. Бишкек, 2017.
15. Aparin,V., Aitmatova Dj., Semenov,V., Smirnova,S., Kozlov,V., Kupchenko,V., Noruzbaev,K. Ecological Impact of Radioactive and Heavy Metal Pollution on the Environment of Uzbekistan and Kyrgyzstan. – Report for the Group Research Support Scheme Grant (Open Society Support Foundation) activities, 2000–2002.
16. Тойчуева Г.Р. (2009). Влияния загрязнения окружающей среды отходами ураносодержащих руд на частоту эндемического зоба у детей. *Материалы III Международной конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека»*, Томск: STT, С. 600–601.
17. Адамович В. Л., Михалев В., Романов Г. А. (1998). Лейко- и лимфоцитарные реакции как фактор, характеризующий популяционную резистентность. *Гематология и трансфузиология, 43*(2), 36–42.
18. Сорокоман Т.В. Дисс...докт. мед. наук. Чернівці, 1998.
19. Яковлева И.Н. (2008). Заболевания щитовидной железы у детей, подвергшихся радиационному воздействию в результате аварии на Чернобыльской АЭС (Эпидемиология, патогенез, обоснование тактики лечения, профилактика) *Электронный Международный эндокринологический* журнал, *6*(18), http://www.mif-ua.com/archive/article/7765.

20. Яблоков А.В., Нестеренко В.Б., Нестеренко А.В., Преображенская Н.Е. (2011). *ЧЕРНОБЫЛЬ: последствия катастрофы для человека и природы.* Киев: Универсариум.
21. Петухов О.Ф., Истомин В.П., Руднев С.В., Хасанов А.С. (2015). *Уран: химия, минералогия, обогащение, геотехнология, металлургия.* Под общей редакцией Санакулова К. Ташкент: Изд. Turon zamin-ziyo.
22. Poinar H.N. (1996). *Science, 272*(5263), 810.
23. Денисова О.А., Барановская Н.В., Черногорюк Г.Э., Калянов Е.В. (2009). Уран и торий в тканях щитовидной железы жителей Томской области. *Материалы III Международной конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека»*. Томск: STT. С. 161–163.
24. Денисова О.А., Барановская Н.В., Рихванов Л.П., Черногорюк Г.Э., Сухих Ю.И. (2011). *Микроэлементы и патология щитовидной железы в Томской области.* Томск: STT.
25. Ekpechi, O. L., Ekpechi, L., Van Middlesworth, G. Cole, (1977). *Physical behaviour of radioactive contaminants in the atmosphere*. Vienna: IAEA, 401–407.
26. Маленченко А.Ф., Ермакова О.В., Раскоша О.В. (2012). Биологическое действие природного урана на щитовидную железу. https://cyberleninka.ru/article/n/15252311.
27. Тойчуев Р.М., Тостоков Э.Т. (2013). Энергетические аспекты малых концентраций радионуклидов в гипертрофии плаценты.: *Материалы VI международной научно-практической конференции «Медицинские и экологические эффекты ионизирующего излучения»*. Томск: ООО «Графика», С. 67.
28. Beloussov L.V., & Popp F.-A., eds., (1995). *Biophotonics. Non-equilibrium and Coherent Systems in Biology, Biophysics and Biotechnology*. M.: Bioinform Services Co., Russia.

References:

1. Leonova, T.A. & Astakhova, L.N. (1998). Autoimmune thyroiditis in adolescent girls. *Health, 5,* pp. 30–33. (in Russ.).
2. Biryukova, L.V. & Tulupova, M.I. (1994). The dynamics of the incidence of endocrine pathology in the Gomel region in 1995 – 1993. *Proceedings of international scientific symposium. "Medical aspects of radioactive impact on the population living in the contaminated area after the accident at the Chernobyl nuclear power plant"*, Gomel, P. 29. (in Russ.).
3. Astakhova, L. N., Demidchik, E. P., Polyanskaya, O. N. et al. (1995). The state of the main systems of radiation risk: thyroid carcinoma in children of the Republic of Belarus after the accident at the Chernobyl nuclear power plant. *Proceedings of the IV Int. Conf. "The Chernobyl Disaster: Forecast, Prevention, Treatment and Medical and Psychological Rehabilitation of Victims"*, Minsk, PP. 119–127. (in Russ.).
4. Dedov, I.I., Dedov, V.I. (1996). *Chernobyl: radioactive iodine - thyroid gland.* M.: Medicine. (in Russ.).
5. Hoffman, J. (1994). *The Chernobyl Accident: Radiation Consequences for Present and Future Generations.* Minsk, "Higher School".
6. Buldakov, L.A. & Kalistratova, V.S. (2003). *Radioactive radiation and health.* M.: Inform-Atom. (in Russ.).
7. Nikitin, A. I., Sergeev, O. V., & Suvorov, A. N. (2016). *The effect of harmful environmental factors on the reproductive, endocrine systems and epigenome* / IOGen RAS – Moscow: Akvarel, PP. 212–230. (in Russ.).
8. Dedov, V.I., Dedov, I.I., & Stepanenko, V.F. (1993). *Radiation endocrinology*. Moscow: Medicine. (in Russ.).
9. Rikhvanov, L.P. (2009). *Radioactive elements in the environment and problems of radiology.* Tomsk: STT. (in Russ.).
10. *Pediatric thyreology*. (2016). Edited by V.A. Peterkova, M: GEOTAR – Medgiz. (in Russ.)

11. Alimova, I.L. & Labuzova, Yu.V. (2017). Masks of severe acquired hypothyroidism in preschool children. *Problems of endocrinology, 63*(2), 117–120. https://doi.org/10.14341/probl2017632117-120. (in Russ.).
12. Zhuk, L.I., Danilova, E.A., Yashina, T.Yu., & Kist, A.A. (2001). *Human Hair Composition in Environment Monitoring and Mapping. Radionuclides and Heavy Metals in Environment,* Ed. M.V. Frontasyeva, Kluwer Academic Publishers, the Netherlands, 217–225. (in Russ.).
13. Danilova, E.A., Zaredinov, D.A., Kist, A.A. et al. (2012). Assessments of the ecological situation in the Tashkent region using nuclear physics methods. *Uzbek Journal of Physics, 14*(2), 124–130. (in Russ.).
14. Toichueva, G.R. (2017). *Clinical and laboratory characteristicsof goiter in schoolchildren in the environment polluted with radionuclides and heavy metals salts in Southern Kyrgyzstan.* (Abstract of Ph.D. dissertation). Bishkek. (in Russ.).
15. Aparin, V., Aitmatova, Dj., Semenov, V., Smirnova, S., Kozlov, V., Kupchenko, V., & Noruzbaev, K. *Ecological Impact of Radioactive and Heavy Metal Pollution on the Environment of Uzbekistan and Kyrgyzstan*. Report for the Group Research Support Scheme Grant (Open Society Support Foundation) activities, 2000–2002. (in Russ.).
16. Toichueva, G.R. (2009). The effect of environmental pollution with uranium-containing ore wastes on the frequency of endemic goiter in children. *Materials of the III International Conference "Radioactivity and radioactive elements in the human environment"*. Tomsk: STT, PP. 600–601. (in Russ.).
17. Adamovich, V.L., Mikhalev, V., & Romanov, G.A. (1998). Leuko- and lymphocytic reactions as a factor characterizing population resistance. *Hematology and Transfusiology, 43*(2), 36–42. (in Russ.).
18. Sorokoman, T.V. (1998). *Monitoring the health state of children, who are constantly living in the zone of small doses of radioactivity in case of an accident at the Chernobyl AES.* (Doctor of Science dissertation). Chernivtsi. (in Ukr.).
19. Yakovleva, I.N. (2008). Diseases of the thyroid gland in children exposed to radiation as a result of the accident at the Chernobyl nuclear power plant (Epidemiology, pathogenesis, substantiation of treatment tactics, prevention) Electronic International *Endocrinological Journal, 6*(18), http://www.mif-ua.com/archive/article/7765. (in Russ.).
20. Yablokov, A.V., Nesterenko, V.B., Nesterenko, A.V., & Preobrazhenskaya, N.Ye. (2011). *CHERNOBYL: the consequences of the Catastrophe for man and nature.* Kiev: Universarium. (in Russ.).
21. Petukhov, O.F., Istomin, V.P., Rudnev, S.V., & Khasanov, A.S. (2015). *Uranium: chemistry, mineralogy, beneficiation, geotechnology, metallurgy.* Turon zamin-ziyo. (in Russ.)
22. Poinar, H.N. (1996). *Science. 272*(5263), 810.
23. Denisova, O.A., Baranovskaya, N.V., Chernogoryuk, G.E., & Kalyanov, E.V. (2009). Uranium and thorium in the tissues of the thyroid gland of the inhabitants of the Tomsk region). *Materials of the III International Conference "Radioactivity and radioactive elements in the human environment"*. PP. 161–163. (in Russ.).
24. Denisova, O.A., Baranovskaya, N.V., Rikhvanov, L.P., Chernogoryuk, G.E., & Sukhikh, Yu.I. (2011). *Trace elements and thyroid gland pathology in the Tomsk region*. Tomsk: STT. (in Russ.).
25. Ekpechi, O.L., Ekpechi, L., Van Middlesworth, G. Cole (1977). *Physical behavior of radioactive contaminants in the atmosphere.* Vienna: IAEA, 401–407.
26. Malenchenko, A.F., Ermakova, O.V., & Raskosha, O.V. (2012). Biological action of natural uranium on the thyroid gland https://cyberleninka.ru/article/n/15252311. (in Russ.).
27. Toichuev, R.M. & Tostokov E.T. (2013). Energy aspects of radionuclide low concentrations in placental hypertrophy. *Proceedings of the VI international scientific conference "Medical and environmental effects of ionizing radiation"*. Tomsk: Graphics, P. 67. (in Russ.).
28. Beloussov, L.V. & Popp F.-A., eds., (1995). *Biophotonics. Non-equilibrium and Coherent Systems in Biology, Biophysics and Biotechnology*. Moscow: Bioinform Services Co., Russia.

Общие вопросы по обеспечению химической безопасности

УДК 615.9-049.5(476) DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20016

Национальные приоритеты и подходы к развитию системы рационального регулирования химических веществ в Республике Беларусь

С. И. Сычик[1], И. И. Ильюкова[1]✉, Т. Н. Пронина[1]

[1]Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены», Минск, Республика Беларусь, e-mail: toxlab@mail.ru

Поступила в редакцию: 17.06.2021 г.; после доработки: 26.07.2021 г.; принята в печать: 09.09.2021 г.

Аннотация – Создание системы рационального регулирования химических веществ на территории страны – это комплексная, межотраслевая задача. Выполнение этой задачи основано на принципах партнерства с вовлечением органов государственного управления, выполняющих свои роли в соответствии с их мандатом, а также сектора промышленности, науки, бизнеса, неправительственных организаций и частного сектора. Принимая во внимание национальные приоритеты в области обеспечения устойчивого развития государства и результаты скрининговой оценки «Управление химическими веществами в Республике Беларусь: обзор ситуации» определены приоритетные направления дальнейшего развития системы рационального регулирования химических веществ в Республике Беларусь и разработана дорожная карта для их выполнения. Беларусь рассматривает настоящую Дорожную карту в качестве важного шага к совершенствованию системы регулирования химических веществ, как одного из значимых элементов защиты здоровья населения, его уязвимых групп и окружающей среды от потенциального негативного воздействия опасных химических веществ и, в конечном итоге, достижению Целей устойчивого развития (ЦУР). Реализация мероприятий Дорожной карты позволит снизить негативное воздействие опасных химических веществ на здоровье населения и окружающую среду, приведет к укреплению синергизма в выполнении требований Стокгольмской, Базельской, Роттердамской и Минаматской конвенций, создаст условия для развития химической и других отраслей народного хозяйства и, в конечном итоге, внесет значительный вклад в достижение ЦУР страны на период до 2030 года.

Ключевые слова: рациональное регулирование химических веществ, дорожная карта, национальные приоритеты

General information on chemical safety

UDC 615.9-049.5(476) DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20016

National priorities and approaches to establishment for a sound management of chemicals in Republic of Belarus

Sergey I. Sychik[1], Irina I. Ilyukova[1]✉, and Tatiana N. Pronina[1]

[1]Republican unitary enterprise «Scientific and Practical Centre of Hygiene», Minsk, Belarus,

e-mail: toxlab@mail.ru

Received: June 17, 2021; Revised: July 26, 2021; Accepted: September 9, 2021

Abstract – Setting up a sound chemicals management system in Belarus is a complex, multisectoral goal, the implementation of which is based on the principles of partnership with active participation of governmental bodies that perform their roles in accordance with their mandate, industry, academic and business communities, non-governmental organizations and the private sector. Taking into account the national sustainable development priorities and results of the screening assessment of chemicals management in the Republic of Belarus the following key areas of further development of the sound chemicals management system in Belarus were identified and the road map for their implementation was developed. The present Road Map is considered as an important step towards improving the chemicals management system, a meaningful in protecting public health, vulnerable populations and the environment from potential adverse impacts of hazardous chemicals and, ultimately, in achiving Sustainable Development Goals. Implementation of the Road Map will result in reduction of the adverse impacts of chemicals on human health and the environment, will lead to increasing of synergies in implementation of the requirements of the Stockholm, Basel, Rotterdam and Minamata Conventions, will create conditions for the development of chemical and other sectors of the national economy, and, as a result, will contribute to achieving country's Sustainable Development Goals by 2030.

Keywords: sound management of chemicals, road map, national priorities

ВВЕДЕНИЕ

Химические вещества широко применяются в различных областях жизнедеятельности человека и являются важной частью устойчивого развития, повышения благосостояния, улучшения качества жизни в целом. Быстрое развитие химической индустрии, отраслей промышленности и сельского хозяйства, связанных с применением химических веществ, в том числе токсичных и потенциально опасных, делает актуальными проблемы достижения баланса между расширением применения химикатов и снижением риска их неблагоприятного влияния на человека и окружающую среду. Минимизация риска для здоровья человека и окружающей среды при использовании химических веществ находится в плоскости формирования системы их рационального использования, оптимизации обращения химикатов на международном, региональном и национальном уровнях.

Химическая безопасность Республики Беларусь определяется состоянием готовности государства к предотвращению угроз химического характера, в том числе путем создания на территории Республики Беларусь условий защиты населения и окружающей среды от негативного воздействия опасных химических факторов.

Ключевые направления Дорожной карты определены исходя из Национальной стратегией устойчивого социально-экономического развития Республики Беларусь на период до 2030 года, которая обозначила основные задачи и ориентиры, в том числе и в области химической безопасности [1].

Целью создания была разработка пошагового плана создания устойчивой национальной инфраструктуры, включающей законодательные, информационные и институциональные основы для рационального регулирования химических веществ на протяжении их жизненного цикла таким

образом, чтобы свести к минимуму вредное воздействие на здоровье человека и окружающую среду.

При подготовке Дорожной карты разработчики руководствовались рекомендациями Стратегического подхода к рациональному регулированию химических веществ (далее – СПМРХВ), Дорожной карты для повышения роли сектора здравоохранения в СПМРХВ на пути к достижению цели 2020 г. и на последующий период, другими стратегическими документами в области химической безопасности и управления химическими веществами [2].

Дорожная карта была разработана в консультации с заинтересованными органами государственного управления Республики Беларусь, представителями ведущих учреждений в области управления химическими веществами и с участием неправительственных общественных организаций. Карта представляет свод действий, необходимых для рационального регулирования химических веществ, в осуществлении которых сектор здравоохранения в соответствии с национальным законодательством имеет координирующую роль.

Действия, направленные на достижение рационального регулирования химических веществ, взаимосвязаны и формально сгруппированы по пяти основным направлениям: законодательство, руководство и координация, знания и информация, институциональный потенциал, охрана здоровья населения и снижение риска.

Дорожная карта разработана для уполномоченных органов, принимающих управленческие решения в области химической безопасности, местных исполнительных органов, специалистов в промышленности и охраны окружающей среды, врачей общественного здравоохранения, представителей общественных объединений и других заинтересованных сторон.

Реализация Дорожной карты позволит снизить негативное воздействие опасных химических веществ на здоровье населения и окружающую среду, приведет к укреплению синергизма в выполнении требований Стокгольмской, Базельской, Роттердамской и Минаматской конвенций, создаст условия для развития химической и других отраслей народного хозяйства и, в конечном итоге, внесет значительный вклад в достижение Целей устойчивого развития страны на период до 2030 года.

НАЦИОНАЛЬНЫЕ ПРИОРИТЕТЫ.

Республика Беларусь привержена осуществлению Повестки дня в области устойчивого развития на период до 2030 года и далее и исходит из того, что Цели в области устойчивого развития (ЦУР) [3] могут быть достигнуты на основе скоординированных действий всех национальных партнеров в условиях политической стабильности и поступательного экономического роста.

Обеспечение рационального регулирования химических веществ на протяжении всего их жизненного цикла является важным направлением государственной политики Республики Беларусь и рассматривается одной из сквозных задач, решение которой будет способствовать достижению Целей устойчивого развития. Уровень благосостояния и социальной защиты

населения зависит не только от уровня экономического развития страны, но и от той заботы о своих гражданах, которую проявляет государство.

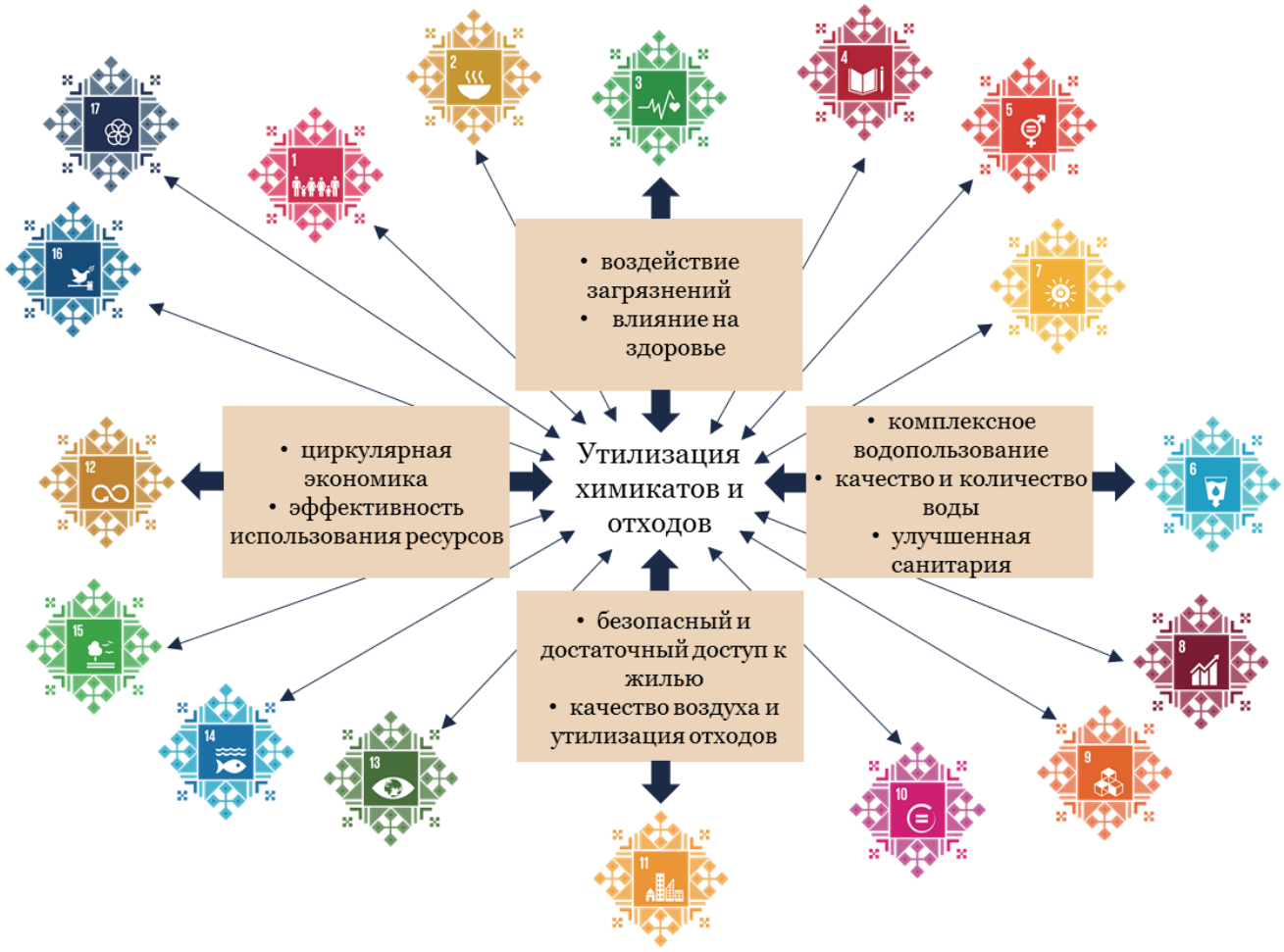


Рис. Целевые показатели, достижение которых связано с регулированием химических веществ и отходов.

Fig. SDGs that targeted to the chemicals and waste management.

Целевые показатели, достижение которых связано с регулированием химических веществ и отходов установлены в 14 из 17 ЦУР. Выполнение целевых показателей этих ЦУР не будет достигнуто без рационального регулирования химических веществ и отходов, не позволит обеспечить гражданам социальную защиту, безопасное место работы, внедрение безопасных для здоровья населения инновационных технологий и зеленой экономики.

В Республике Беларусь приоритеты в области обеспечения химической безопасности определены Национальной стратегией социально-экономического развития Республики Беларусь на период до 2030 года (НСУР-2030) [1] и Повесткой дня в области устойчивого развития на период до 2030 года [3].

Эти приоритеты следующие:

- добиться экологически рационального использования химических веществ на протяжении всего их жизненного цикла в соответствии с согласованными международными принципами и существенно сократить их попадание в воздух, воду и почву, чтобы свести к минимуму их негативное воздействие на здоровье человека и окружающую среду;
- усовершенствовать законодательство в области управления химическими веществами, которое должно основываться на принципах предосторожности, а также синергетическом подходе, предусматривающем совместную реализацию международных соглашений в области управления опасными химическими веществами;
- обеспечить создание здоровьесберегающей среды обитания как неотъемлемого условия сохранения и укрепления здоровья населения;
- существенно сократить количество случаев смерти и заболеваний в результате воздействия опасных химических веществ, загрязнения и отравления воздуха, воды и почв;
- повысить безопасность и качество продуктов питания, питьевой воды и потребительских товаров;
- повысить качество воды посредством уменьшения загрязнения, ликвидации сброса отходов и сведения к минимуму выбросов опасных химических веществ и материалов, сокращения вдвое доли неочищенных сточных вод и значительного увеличения масштабов рециркуляции и безопасного повторного использования сточных вод;
- обеспечить экологически благоприятные условия для жизнедеятельности общества и граждан на основе повсеместного внедрения принципов «зеленой» экономики и максимально возможного снижения вредных воздействий на окружающую среду;
- повысить безопасность и экологическую устойчивость городов и сельских населенных пунктов, в том числе посредством реализации концепции «умный город»;

- внедрить принципы инклюзивного устойчивого «зеленого» роста во всех сферах жизнедеятельности общества с переходом на циркулярную экономику (экономика замкнутого цикла), с сокращением токсичных и углеродных выбросов.

Ключевые направления и меры по развитию системы рационального регулирования химических веществ взаимосвязаны. Некоторые из них непосредственно нацелены на сокращение риска, выполнение других создает основу для дальнейшего прогресса в этой области. Например, задачи в области «Руководство и координация» направлены на обеспечение соответствия Дорожной карты стратегическим направлениям развития государства, вовлечение заинтересованных сторон, реализацию стратегических политических интересов на национальном и международном уровнях. Реализация мер в области «Знания и данные» позволит сформировать

информационное пространство для сбора информации и фактических данных о химических веществах, их воздействии на здоровье, более безопасных альтернативах, что необходимо для эффективного решения приоритетных задач в других областях. Раздел «Институциональный потенциал» включает в себя меры по совершенствованию нормативно-правовой базы и контроль за выполнением законодательства, меры по развитию политики и руководящие принципы, направления укрепления лабораторной службы и формирования квалифицированного экспертного потенциала, создание токсикологических центров и системы реагирования на чрезвычайные ситуации.

Консультативная и техническая поддержки со стороны институтов ООН и, в частности, ВОЗ будет способствовать скорейшей реализации Дорожной карты и достижению ее целей (Таблица).

Таблица. Приоритетные направления дальнейшего развития системы рационального регулирования химических веществ в Республике Беларусь

Table. Priority areas for further development of the system for the rational management of chemicals in the Republic of Belarus

Конечная цель: Создание устойчивой национальной инфраструктуры, включающей законодательные, информационные и институциональные основы для обеспечения рационального регулирования химических веществ на протяжении их жизненного цикла таким образом, чтобы свести к минимуму вредное воздействие на здоровье человека и окружающую среду				
Приоритетные направления деятельности				
ЗАКОНОДАТЕЛЬСТВО	**РУКОВОДСТВО И КООРДИНАЦИЯ**	**ЗНАНИЯ И ИНФОРМАЦИЯ**	**ИНСТИТУЦИОНАЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ**	**ОХРАНА ЗДОРОВЬЯ НАСЕЛЕНИЯ И СНИЖЕНИЕ РИСКА**
Промежуточные цели				
Совершенствование законодательной основы для регулирования химических веществ в учетом наилучшей международной практики	Создание информационно-координационной платформы для участия заинтересованных сторон и секторов на всех уровнях регулирования химических веществ на протяжении жизненного цикла	Восполнение пробелов в знаниях, навыках, умениях для улучшения сбора данных, анализа и предоставления информации по опасным химическим веществам, необходимой для обоснования управленческих решений по регулированию химических веществ	Укрепление национального институционального потенциала для определения, осуществления и обеспечения мер, направленных на предотвращение и сведение к минимуму вреда от химических веществ на протяжении всего их жизненного цикла	Совершенствование управления рисками воздействия химических веществ на здоровье населения
Конечный результат				
Национальное законодательство и правовые нормативные рамки позволяют регулировать химические вещества на протяжении их жизненного цикла таким образом, чтобы свести к минимуму вредное воздействие на здоровье человека и окружающую среду	Рациональное регулирование химических веществ осуществляется с участием всех заинтересованных сторон, включая общественность, при координирующей роли сектора здравоохранения	Создана всеобъемлющая система сбора и обмена информацией об опасных химических веществах для принятия обоснованных решений по их регулированию	Национальный институциональный, кадровый и технический потенциал сформирован у всех заинтересованных сторон, включая промышленность, и отвечает потребностям для рационального регулирования химических веществ на протяжении всего их жизненного цикла	Повышение уровня жизни и здоровья населения и его уязвимых групп путем уменьшения ущерба здоровью от воздействия химических веществ на протяжении их жизненного цикла

ПРЕИМУЩЕСТВА СОЗДАНИЯ СИСТЕМЫ РАЦИОНАЛЬНОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Республика Беларусь приняла на себя политические обязательства по созданию системы, обеспечивающей надлежащее управление химическими веществами, для защиты здоровья населения и окружающей среды в качестве одного их приоритетов устойчивого развития государства.

В рамках Евразийского экономического союза принят технический регламент ЕАЭС 041/2017 «О безопасности химической продукции» [4], внедрение которого будет способствовать обеспечению химической безопасности, снятию торговых барьеров, созданию благоприятного инвестиционного климата в ЕАЭС. Выполнение положений технического регламента ЕАЭС на национальном уровне диктует необходимость построения эффективной системы надзора за оборотом химических веществ, соответствующей наилучшим международным стандартам, рассматривая ее в качестве эффективного инструмента укрепления национальной безопасности.

Создание системы рационального регулирования химических веществ принесет Республике Беларусь ряд преимуществ:

Политические

- реализация конституционных прав граждан на защиту здоровья и благоприятную окружающую среду;
- выполнение политических обязательств в рамках ЕАЭС по созданию эффективной системы, обеспечивающей надлежащее управление химическими веществами, для защиты здоровья населения и окружающей среды;
- выполнение технического регламента ЕАЭС 041/2017 «О безопасности химической продукции» [4] в части создания благоприятного инвестиционного климата в ЕАЭС;
- согласованность действий по регулированию обращения опасных химических веществ в рамках ЕАЭС;
- укрепление международного имиджа государства в области защиты прав граждан и вклада в международную систему химической безопасности;
- интеграция Республики Беларусь в международное сообщество и повышение международного авторитета страны.

Экономические

- устранение существующих барьеров в торговле химическими веществами со странами ЕАЭС;
- доступ к передовому опыту, повышению квалификации специалистов, международной технической, консультационной и информационной помощи;
- снижение затрат на профилактику и лечение заболеваний, связанных с воздействием химических веществ, в результате повышение эффективности контроля за опасными химическими веществами и снижения рисков;

– повышение конкурентоспособности на международном рынке товаров, произведенных в Беларуси, в результате отказа от использования опасных химических веществ и замены их на менее опасные и безопасные;
– сокращение затрат на регулирование и утилизацию запрещенных, ограниченных и не допущенных к производству и применению химических веществ во всех государствах-сторонах ЕАЭС;
– снижение затрат на проведение дорогостоящих исследований и принятие обоснованных управленческих решений как в промышленности, так и государственными органами за счет своевременного получения сведений по опасным свойствам химических веществ.

Социальные и экологические

– укрепление национальной безопасности и повышение уровня жизни населения за счет снижения заболеваний, потенциально связанных с воздействием химических веществ;
– повышение информированности населения и формирование обоснованного выбора с учетом «принципа предосторожности» путем обеспечения доступа к информации об опасных свойствах химических веществ;
– сохранение природного достояния республики;
– повышение доверия к органам власти в контексте принятия мер по охране здоровья и окружающей среды;
– укрепление сотрудничества и координация выполнения Стокгольмской, Базельской и Минаматской конвенций, общая цель которых – защита здоровья человека и окружающей среды от опасных химических веществ и отходов в целях устойчивого развития;
– ратификация Роттердамской и Минаматской конвенций.

Вместе с тем, стоит отметить наличие сдерживающих факторов для совершенствования регулирования химических веществ на протяжении их жизненного цикла в Республике Беларусь. На сегодняшний день это:

– несовершенство законодательных механизмов и национальной инфраструктуры для наблюдения и контроля за оборотом химических веществ,
– недостаточность кадрового потенциала, обладающего передовыми знаниями и навыками,
– отсутствие структурированной системы сбора информации и, в частности, национального реестра химических веществ,
– недостаточное развитие и применение оценки риска химических веществ на здоровье населения в принятии решений.

К рискам успешной реализации мероприятий по созданию системы рационального регулирования химических веществ в Республике Беларусь можно отнести организационно-правовые, информационные и кадровые риски. Осуществление нижеследующих мероприятий позволит снизить и ликвидировать эти риски.

Приоритетные направления деятельности

Законодательство. К настоящему времени в Республике Беларусь реализованы меры, создающие благоприятные условия для совершенствования системы регулирования химических веществ. На законодательном уровне в целом создана базовая основа в части охраны здоровья населения и окружающей среды, учтены основные аспекты управления химическими веществами, законодательные акты взаимодополняют друг друга.

Тем не менее, ряд значимых элементов управления химическими веществами таких как:

- гармонизированные с международными требования к классификации и маркировке химических веществ,
- оценка их опасности и риска для здоровья и окружающей среды,
- обеспечение безопасного использования химических веществ и информирования работающих в промышленности и сельском хозяйстве,
- закрепление ответственности производителя за обеспечение безопасности химических веществ,
- требования, предъявляемые к отдельным группам химикатов (особо опасные пестициды, химические отходы, биоциды, промышленные и бытовые химикаты, химикаты, содержащие в своем составе эндокринные разрушители, наноматериалы и т.д.),
- информационное обеспечение заинтересованных по вопросам, касающимся обращения химических веществ

в национальном законодательстве недостаточно адресованы.

Значительным пробелом в существующей системе регулирования химических веществ является отсутствие пострегистрационного мониторинга обращения опасных химических веществ, что значительно снижает эффективность государственного контроля и повышает уязвимость страны в обеспечении химической безопасности.

Отдельные аспекты обращения химических веществ регулируются отраслевыми нормативными актами, что не в полной мере соответствует значимости регулируемых вопросов, отсутствует законодательное основание для компенсаций потери здоровья в связи с воздействием опасных химических веществ на человека, не разработана методология оценки социально-экономических последствий, возникающих в результате нерационального регулирования химических веществ.

К настоящему моменту в республике:

- не ведется учет по типам и объемам используемых, транспортируемых и хранимых химических веществ (доступна некоторая информация по производству, экспорту и импорту в статистической отчетности [5]),
- не определены приоритеты в отношении запрета и ограничения потенциально опасных химических веществ,
- не полностью сформированы перечни запрещенных к обороту химических веществ,

- отсутствуют перечни ограниченных к применению веществ с указанием допустимой области применения и допустимого количественного предела в продукции.
- есть пробелы в системе сбора и обмена информацией об опасных свойствах химикатов,
- не создан Национальный реестр химических веществ и смесей и, как следствие, ограничен доступ к информации о химикатах, находящихся в обращении на территории республики.

На основе оценки текущей ситуации определены приоритетные мероприятия по созданию законодательства, соответствующего нуждам рационального регулирования химических веществ.

Ниже перечислены необходимые действия, направленные на совершенствование законодательной основы для регулирования химических веществ в учетом наилучшей международной практики:

- усовершенствовать законодательные механизмы регулирования химических веществ (разработка новых подзаконных актов и/или внесение изменений и дополнений в имеющуюся правовую базу), основанные на принципах предосторожности, «загрязнитель платит», «нет данных – нет рынка», «право знать», а также учитывающие положения международных соглашений, включая Согласованную на глобальном уровне систему классификации и маркировки химических веществ (СГС/GHS), Стокгольмскую конвенцию о стойких органических загрязнителях, СПМРХВ и ЦУР на период до 2030 года;
- разработать нормативную правовую базу для имплементации технических актов ЕАЭС (ТР ЕАЭС 041/2017 «О безопасности химической продукции») в области регулирования химических веществ в республике, включая разработку подзаконных актов по порядкам сбора и распространения информации об опасных свойствах химических веществ, государственной регистрации и нотификации химических веществ, ведения Национального реестра химических веществ и смесей;
- разработать и внедрить в практику государственного санитарного надзора Положение о пострегистрационном мониторинге обращения химических веществ и химической продукции, Положение об информационной службе поддержки производителей и импортеров химических веществ и смесевой химической продукции (система HelpDesk);
- установить законодательные требования в сфере запрета и ограничения потенциально опасных химических веществ; сформировать перечни запрещенных и ограниченных к обороту химических веществ с указанием допустимой области применения;
- создать законодательную основу для ратификации Роттердамской конвенции о процедуре предварительного обоснованного согласия в отношении отдельных опасных химических веществ и пестицидов в международной торговле и подзаконные акты, обеспечивающие устойчивое выполнение положений Конвенции на национальном уровне;

- разработать нормативно-правовую основу для мониторинга воздействия химических веществ, в том числе биомониторинга человека, и оценки рисков;
- создать законодательную основу для перехода на СГС/GHS;
- разработать требования к обращению химической продукции, содержащей наноматериалы и эндокринные разрушители;
- обеспечить на законодательном уровне сбор и обмен информацией между ответственными государственными структурами и заинтересованными организациями.

Реализация запланированных действий позволит обеспечить законодательные основы и правовые нормативные рамки для рационального регулирования химических веществ на протяжении их жизненного цикла, свести к минимуму их вредное воздействие на здоровье человека и окружающую среду, внесет вклад в достижение к 2030 году ЦУР и, в конечном итоге, повысить национальную химическую безопасность.

В разработку законодательства, по нашему мнению, должны быть вовлечены все заинтересованные стороны, включая уполномоченные органы государственного управления, промышленность и частный бизнес, общественные организации.

Руководство и координация. В Республике Беларусь в настоящее время более 20 министерств, ведомств, комитетов и объединений в структуре республиканских органов тем или иным образом вовлечены в управление обращением химических веществ. Основными министерствами, выполняющими контролирующие функции и определяющими систему мер по обеспечению безопасности химических веществ для здоровья человека и окружающей среды на всех этапах их жизненного цикла, являются Министерство здравоохранения, Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды, Министерство по чрезвычайным ситуациям, Министерство труда и социальной защиты, Государственный комитет по метрологии и стандартизации.

Функционирующие в республике комиссии и советы координируют действия в отношении отдельных групп химических веществ (пестициды, удобрения, стойкие органические загрязнители, отходы) или особых (чрезвычайных) ситуаций. Они не обеспечивают координацию в области регулирования всего спектра химикатов (включая промышленные и бытовые) на протяжении их жизненного цикла. Не предусмотрен механизм участия неправительственных общественных организаций, деятельность которых лежит в сфере охраны здоровья и окружающей среды и химических веществ.

Таким образом, в республике назрела необходимость формирования межведомственного органа, основной функцией которого должна стать координация деятельности министерств и ведомств, организаций и учреждений в обеспечении безопасного для здоровья и окружающей среды управления химическими веществами на всех этапах их жизненного цикла.

Первоочередные мероприятия по данному направлению – это действия, направленные на создание информационно-координационной платформы для участия заинтересованных сторон и секторов на всех уровнях регулирования химических веществ на протяжении жизненного цикла. Для этого необходимо:

- создать межведомственный/межсекторальный механизм межотраслевой координации между уполномоченными органами и другими заинтересованными сторонами, вовлеченными в регулирование химических веществ и отходов;
- расширить сотрудничество с национальными координационными центрами по выполнению международных соглашений, в том числе Стокгольмской, Базельской конвенций, СПМРХВ, Международных медико-санитарных правил;
- назначить Национальный орган, уполномоченный выступать от имени государства при выполнении административных функций по процедурам регистрации, нотификации химической продукции и ведению Национального реестра химических веществ и смесей;
- расширить сферу контроля за химическими веществами до полного жизненного цикла, включая производителей сырья, поставщиков, последующих пользователей и переработку отходов;
- интенсифицировать использование механизмов регионального сотрудничества, включая обмен информацией, в области незаконного международного оборота опасных, строго ограниченных и запрещенных химических веществ;
- обосновать необходимость назначения в ключевых министерствах, контактного лица по вопросам, связанным с регулированием химических веществ;
- включать вопросы рационального регулирования химических веществ на протяжении их жизненного цикла в национальные, региональные, отраслевые планы и программы развития.

Создание механизма межсекторальной координации позволит вовлечь в решение проблем химической безопасности всех заинтересованных лиц и организаций, обеспечить руководство и координацию регулирования химических веществ с участием компетентных ведомств и общественности при координирующей роли сектора здравоохранения.

Знания и информация. Сбор и обмен информацией о химических веществах является составной частью химической безопасности. Информация о химических веществах, согласно международным договоренностям, должна включать, как минимум, данные о физических и токсикологических свойствах химических веществ, об их производстве и использовании, воздействии на человека и окружающую среду, уровнях воздействия и рисках для здоровья,

стандартах, законах и правилах, а также о принимаемых мерах в чрезвычайных ситуациях.

В Республике Беларусь обмен информацией, доступ заинтересованных лиц и организаций к источникам информации закреплены законодательно. Ратификация Орхусской Конвенции диктует необходимость обеспечения доступа органов управления к экологической информации. Закон Республики Беларусь «Об информации, информатизации и защите информации» [6] устанавливает равный доступ органов государственного управления и общественности к информационным ресурсам. Статьей 74 Закона Республики Беларусь «Об охране окружающей среды» [7] определен перечень сведений, относящихся к экологической информации.

На сегодняшний день остается открытым вопрос сбора необходимой информации, увеличение ее объема для обоснования управленческих решений и обеспечения безопасности обращения химических веществ.

Действия, направленные на восполнение пробелов в знаниях, навыках, умениях для улучшения сбора данных, анализа и предоставления информации по опасным химическим веществам и рискам, необходимой для обоснования управленческих решений по регулированию химических веществ:

- разработать национальную систему сбора информации об опасных химических веществах, соответствующую требованиям [4];
- собрать сведения/провести инвентаризацию производимых, импортируемых, используемых и хранимых в стране химических веществах (с информацией об объемах, поставщиках, производителях и пользователях);
- подготовить информационные базы данных, содержащие сведения об опасных свойствах химических веществ, классификации и маркировке, позволяющие использовать эти данные для оценки риска здоровью населения и окружающей среде;
- предоставить надлежащий доступ к информационным базам данных всем заинтересованным, включая общественность;
- создать базу данных с информацией об экологически чистых и безопасных технологиях, альтернативных химических веществах и предоставить доступ всем заинтересованным;
- для восполнения пробелов в научных знаниях разработать образовательные модули по наилучшей международной практике регулирования химических веществ в рамках СПМРХВ, в том числе химическим веществам, нарушающим работу эндокринной системы, свинцу в красках, регулированию наноматериалов, гендерным аспектам;
- подготовить предложения по отчетности об отравлениях, совершенствованию классификации отравлений по отдельным химическим веществам для оценки риска, идентификации причин отравлений;
- разработать учебные модули по профилактике отравлений химическими веществами для частного сектора, промышленности и сельского хозяйства;
- повысить качество системы экологического управления и формирования экологического самосознания граждан;

- разработать критерии определения приоритетов в отношении запрета и ограничения опасных химических веществ;
- сформировать перечни запрещенных и ограниченных к обороту веществ с указанием допустимой области применения и допустимого количественного предела опасных химикатов в смесевой химической продукции;
- создать и обеспечить устойчивое функционирование единой информационной базы данных мониторинговых исследований содержания веществ в различных объектах среды обитания, товарах потребления, продуктах питания;
- создать национальный регистр потенциально опасных химических веществ и обеспечить обмен информацией с международными регистрами;
- усовершенствовать систему идентификации, оценки и отчетности по заболеваниям, обусловленным воздействием химических веществ.

Институциональный потенциал. В Республике Беларусь органы государственного надзора, обеспечивающие управление обращением химических веществ имеют достаточно разветвленную и развитую структуру. Поэтому совершенствование системы химической безопасности должно обеспечиваться не экстенсивным, а интенсивным путем, т.е. мобилизацией и повышением потенциала имеющихся ресурсов.

В частности, для укрепления кадрового потенциала, подготовки высококвалифицированных специалистов, повышения осведомленности о проблемах рационального управления химикатами необходима специальная профессиональная подготовка экспертов на различных уровнях управления (лица, принимающие решения, специалисты лабораторных служб, государственные чиновники, промышленность и т.д.) и по разным сферам деятельности: охрана здоровья, в том числе здоровья работающих, охрана окружающей среды, предотвращение незаконного оборота химических веществ, сбор и предоставление информации, чистое производство, применение альтернатив опасным веществам и т.д.

Требует решения ряд проблем и в технической инфраструктуре, оказывающих влияние на эффективность осуществления государственной политики в области управления химическими веществами: существует необходимость в обновлении и совершенствовании парка оборудования, особенно региональных лабораторных подразделений; требует укрепления и совершенствования нормативно-методическая база проведения аналитических исследований химикатов в различных объектах, в том числе путем адаптации и внедрения международных стандартов ОЭСР; необходимы внедрение в повседневную практику систем качества проводимых работ в соответствии с требованиями СТБ ИСО/МЭК 17025, 9001 [8, 9] стандартизация подходов к анализу и оценке полученных результатов, проведение контроля и мониторинга химических веществ; исключение дублирования в работе, повышение уровня взаимодействия и координации деятельности лабораторных служб различной ведомственной подчиненности.

Решить эти проблемы позволит проведение следующих мероприятий:

В области нормативно-методической базы и технической инфраструктуры:

- проводить постоянное обновление и совершенствование парка оборудования, особенно, региональных лабораторных подразделений;
- укреплять и совершенствовать нормативно-методическую базу проведения аналитических исследований в различных средах, в том числе посредством адаптации и внедрения международных стандартов ОЭСР в сфере химических веществ, внедрение в повседневную практику систем качества проводимых работ в соответствии с требованиями [8, 9];
- стандартизовать подходы к анализу и оценке полученных результатов, проведению контроля и мониторинга химических веществ с целью исключения дублирования в работе;
- создать условия для взаимодействия и координации деятельности лабораторных служб различной ведомственной подчиненности;
- обеспечить техническое оснащение лабораторий и подготовку кадрового потенциала для проведения исследований, в том числе в соответствии с требованиями GLP по выявлению опасных свойств химических веществ в рамках требований [4];
- создать национальную систему надлежащей лабораторной практики, адаптировать методическую базу ОЭСР по методам испытаний и внедрить в практику отечественной токсикологии, присоединиться к системе по автоматическому признанию результатов неклинических испытаний (MAD) для обеспечения взаимного признания результатов исследований между странами-членами ЕАЭС;
- совершенствовать методологию и процедуры оценки риска для здоровья населения, включая оценку воздействия на население, проживающего на загрязненных территориях;
- разработать методическую базу для идентификации, количественного и качественного контроля химикатов, внесенных в Национальный реестр;
- разработать стандартные операционные процедуры для оценки воздействия приоритетных химических веществ, включая проведение биомониторинга;
- внедрить в отечественную практику методологию оценки бремени экологически обусловленных болезней.

В области подготовки кадров и образования:

- разработать систему обучающих модульных программ для подготовки специалистов государственного санитарного надзора и экологической безопасности для проведения пострегистрационного мониторинга за обращением химических веществ и смесевой химической продукции;
- укрепить кадровый и технический потенциал таможенных служб по контролю за экспортом (импортом) опасных химических веществ на государственной границе Республики Беларусь.
- разработать специализированные программы последипломного обучения (с аспектами практического применения) по вопросам оценки рисков, в том числе оценки экспозиции с применением современных средств прогнозирования и моделирования.

- повысить потенциал для тестирования химической продукции, содержащей наноматериалы, эндокринные разрушители;
- повысить технический и кадровый потенциал для создания национальной системы биомониторинга человека;
- подготовить специалистов в области химической безопасности с введением специального курса по вопросам управления обращением химических веществ в рамках высшей школы и последипломного обучения;
- разработать и внедрить обучающий курс для подготовки специалистов промышленности и частного бизнеса по вопросам регулирования химических веществ, включая вопросы классификации и маркировки;
- разработать и провести обучающие циклы для сотрудников здравоохранения по безопасному выводу из обращения ртутьсодержащих приборов с целью содействия ратификации Минаматской конвенции;
- повысить осведомленность, разработать и провести обучающие циклы по приоритетным вопросам общественного здравоохранения, связанным с химическими веществами на протяжении их жизненного цикла (особо опасные пестициды, свинец, ртуть, химические вещества, вызывающие повышенную озабоченность).

Охрана здоровья населения и снижение риска

Переход к «зеленой» и циркулярной экономике является одной из приоритетных задач развития промышленного комплекса в республике. Совершенствование системы управления химическими веществами сможет во многом способствовать этому переходу. Так, внедрение чистых технологий базируется на замене опасных химических веществ на безопасные или менее опасные. Циркулярная экономика предусматривает экономию ресурсов за счет их более рационального использования и рециркуляции отходов. Однако, токсичные отходы и отходы, содержащие опасные вещества, не должны поступать в оборотный цикл повторно, увеличивая тем самым риски для здоровья человека и окружающей среды. Для перехода на циркулярную и зеленую экономику требуется законодательная поддержка инициатив промышленности и создание других необходимых условий для перехода на прогрессивные технологии.

Ниже перечислены действия, направленные на совершенствование управления рисками воздействия химических веществ на здоровье населения:

- разработать и внедрить стратегии и программы укрепления и охраны здоровья на всех этапах жизненного цикла опасных химических веществ с приоритетом защиты уязвимых групп населения;
- разработать руководящие принципы оценки риска здоровью населения, создаваемого территориями, загрязненными опасными химическими веществами, и проведения мероприятий по очистке;
- разработать и формализовать механизмы для определения приоритетности химических веществ с целью планирования действий по их замещению и снижению рисков;

- повышать доступ к новым технологиям и наилучшим практикам, в том числе в рамках международных соглашений;
- создать условия, в том числе экономические, для ускорения перехода на безопасные альтернативные химические вещества и процессы;
- обязательное проводить оценку воздействия на здоровье с учетом жизненного цикла на стадии принятия решений о новых производствах, технологиях, продукции;
- вывести из обращения интерьерные свинецсодержащие краски;
- разработать и внедрить в практику руководства по профилактике отравления свинцом, в том числе с учетом специфики предприятий по переработке и утилизации свинцовых аккумуляторных батарей;
- разработать требования к обращению/ограничению химической продукции, содержащей наноматериалы и эндокринные разрушители в соответствии с международными рекомендациями;
- проводить анализ использования опасных химикатов в сельскохозяйственном производстве и промышленности, включая особо опасные пестицидные составы, подготавливать и публиковать перечни безопасных альтернатив;
- разработать методы и модели социально-экономический оценки выгод и потерь при переходе на новые технологии, процессы, производства и от замены опасных веществ;
- повысить ответственность производителей за предоставление пользователям и потребителям информации об опасных свойствах производимой ими продукции, совершенствовать требования к маркировке;
- разработать знаки качества для поддержки производства «чистой» продукции;
- ужесточить требования к сокращению выбросов и сбросов для содействия внедрению малоотходных и безотходных процессов и производств;
- создать систему мониторинга качества внутренней среды помещений, анализа строительных и отделочных материалов с целью замены на безопасные альтернативы, в том числе при разработке программы «умный дом».

В настоящий раздел включены меры, касающиеся перехода на более безопасные технологии и предотвращения риска воздействия опасных химических веществ, еще на стадии принятия решения об их производстве или использовании в промышленности и сельском хозяйстве.

Таким образом, конечной целью всех мер, включенных в Дорожную карту, является впоследствии снижение риска для здоровья населения и окружающей среды [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Республика Беларусь рассматривает настоящую Дорожную карту в качестве важного шага к совершенствованию системы регулирования

химических веществ, как одного из значимых элементов защиты здоровья населения, его уязвимых групп и окружающей среды от потенциального негативного воздействия опасных химических веществ и, в конечном итоге, достижению ЦУР.

Реализация мероприятий Дорожной карты позволит снизить негативное воздействие опасных химических веществ на здоровье населения и окружающую среду, приведет к укреплению синергизма в выполнении требований Стокгольмской, Базельской, Роттердамской и Минаматской конвенций, создаст условия для развития химической и других отраслей народного хозяйства и, в конечном итоге, внесет значительный вклад в достижение ЦУР страны на период до 2030 года.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства окружающей среды Германии (UBA) и Всемирной Организации здравоохранения (ВОЗ), проект No. WHO/2020/1010627.

ACKNOWLEDGEMENT
The work was supported by the grant of German Federal Environmental Agency (UBA) and World Health organization (WHO), project No. WHO/2020/1010627.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:
The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Национальная стратегия социально-экономического развития Республики Беларусь на период до 2030 года (НСУР-2030) https://www.economy.gov.by/uploads/files/NSUR2030/Natsionalnaja-strategija-ustojchivogo-sotsialno-ekonomicheskogo-razvitija-Respubliki-Belarus-na-period-do-2030-goda.pdf. (дата обращения 12.06.2021).
2. Дорожная карта по химическим веществам: Практическое пособие [Chemicals road map: workbook.] Женева: Всемирная организация здравоохранения; 2017. https://www.who.int/ipcs/saicm/ChemicalsRoadMapbrochure_ru.pdf?ua=1 (дата обращения 14.06.2021).
3. Цели в области устойчивого развития https://www.un.org/sustainabledevelopment/ru/about/development-agenda/ (дата обращения 15.06.2021).
4. Промышленность Республики Беларусь: статистический буклет. Минск: Национальный статистический комитет Республики Беларусь, 2020. https://www.belstat.gov.by/upload/iblock/aeb/aeb02f77163a 4af4b9cfe2dd576b29d.pdf (дата обращения 12.06.2021).
5. Технический регламент ЕАЭС 041/2017 «О безопасности химической продукции» https://docs.eaeunion.org/docs/ru-ru/01413938/cncd_18052017_19 (дата обращения 15.06.2021).

6. Закон Республики Беларусь «Об информации, информатизации и защите информации» от 11 мая 2016 г. № 362-З. https://pravo.by/document/?guid=3871&p0=H10800455 (дата обращения 14.06.2021).
7. Закон Республики Беларусь «Об охране окружающей среды» (26 ноября 1992 г. № 1982-XII) https://pravo.by/document/?guid=3871&p0=v19201982 (дата обращения 15.06.2021).
8. СТБ ИСО/МЭК 17025 https://docs.cntd.ru/document/1200166732 (дата обращения 15.06.2021).
9. СТБ ИСО/МЭК 9001 https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293729/4293729771.pdf (дата обращения 15.06.2021).
10. Дорожная карта для создания системы рационального регулирования химических веществ в Республике Беларусь http://rspch.by/Docs/SMC_rus.pdf (дата обращения 15.06.2021).

References:

1. National Strategy for Sustainable Socio-Economic Development until 2030, approved a National Coordinator for the Sustainable Development Goals (2 May 2017) № 10 https://www.economy.gov.by/uploads/files/NSUR2030/Natsionalnaja-strategija-ustojchivogo-sotsialno-ekonomicheskogo-razvitija-Respubliki-Belarus-na-period-do-2030-goda.pdf. (accessed 12.06.2021). (in Russ.)
2. Road Map to enhance health sector engagement in the Strategic Approach to international chemicals management towards the 2020 goal and beyond. [Chemicals road map: workbook.] Geneva: WHO; 2017. https://www.who.int/ipcs/saicm/ChemicalsRoadMapbrochure_ru.pdf?ua=1 (accessed 14.06.2021). (in Russ.)
3. The Sustainable Development Goals. https://www.un.org/sustainabledevelopment/
4. Industry of the Republic of Belarus: statistical booklet. Minsk: National statistical Committee of the Republic of Belarus, 2020. https://www.belstat.gov.by/upload/iblock/aeb/aeb02f77163a24af4b9cfe2dd576b29d.pdf (accessed 12.06.2021). (in Russ.).
5. EAEU Technical Regulations 041/2017 “On the Safety of Chemical Products”. https://docs.eaeunion.org/docs/ru-ru/01413938/cncd_18052017_19 (accessed 15.06.2021). (in Russ.)
6. Law of the Republic of Belarus “On Information, Informatization and Information Protection” on 11, 2016 No. 362-3. https://pravo.by/document/?guid=3871&p0=H10800455 (accessed 14.06.2021). (in Russ.).
7. Law of the Republic of Belarus “On Environmental Protection” on (26.11.1992 г. № 1982-XII) https://pravo.by/document/?guid=3871&p0=v19201982 (accessed 15.06.2021). (in Russ.)
8. ISO/IEC 17025 «General requirements for the competence of testing and calibration laboratories» (СТБ ИСО/МЭК 17025 https://docs.cntd.ru/document/1200166732 (accessed 15.06.2021). (in Russ.)
9. ISO/IEC 9001 https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293729/4293729771.pdf (accessed 15.06.2021).
10. Road map towards sound management of chemicals in Belarus http://rspch.by/Docs/ROAD_MAP_v18.pdf (accessed 15.06.2021).

Общие вопросы по обеспечению химической безопасности

УДК 669.76:543.42:006.354; 549.333 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20017

Инвентаризация источников поступления ртути в окружающую среду в Азербайджане

И. И. Мустафаев[1], Л. Ю Джаббарова[1]✉, З. О. Набизаде[1]

[1]Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана, г. Баку, Азербайджанская республика,
e-mail: clala@mail.ru

Поступила в редакцию: 29.05.2021 г.; после доработки: 25.11.2021 г.; принята в печать: 30.11.2021 г.

Аннотация – Ртуть это один из самых токсичных металлов, широко используемый в промышленности и повседневной жизни. Это тяжелый жидкий металл, пары и некоторые соединения которого чрезвычайно опасные вещества, загрязняющие атмосферу, воду, пищу. Источники выбросов ртути: добыча и выплавка ртутьсодержащих руд из сульфидных руд, извлечение цветных металлов, золота из руды, отбеливание целлюлозы, производство хлора, каустика, винилхлорида, электрооборудование, измерительные приборы, ртутьсодержащие препараты, производство цемента, использование ртутьсодержащих пестицидов, сжигание угля и мазута. Значительные количества ртути также выбрасываются в окружающую среду при сжигании отходов. Представлены результаты инвентаризации источников поступления ртути в Азербайджане. Одним из обязательств в соответствии с требованиями Минаматской конвенции является создание кадастра выбросов ртути в окружающую среду «Ртуть», подготовленный Программой ООН по окружающей среде (UNEP Chemicals – Waste). Для создания кадастра были проанализированы все основные области национальной промышленности Азербайджана, в которых вероятно присутствие ртути, проведены количественные оценки, а в некоторых случаях выявлены их тенденции. Приводится оценка общего воздействия ртути на здоровье человека.

Ключевые слова: ртуть, ртутные соединения, ртутные термометры, ртутные красители, ртутьсодержащее оборудование красители, манометры, амальгама

General information on chemical safety

УДК 669.76:543.42:006.354; 549.333 DOI: 10.25514/CHS.2021.2.20017

Inventory of mercury emission sources in Azerbaijan

Islam I. Mustafaev[1], Lala Y. Jabbarova[1]✉, and Zargalam O. Nabizade[1]

[1]Institute of Radiation Problems of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Republic of Azerbaijan, e-mail: clala@mail.ru

Received: August 03, 2021; Revised: October 28, 2021; Accepted: November 12, 2021

Abstract – Mercury is one of the most toxic metals and is widely used in the environment. It is a heavy liquid metal, which contains extremely dangerous substances that pollute the atmosphere, water, food. Sources of mercury emissions – mining and smelting of mercury-containing ores from sulphide ores, extraction of non-ferrous metals, gold from ore, bleaching of cellulose, chlorine, caustic, vinyl chloride, electrical equipment (lamps, various power sources), measuring and control devices (thermometer, monometer), mercury-containing preparations, cement production , use of mercury-containing pesticides, combustion of coal and fuel oil. Significant amounts of mercury are also released into the environment during waste incineration. The results of the inventory of mercury emissions in Azerbaijan are presented. There were analyzed all the main areas of national industry of Azerbaijan, in which the presence of mercury, conducted quantitative assessments, and in some cases revealed their trends. One of the obligations in accordance with the requirements of the Minamata Convention is the creation of an inventory of emissions into the environment "Mercury" prepared by the United Nations Environment Program (UNEP Chemicals – Waste). To create a cadastre, all the main trends in the national industry of Azerbaijan were analyzed. The overall health impact of mercury is assessed.

Keywords: mercury, mercury compounds, mercury thermometers, mercury-containing equipment, dyes, manometers, amalgam.

ВВЕДЕНИЕ

Азербайджан не подписал Минаматскую конвенцию о ртути, но внимательно изучает ее для рассмотрения вопроса о ратификации. Как потенциальный следующий шаг в подготовке страны к выполнению будущих обязательств по Минаматской конвенции и принятие своевременных мер по сокращению выбросов ртути и защите населения и окружающей среды, Азербайджан признал необходимость подготовки инвентаризации выбросов ртути в стране. Национальная инвентаризация выбросов ртути в различных секторах была проведена при участии всех соответствующих национальных заинтересованных сторон и участвующих организаций. Результаты этой предварительной инвентаризации представлены в данной работе, а впоследствии ожидается, что Азербайджан будет информировать о разработке и принятии Национального Плана действий (НПД) по ртути. Значительные количества ртути выбрасываются в окружающую среду при сжигании отходов. Для оценки риска от загрязнения ртути необходимо провести инвентаризацию источников ртути и его химического состояния, место нахождения и т.п. В данной статье проведена инвентаризация источников ртути в различных отраслях экономики Азербайджана. Инвентаризация ртути была подготовлена в соответствии с правилами указанного ниже метода. [1]. В основе этого принципа лежит разница между массой ртути, поступающей в процесс в той или иной области, количеством, охватывающим весь его жизненный цикл, и количеством ртути, полученной на выходе. Фактически ртуть, полученная на выходе, характеризует количество ртути, выбрасываемой в воздух, почву, воду и другие компоненты. Чтобы визуализировать стадии этого процесса и оценить возможные эффекты на каждой стадии, принимаются во внимание пути, которыми ртуть попадает в пищевую цепь человека из неорганического состояния, а также распределение ртути в окружающей среде и ее попадание в

пищевую цепь человека через растительные и животные организмы в форме органических соединений (например, метил ртути).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методология

Инвентаризация выбросов ртути в окружающую среду проводилась с использованием метода под названием **«Методология определения и количественной оценки поступлений ртути в окружающую среду»** разработанного Программой по окружающей среде Организации Объединенных Наций «ЮНЕП - химические вещества» (UN Environment Chemicals) [1].

В методологии используется принцип масс-баланса: **суммарный вход = суммарному выходу.** Базовое уравнение количественной оценки имеет вид:

пути поступления ртути = показатель экономической активности • фактор входа ртути • фактор распределения ртути на выходе

Инвентаризация проводилась в 4 этапа:

1. Использование грубой матрицы отбора для определения основных источников ртути в стране.
2. Включение подкатегорий в основные категории для определения отдельных видов деятельности, которые являются потенциальными источниками распространения ртути.
3. Проведение количественной инвентаризации.
4. Сбор стандартизированных данных инвентаризации ртути на этапах: 1–3. Этот этап учитывает все доступные источники ртути и уточняет полноту, прозрачность, а также недостатки данных.

При рассмотрении образования ртути система учитывала скорость образования в единицах тонна/год или кг/год. Если ртуть образуется в продукте, то количество ртути в продукте рассчитывается в г/т, или г/кг, или в аналогичных концентрациях, а количество ртути в единицах продукта в год рассчитывается в кг/год.

В разделах приведены оценки выбросов ртути в различные компоненты окружающей среды по видам источников ртути по правилам цитируемой методики

Источники ртути

– Производство топлива и потребление энергии
– Производство металла
– Производство цемента;
– Ртутные термометры;
– Ртутьсодержащие электрические и электронные переключатели, контакты и реле;
– Ртутьсодержащие источники света;
– Батареи ртутные, манометры и приборы;
– Химикаты и оборудование в лабораториях;
– Использование ртути в религиозных обрядах и народной медицине;
– Сжигание бытовых отходов;

– Сжигание опасных отходов;
– Сжигание медицинских отходов;
– Сжигание осадка сточных вод;
– Смешивание/утилизация отработанных почв и очистка сточных вод;
– Незаконное захоронение отходов;
– Система очистки сточных вод;
– Крематории и кладбища.

Более подробно основные источники поступления ртути в Азербайджане, для которых выполнялась инвентаризация, рассмотрены ниже.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Добыча топлива и потребление энергии

Управление энергетической информации США опубликовало отчет о водных и наземных запасах нефти в бассейне Каспийского моря [2]. Управление энергетической информации США в своем отчете оценило общие запасы нефти в водном секторе Каспийского бассейна в 19,6 миллиарда кубометров баррелей, а в земельном секторе – 28,6 млрд. оценивается в объеме барреля. Согласно документу, запасы нефти Азербайджана в водном секторе Каспийского бассейна составляют 6,8 миллиарда кубометров. При этом общие запасы нефти пяти прибрежных стран в водном и сухопутном секторе Каспийского моря составили 48,2 миллиарда долларов. В конце документа отмечается, что общая суточная добыча нефти всех прибрежных стран составляет 945 тысяч баррелей, из которых 890 тысяч баррелей (94%) приходится на Азербайджан.

Динамика добычи нефти Государственной нефтяной компанией Азербайджанской Республики (ГНКАР) и Азербайджанской Международной Операционной Компанией (АМОК) с 1995 по 2013 гг. представлена на рисунке 1 [3].

Из рисунка 1 видно, что добыча нефти достигла максимума в 2010–2012 годах, а затем начала падать. Однако добыча нефти Государственной нефтяной компанией Азербайджанской Республики остается практически стабильной.

На рисунке 2 представлены динамика и прогноз добычи нефти в Азербайджане в 1998–2025 гг. [3].

Рассчитанное количество ртути, ежегодно выбрасываемой в окружающую среду от топливно-энергетического комплекса, составило 3059 кг ртути, из которых 557,7 кг/год выбрасывается в воздух, 608 кг/год – в воду, 870 кг/год ртути выбрасывается в виде побочных продуктов сгорания и переработки, а также 1024 кг/год ртути направляется в частный сектор переработки.

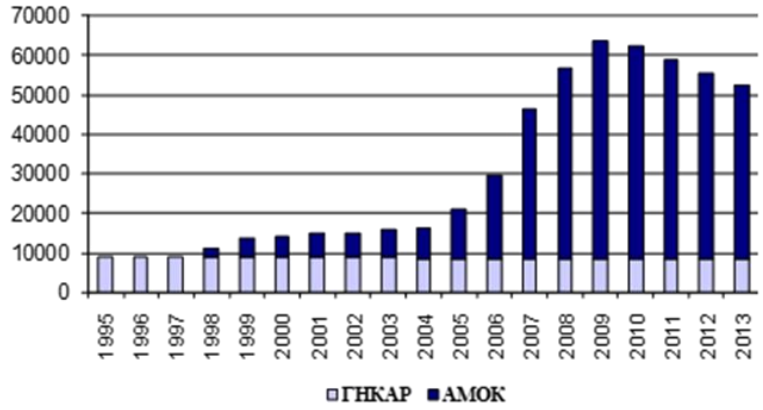


Рис. 1. Миллионы тонн нефти, ежегодно добываемые Государственной нефтяной компанией Азербайджанской Республики (ГНКАР) и Азербайджанской Международной Операционной Компанией (АМОК) с 1995 по 2013 гг.

Fig. 1. Millions of tons of oil, which produced annually by State Oil Company of the Republic of Azerbaijan (SOCAR) and Azerbaijan International Operating Company (AIOC) from 1995 to 2013.

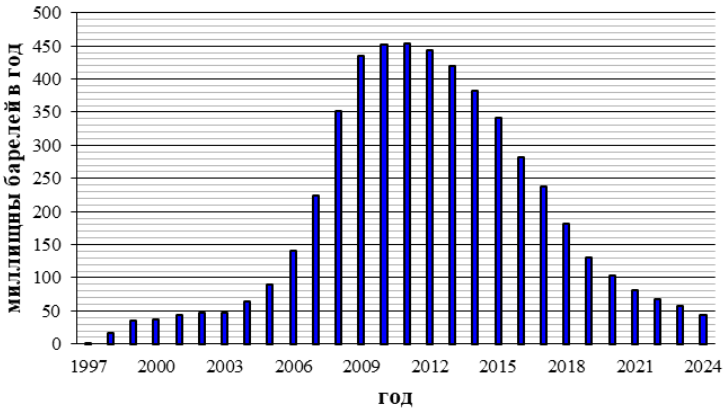


Рис. 2. Прогноз добычи нефти в Азербайджане до 2024 года.

Fig. 2. Forecast of oil production in Azerbaijan until 2024.

Производство металла

На нынешнем этапе производства цветных металлов в Азербайджане применяется технология отделения золота с использованием цианидов щелочных металлов. Население, проживающее в этих районах, исторически может добывать золото по традиции кустарного производства, применяя ртутную амальгаму. Особенно это может использоваться в бассейне Курекчай для отделения россыпи в золотой воде. Целесообразно провести дальнейшие исследования в этой области. Согласно статистике 2016 года, в программе расчета использовались такие цифры по производству металлов как:

– 2 тонны/год для золота,
– 93 тонны/год для меди,
– 100000 тонн/год для извлечения алюминия из бокситов
– 20000 тонн/год для производства первичного железа.

Общее количество ртути, выделившейся в этих процессах, составило 54 кг. Из них 9,6 кг ежегодно сбрасывается в воздух, 5 кг в воду, 36 кг в почву.

Таким образом, выбросы ртути в окружающую среду при производстве золота и других цветных металлов могут происходить из двух источников:

1. Применение кустарного метода в производственном процессе, т.е. выброс ртути в атмосферу при нагревании ртутной амальгамы для получения золота.
2. Выделение и распределение ртути в горных породах при переработке.

Производство цемента

Годовое потребление цемента в Азербайджане составляет 3,5 – 4 миллиона тонн. Однако до последних лет его производилось в Азербайджане только около 50%, остальное импортировалось, особенно из Ирана. Старый цементный завод в Гарадаге был приватизирован шведской компанией Holcim и его годовая производственная мощность достигла 1,7 млн тонн. Кроме того, введен в эксплуатацию Газахский цементный завод производственной мощностью 2 млн тонн в год. Цементный завод Norm с годовой производственной мощностью 2 миллиона тонн построен по современным технологиям и вошел в производственный цикл. Заводы, производящие 300 тысяч тонн цемента в год в Нахичевани и 1 миллион тонн в городе Агстафе, также начали снабжать строительный сектор страны цементом. Если учесть, что новые заводы еще не вышли на полную производственную мощность, то их полная производственная мощность в 2016 году составила всего 2,7 млн тонн. Процесс получения цемента требует обработки многих минеральных природных материалов при высоких температурах. В этих процессах обработки ртуть, содержащаяся в минеральном сырье, выбрасывается в окружающую среду. Расчеты показывают, что при этом производстве ежегодно выделяется 316 кг ртути. Из них 188,3 кг выбрасывается в воздух, а в виде побочных продуктов и примесей – 128,2 кг.

Сжигание твердых отходов

Ртутные отходы составляют 2% опасных отходов. Таким образом, количество отходов, образующихся у 10-миллионного населения, составляет около 2,5 млн т. Эти цифры были использованы для расчета выбросов ртути в окружающую среду. Было отмечено, что в окружающую среду при сжигании выбрасывается ежегодно:

– твердых отходов (мусорный полигон) – 450 кг,
– медицинских отходов – 2 кг,
– при открытом сжигании – 500 кг,
– на контролируемых полигонах – 162 кг,
– на неконтролируемых полигонах – 1300 кг.

Следует отметить, что 6 кг ртути, выбрасываемой в окружающую среду при переработке 5000 тонн отходов производства железа, также являются отходами этого сектора, в общей сложности 2414 кг ртути ежегодно выбрасывается в окружающую среду из сектора твердых отходов, из которых 857,8 кг выбрасывается в воздух, 130 кг – в воду и 1040 кг – в почву.

Переработка сточных вод

Образование сточных вод и количество в них ртути также рассчитывали по стандартным методикам. Ежегодный объем сточных вод в Азербайджане составляет 5300 миллионов кубических метров. Расчеты показывают, что этими стоками ежегодно сбрасывается 2650 кг ртути, из которых 1325 кг сбрасывается с водой, 742 кг сбрасывается в почву, 331 кг остается в виде общих отходов и 252 кг поступает в сектор переработки.

Производство ртутьсодержащей продукции

Такие продукты и оборудование включают ртутные термометры, используемые для различных целей, манометры для измерения кровяного давления, люминесцентные лампы, батареи, полиуретановый материал, произведенный на основе ртутного катализатора, ртутные красители, косметические средства для кожи и мыло. Данные Государственного комитета статистики, Государственного таможенного комитета и отраслевых министерств были использованы для определения точного количества этих продуктов. Однако во многих случаях данные ConEC и SCC не указывают, содержит ли продукт ртуть, поскольку это не установлено действующим законодательством. Как только Минаматская конвенция будет ратифицирована или принята, вполне вероятно, что к этим вопросам будут относиться серьезно, и можно будет определить точное количество таких продуктов. Для первоначальных оценок количество ртутного и безртутного оборудования было принято равным 50:50%. Следующие приближения были использованы для максимально точного определения количества этих продуктов. Информация о видах и количестве ртутных продуктов была получена от Минздрава, SOCAR и других организаций. Если невозможно получить информацию о продукте, приблизительные цены рассчитываются путем приближения к мировым стандартным нормам (количество термометров, ламп, батареек и других продуктов на 1000 человек) с учетом уровня развития экономики страны.Одним из основных применений ртутных продуктов в Азербайджане является ее использование в термометрах. Ртуть используется потому, что это единственный металл, который находится в жидком состоянии при комнатной температуре, и при ее термическом расширении, можно точно измерить температуру, поместив ртуть в градуированный стеклянный контейнер.

Ртутные термометры в Азербайджане не производятся, все термометры импортные. В секторе здравоохранения, в примере указания количества используемых ртутных термометров, мы применили указанное выше приближение следующим образом. Исследователи из США [4] обнаружили, что в год на каждой больничной койке ломается 2 – 3 ртутных термометра. Если учесть, что примерное количество коек в больницах и поликлиниках в сфере здравоохранения в Азербайджане составляет 45,8 тысячи, количество сломанных термометров – 114,5 тысячи. Если учесть, что в Азербайджане каждый десятый, то есть каждая вторая семья, имеет градусник и 20% их сломано в течение года, то количество сломанных термометров в семьях составляет 181081 штук (9054000•0,1•0,2 = 181081).

Количество устаревших медицинских термометров составляет около 295581 штук. Учитывая, что ртутные термометры также используются в лабораториях, количество этих термометров можно принять равным 300600, с небольшими отклонениями. Расчет основан на этой цифре. Было получено, что 316 кг ртути ежегодно выбрасывается в окружающую среду из всех типов ртутных термометров. Из этого количества 63,3 кг выбрасывается в воздух, 94,9 кг в воду, 63,3 кг в почву и 94,9 кг отделяется в общие отходы .

Реле и выключатели часто используются для включения и выключения схемы управления, обеспечивая большую токовую нагрузку относительно небольшим током. К ним относятся: ртутные плунжерные реле, ртутные геркон (сокращение от «герметичный контакт») и ртутные контактные реле. Реле используются в телекоммуникациях, монтажных щитах, коммерческих / промышленных электрических духовках (электрических обогревателях) и другом кухонном оборудовании. В связи с неравномерным распределением ртутных выключателей и реле в Азербайджане для расчета по используемой методологии было взято 0,14 г ртути на человека. По этому методу количество ртути, ежегодно попадающей в окружающую среду, было рассчитано в 1373 кг. Из этого количества 412 кг было выброшено в воздух, 549 кг в почву и 412 кг было отделено на обычные отходы.

Ртутьсодержащие источники света. Наиболее типичные источники света, используемые для ртути, известны как ртутные лампы, которые до сих пор используются в некоторых странах для уличного освещения. В таких источниках света для испарения ртути и освещения используется электрически разряженный газ. К другим часто используемым источникам света относятся люминесцентные лампы. Эти лампы используют электрический разряд для возбуждения атомов ртути, вызывая испускание ультрафиолетового света, который образует «флуоресцентный» белый свет.

Завод по производству источников света (ламп) в Азербайджане приостановлен, а все виды ламп импортируются. Количество такой продукции было взято из перечня ввозимых товаров [5] и произведены расчеты путем принятия числа 3500000. Результаты расчетов представлены ниже.

Количество ртути, ежегодно поступающее в окружающую среду из этого сектора, составило 56 кг, из которых 16,9 кг было выброшено в воздух, 16,9 кг – в почву и 22,5 кг было отделено на обычные отходы.

Ртутьсодержащие батареи. Существует множество батарей с некоторыми функциональными элементами, изготовленными из ртути, в том числе щелочные батареи из цинково-воздушного оксида серебра и оксида магния. Их часто используют в часах, игрушках, слуховых аппаратах и других небольших электрических устройствах. Создание небольших электронных устройств возможно из-за небольшого размера батареек в форме кнопок. Ниже приводится краткое описание типов аккумуляторов, используемых в коммерческом секторе: *Цинк – миниатюрные воздушные батарейки* в основном используются в слуховых аппаратах из-за непрерывности их питания. Эти типы батарей берут кислород из воздуха для электрохимической энергии.

Отверстие в батарейке позволяет воздуху поступать снаружи. Они также используются для часов и небольших устройств в речевом процессоре уха.
Серебряные батарейки используются в различных устройствах, слуховых аппаратах, часах и фотоаппаратах. В батареях этого типа катодом является оксид серебра, а анодом - цинк в виде порошка. Гидроксид натрия и гидроксид калия обычно входят в состав щелочных электролитов. Из-за дороговизны серебра оно используется только в небольших батареях.
Щелочные батарейки используются в игрушках, калькуляторах, пультах дистанционного управления и кнопках камеры. Катодом этих батарей является диоксид марганца, а анодом - металлический цинк в виде порошка. При коррозии цинка во всех таких батареях образуется газ. Цинковый электрод подвергается коррозии сразу после использования батареи. Эта коррозия в конечном итоге приводит к электролизу и образованию газообразного водорода. Газообразный водород ограничивает использование батарей. Ртуть предотвращает эту коррозию, поэтому ее добавляют в систему. Ртуть используется для изоляции батареи или анода.
Оксидно-ртутные батареи также изготавливаются из электродной ртути. Ртутные батареи используются в слуховых аппаратах, часах, калькуляторах, электронных камерах и личных электронных устройствах, для которых требуются небольшие батарейки.

В Азербайджане нет производства аккумуляторов. Все типы аккумуляторов импортные. Основываясь на данных об импорте за 2016 год, предполагалось, что половина батарей, содержит ртуть, то есть 200 тонн батареек. Эта цифра была включена в расчеты в качестве предварительных данных. Общий объем ежегодных выбросов ртути от ртутных батарей в окружающую среду составил 53 кг, из которых 13,4 кг было выброшено в воздух, 13,4 кг в почву и 26,7 в общие отходы.

Ртутьсодержащие краски. Известно, что фенилацетат ртути (FCA) и другие комплексы ртути входят в состав добавок к красителям. Эти добавки используются для предотвращения бактериального брожения (биоцидов) в банках с целью увеличения срока хранения, а также для предотвращения попадания грибов (фунгицидов) во влажные места. Неорганические комплексы ртути с низкой растворимостью используются в покрытиях оборудования, используемого в море, для защиты бактерий от морских микроорганизмов.

В Азербайджане производится более 20 марок красок, а также поступают краски из Турции, России, Ирана, Германии и других стран. Примеры этих брендов: Собсан, ФАБ, Вавилон, Бест, Милбер, Полисан, Экол, Палитра, Бетек, Ярко и другие. Годовой расход ртутьсодержащих красок составляет около 50 тонн. Эта цифра включена в расчеты, и результат составляет 130 кг/год для выбросов ртути. Из этого количества 119,6 кг/год выбрасывается в воздух, 6,5 кг/год сбрасывается в воду и 3,9 кг/год уходит в сектор переработки отходов.

Косметика, содержащая ртуть. Хотя использование ртути в современной косметологической промышленности резко сократилось, при производстве некоторых продуктов все еще используется малое количество ртутных консервантов. Эти консерванты важны для нейтрализации некоторых

опасных бактерий в декоративных продуктах, таких как тушь и сурьма, которые в основном используются для глаз и области вокруг глаз. Эти бактерии могут серьезно повредить глаза и даже вызвать слепоту. Содержание ртути в таких продуктах составляет 0,0065%. Ртуть также используется в производстве кремов для отбеливания, осветления кожи и удаления пятен. Согласно исследованию кремов, импортируемых из 32 стран мира (2014 г.), проведенному Американским институтом дерматологии, 33 из 549 кремов, другими словами, 6% имели содержание ртути более 1000 ppm. Ртуть – распространенный ингредиент, который содержится в отбеливающем, осветляющем мыле и кремах для кожи. Мыло и кремы для отбеливания кожи широко используются в некоторых странах Европы, Африки, Азии и в США. Запрещается использование солей ртути при образовании меланина, делающего кожу светлее. В косметике ртуть бывает двух видов: органической и неорганической. Неорганическая ртуть (например, аммонизированная ртуть) используется в мыле, отбеливателях для кожи и кремах. Органические комплексы ртути (тиомерсал [диэтилртуть] и соли фенилртути) используются в качестве консервантов в макияже глаз, туши для ресниц и очищающих средствах. В Азербайджане нет производства косметики, поэтому выбросы ртути из этого источника отсутствуют. Несмотря на наличие в Азербайджане широкой косметической торговли, содержание ртути в косметике обычно не указывается в списке компонентов.

Зубные пломбы

Амальгама, содержащая ртуть, использовалась как самый популярный и эффективный пломбировочный материал в стоматологии на протяжении последних 150 лет. Хотя такой наполнитель называется «серебряный наполнитель», на самом деле 50% его составляет ртуть, а остальное – серебро, олово, медь и т. д. По оценкам, у 1,5 миллиона человек в Азербайджане ртуть находится в зубах. Количество ртути в амальгамной пломбе 0,4 см в каждом зубе составляет 15 мкг. Таким образом, общее количество ртути в зубах 1500000 человек, у которых, как полагают, есть пломба из ртутной амальгамы, составляет 2,25 миллиона микрограммов или 22,5 кг. Из-за отсутствия специальных правил обращения с пломбами из извлеченной и модифицированной ртутной амальгамы, модифицированные амальгамы вывозятся на свалки, а оставшиеся амальгамы в конечном итоге захоронены на кладбищах. Следует отметить, что наполнители из ртутной амальгамы в настоящее время не используются в стоматологии Азербайджана.

Научное и медицинское оборудование

Плотность ртути составляет 13600 кг/м^3 намного выше, плотность воды (1000 кг/м^3). Поэтому для удобства измерения давления была принята единица измерения мм ртутного столба (мм рт. ст.) Давление 760 мм рт. ст. принято за эталон. Благодаря тому, что насыщенное давление паров ртути очень низкое при комнатной температуре (0,001 мм), ртутные манометры, до сих пор используются в лабораториях для измерения вакуума.

Ртуть используется в исследовательских, промышленных, и учебных лабораториях для следующих целей:

– исследование плотности,
– в качестве консерванта в реагентах, буферах, красках и солевых растворах,
– в атомно-абсорбционном спектрометре (ААС),
– для измерения пористости по методу БЭТ,
– в ртутных манометрах, используемых в аналитическом оборудовании и в вакуумных установках.
– в электрохимии в ртутных электродах (хлорированная ртуть).

По оценкам, ежегодно 49 кг ртути выбрасывается в окружающую среду из манометров и устройств, используемых в этих лабораториях. В случае аварий и поломок ртуть собирается в соответствии с установленными правилами, а отходы утилизируются вместе с бытовыми отходами. Вместе с отходами ежегодно 9,8 кг попадает в воздух, 14,7 кг – в воду, 9,8 кг – в почву, 14,7 кг ртути утилизируется с отходами.

В Азербайджане существует три типа лабораторий: 1) научно-исследовательские, 2) учебные и 3) производственно-нормативные. Учебные лаборатории есть в средних и высших учебных заведениях, где ртуть минимально используется в образовательных целях. Стандарты качества промышленных продуктов в промышленных лабораториях могут использовать ртуть. И, наконец, в контролирующих лабораториях ртутные электроды используются в газоанализаторах с ртутьсодержащим оборудованием.

Оценка выбросов ртути категории химикаты произведена в зависимости от численности населения. Результаты расчетов для лабораторных химикатов показывают, что 98 кг ртути выбрасывается в окружающую среду в год. В общей сложности 32,4 кг сбрасывается в воду, 32,4 кг сбрасывается с отходами, а 33,4 кг ртути утилизируется.

Количество ртути в другом лабораторном и медицинском оборудовании также рассчитывалось на основе численности населения. Согласно этим расчетам, в окружающую среду выбрасывается 392 кг ртути. 129,5 кг сбрасывается в воду, 129,5 кг – в обычные отходы и 133,4 кг утилизируется.

Крематории и кладбища

В Азербайджане с населением 10 млн. человек ежегодно умирает около 55000 человек. Крематория нет, мертвых хоронят только на кладбищах. В стране около 5000 кладбищ. Из них 4300 – в селах, около 100 – в районных центрах, остальные в крупных городах. (В Азербайджане 66 районов, 77 городов, 14 городских округов, 257 поселков, 1719 сельских округов и 4260 сел). Из-за отсутствия крематориев выбросы ртути в стране не рассчитывались, и только 137,5 кг/год ртути было захоронено в телах погибших**.**

Промышленные отходы, содержащие ртуть

Основными источниками выбросов ртути в воздух, воду и почву в Азербайджане являются нефтегазодобывающие, энергетические и транспортные комплексы в промышленных городах, особенно в Баку и Сумгаите. Чрезмерные выбросы ртути во многих случаях связаны с

использованием устаревшей технологии, остановкой технологических линий в результате аварий, несоблюдением технологии фильтрации для предотвращения загрязнения. Одним из основных источников загрязнения ртутью в Азербайджане был Сумгаитский хлорно-щелочной завод. Эта проблема была самой серьезной экологической проблемой Сумгаита. Загрязнение ртутью было связано с работой двух заводов в Сумгаитской промышленной зоне, которые работали много лет, один из которых был закрыт в 1981 году, а другой несколько лет назад. Если по нормативам потери ртути должны составлять 2 – 3 грамма/т хлора, то на предприятиях Сумгаита этот показатель в разные годы изменялся с 300 г/т до 1 кг /т. Ртутьсодержащие отходы образуются в при испарении, утечки и, в основном, побочных продуктов отстоя. На этих предприятиях ртутьсодержащие отходы сбрасывались в атмосферу, сбрасывались в воду и собирались в основном в виде ила на территории завода. Ежегодный прирост этих отходов составлял 6000 – 7000 тонн, а в общей сложности 200000 тонн ртутного шлама, содержащего 0,1 – 0,3% ртути, оставались открытыми в течение длительного времени, представляя опасность для подземных вод и Каспийского моря. Высокий риск образования ртутных отходов в Сумгаите, население которого составляет около 350000 человек, также связан с жарким и полупустынным климатом. В Сумгаите фактор риска для здоровья населения, особенно детской смертности, был выше, чем в других регионах страны. Закономерности распространения ртутных отходов в окружающей среде до конца не изучены. Возможность попадания ртути в пищевую цепочку рыб и человека через них не выяснена. Высокая концентрация ртути в донных отложениях реки Сумгаит, впадающей в Каспийское море, предполагает присутствие метилртути в морских экосистемах, включая рыбу. Поэтому важно контролировать ртутьсодержащие вещества в донных отложениях Каспийского моря и в рыбе, выловленной в море. В 1998 году Всемирный банк выделил средства на проект «Решение неотложных экологических проблем в Азербайджане», и один из компонентов этого проекта был посвящен управлению ртутными отходами в Сумгаите. В начале 2000-х годов недалеко от Сумгаита была создана свалка для изоляции ртути и других опасных отходов от окружающей среды. На этот полигон планируется вывозить все ртутьсодержащие отходы. Однако конструкция полигона не полностью предотвращает выбросы ртути в воздух. Строительство полигона было завершено в 2005 году, и большая часть ртутных отходов была перевезена туда (рис. 3). В ходе очистки и реконструкции территории завода в 2011 – 2012 годах загрязненный грунт был очищен и захоронен возле Сумгаитского полигона твердых бытовых отходов (размещен на территории). Концентрация ртути в отобранных здесь образцах почвы достигает 70 мг/кг, что выше допустимого предела.

Подготовительные работы заключались в следующем:

- Определение содержания ртути в пробах воды и ила, взятых с территории.
- 700 кубометров загрязненных ртутью бетонных деталей были удалены и очищены от ртути.
- Первоначально очищено от ртути 1800 кубометров почвы.

– 700 кг чистой ртути было удалено из смеси и доставлено на завод.
– На заводе подготовлена площадка для 40 кубометров ртутьсодержащих шламов.
– Объем образующихся опасных отходов на полигоне достигает 2 миллионов кубических метров.

Рис. 3. Полигон опасных отходов, на котором захоронены ртутьсодержащие отходы.
Fig.3. Landfill of hazardous waste, which is buried in mercury-containing waste.

Транспортировка ртутьсодержащих отходов с завода на полигон для опасных отходов снижает риск для Каспийского моря и выбросов, с другой стороны, сам процесс создает определенный риск загрязнения окружающей среды ртутью.

Планируется контролировать процесс очистки территории, на которой изначально находились ртутные отходы. Основными задачами мониторинга являются:

– Определение того, заражает ли ртуть все компоненты окружающей среды;
– Определение влияния ртути на экосистему Каспия и рыбу у берегов Сумгаита.
– Оценка воздействия на окружающую среду при транспортировке отходов с исходного места на полигон;
– Определение влияния ртути на здоровье населения Сумгаита.

Кроме того, в рамках проекта были разработаны ключевые аспекты управления ртутными отходами и полигонами. Таким образом, в настоящее время на «Полигоне опасных отходов» в Сумгаите собираются побочные продукты хлорно-щелочной установки, а в загрязненных почвах присутствует 200000 тонн с содержанием ртутных отходов 0,1 – 0,3%. Если взять среднюю концентрацию ртути 0,2%, получается, что в отходах содержится 400 тонн ртути (0,002·200000 т = 400 т).

Следует отметить, что ртутьсодержащие пестициды использовались для защиты растений в сельском хозяйстве Азербайджана в 1970 – 1980 годах. Гранозан и гексан ртути, используемые для обработки семян, были запрещены 9 ноября 1981 года, а меркурбензол, используемый для защиты растений, был запрещен 21 марта 1986 года. Эти пестициды в настоящее время не используются, а останки захоронены на свалке пестицидов Джанги (рис. 4).

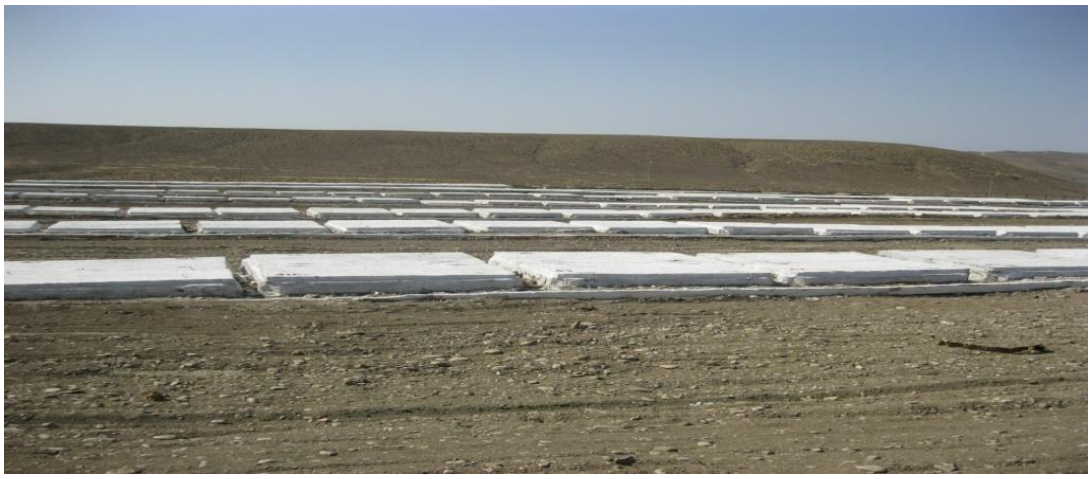


Рис.4. Захоронения на свалке пестицидов Джанги.
Fig.4. Burial in the dump of pesticides Jangi.

Воздействие ртути на здоровье человека и окружающую среду

Все люди подвергаются определенному уровню воздействия ртути. Лица, подвергающиеся воздействию низких уровней ртути, имеют меньше связанных с риском воздействий по сравнению с лицами, подвергающимися воздействию высоких уровней ртути. Например, острые краткосрочные воздействия ртути могут возникнуть в результате аварий на производственных объектах. Чтобы определить, насколько серьезно влияние на здоровье, необходимо учитывать следующие факторы:

1. Тип ртути (Hg или MeHg);
2. Доза воздействия;
3. Возраст человека или стадия развития человека (наиболее чувствителен плод);
4. Продолжительность воздействия, и;
5. Тип воздействия (вдыхание, прием пищи или поражение кожи).

Ртуть часто вызывает дефекты у плода. Воздействие ртути на ребенка проявляется, когда мать ест рыбу и другие морепродукты [6, 7]. Ртуть наносит серьезный вред здоровью развивающегося ребенка, в основном нарушая работу нервной системы. У рыбаков были обнаружены когнитивные нарушения хроническое воздействие (умственная отсталость) в результате употребления ртутьсодержащей рыбы [6, 8]. К сожалению, детальный анализ этих вопросов в Азербайджане до сих пор не проводился. Закономерности распространения ртутных отходов в окружающей среде до конца не изучены. Возможность попадания ртути в пищевую цепь рыб и человека через них не выяснена. Высокая концентрация ртути в донных отложениях реки Сумгаит, впадающей в Каспийское море, предполагает присутствие метилртути в морских экосистемах, включая рыбу. Поэтому важно контролировать ртутьсодержащие вещества в донных отложениях Каспийского моря и в рыбе, выловленной в море.

Металлическая ртуть опасна для центральной и периферической нервной системы. Вдыхание паров ртути может иметь неблагоприятные последствия

для нервной, пищеварительной и иммунной систем, легких и почек и даже может быть смертельным. Неорганические соли ртути оказывают раздражающее действие на кожу, глаза и желудочно-кишечный тракт, а при попадании внутрь могут вызывать отравление почек [6]. Неврологические и поведенческие расстройства могут возникать после вдыхания, приема пищи или воздействия различных комплексов ртути на кожу [9]. Симптомы включают тремор, бессонницу, потерю памяти, нервно-мышечные эффекты, головную боль, когнитивную и двигательную дисфункцию. Признаки незначительного отравления центральной нервной системой могут появиться, когда рабочие подвергаются воздействию элементарной ртути в воздухе в концентрации 20 мкг/м^3 или более в течение нескольких лет. [10].

ИТОГИ ПРОВЕДЕНИЯ ИНВЕНТАРИЗАЦИИ ИСТОЧНИКОВ ПОСТУПЛЕНИЯ РТУТИ В АЗЕРБАЙДЖАНЕ

Количество ртути, попадающей в воздух.

Ежегодно в атмосферу в Азербайджане выбрасывается 2258,2 кг ртути. На рисунке 5 представлены результаты расчетов поступления ртути в воздух. Из рисунка видно, что основными источниками являются сжигание твердых отходов, производство ртутьсодержащей продукции и добыча топлива.

Таким образом, необходимо сокращение выбросов ртути в атмосферу в этих секторах для улучшения состояния окружающей среды. После ратификации страной Минаматской конвенции о ртути этим вопросам следует уделять больше внимания.

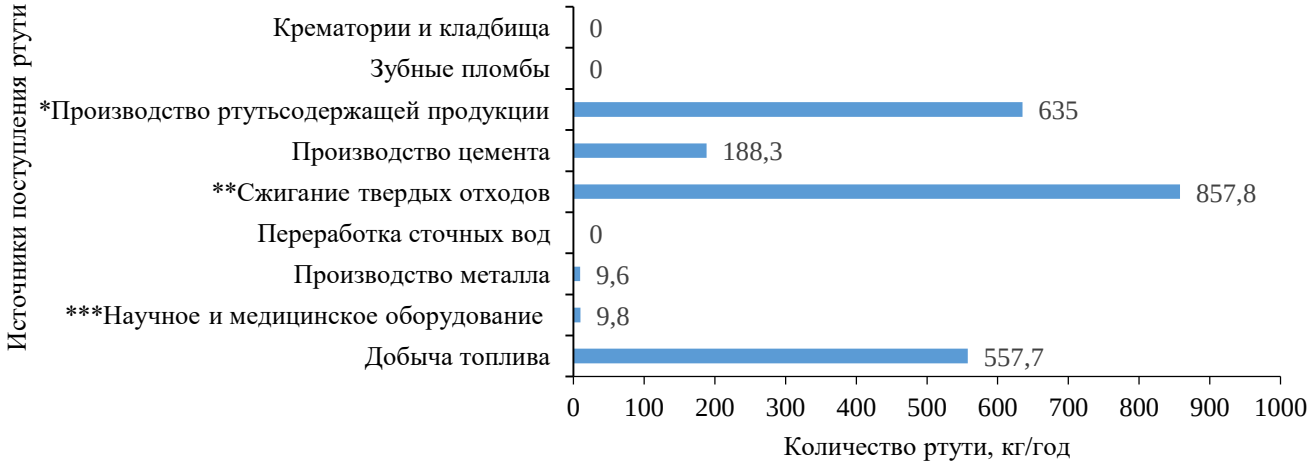


Рис. 5. Результаты расчетов поступления ртути в воздух от различных источников. (*Сумма поступления ртути от ртутных термометров, реле, электродов, батареек; **Сумма поступления ртути от сжигания твердых отходов на мусорных полигонах, медицинских отходов, открытом сжигании, на контролируемых полигонах, на неконтролируемых полигонах; ***Сумма поступления ртути от манометров, лабораторных химикатов, лабораторного и медицинского оборудования).

Fig. 5. The results of calculations of mercury in the air from various sources. (*Amount of mercury discharges from mercury thermometers, relays, electrodes, batteries; **Amount of mercury input from solid waste incineration at landfills, medical waste, open incineration, at controlled landfills, at uncontrolled landfills; ***Amount of mercury discharges from pressure gauges, laboratory chemicals, laboratory and medical equipment).

Количество ртути, попадающей в воду

Годовой объем сбрасываемой в водоемы ртути в Азербайджане составляет 2360,7 кг. На рисунке 6 представлены результаты расчетов поступления ртути в воду. Из рисунка видно, что основными источниками являются переработка сточных вод, добыча нефти и газа и лабораторное и медицинское оборудование.

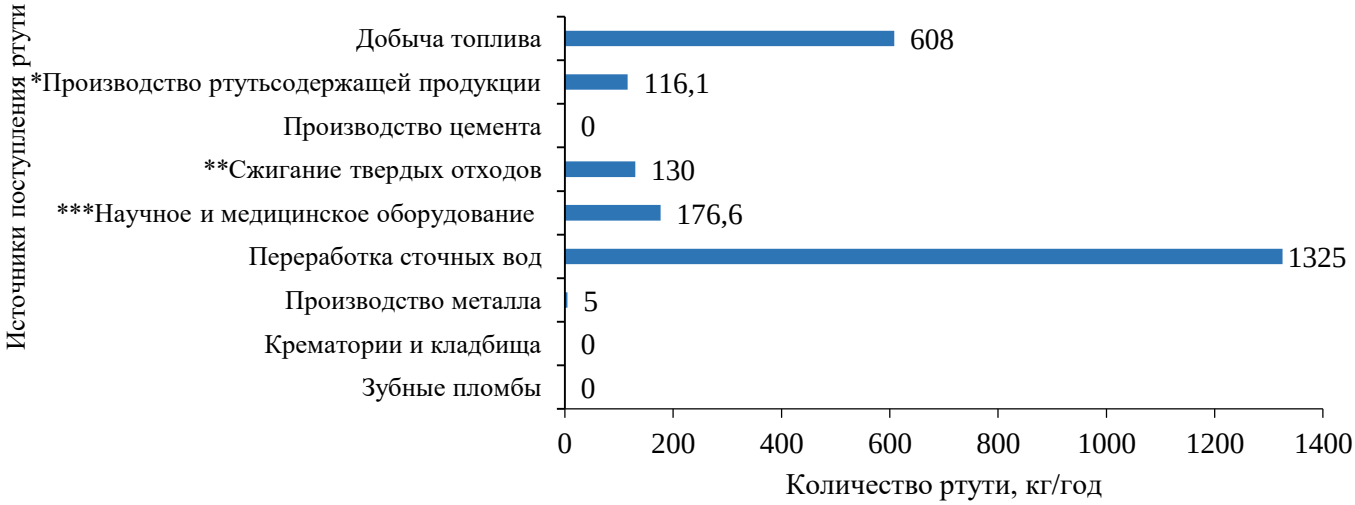


Рис. 6. Результаты расчетов поступления ртути в воду от различных источников.

Fig. 6. Results of calculations of mercury in water from different sources.

В процессе очистки сточных вод в водоемы сбрасывается 2360,7 кг ртути. Поэтому предотвращение сброса ртути в водоносные горизонты, имеющие особое значение для окружающей среды и здоровья человека, должно быть приоритетной экологической проблемой.

Количество ртути, попадающей в почву.

Ежегодно в Азербайджане в почву выбрасывается около 3615,9 кг ртути. На рисунке 7 представлены результаты расчетов поступления ртути в почву. Из рисунка видно, что основными источниками являются сжигание твердых отходов, добыча топлива и переработка сточных вод.

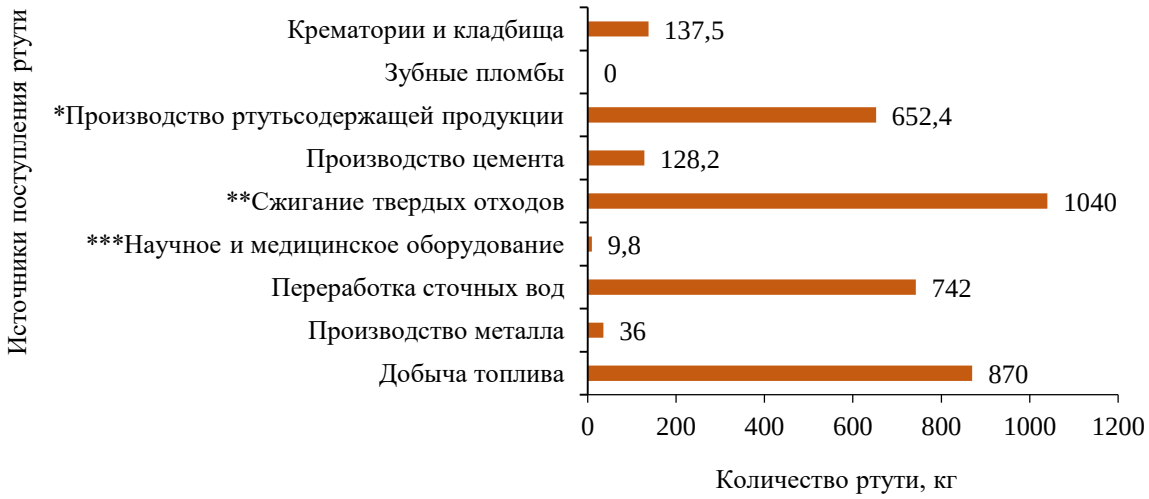


Рис. 7. Результаты расчетов поступления ртути в почву от различных источников.

Fig. 7. The results of calculations of mercury in the soil from various sources.

Следовательно, сокращение выбросов ртути в почву в этих секторах приведет к значительному улучшению состояния окружающей среды. После ратификации Конвенции страной этим вопросам следует уделять больше внимания.

На рисунке 8 представлены данные по вкладам отдельных источников в поступление ртути во все среды: воздух, вода, почва.

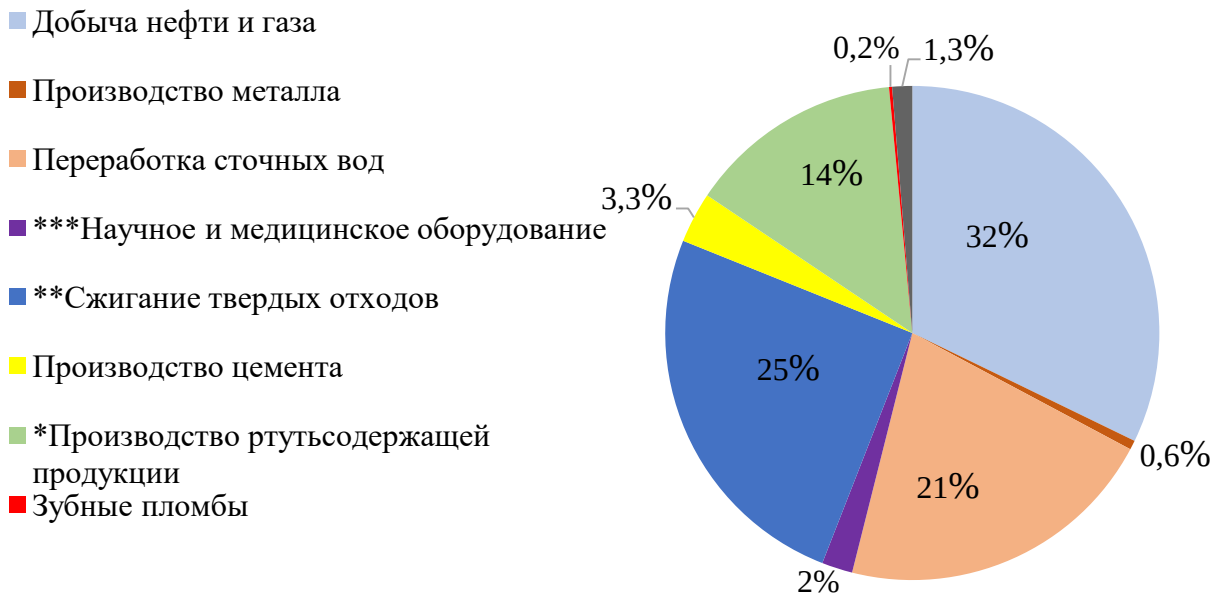


Рис.8. Вклады отдельных источников в поступления ртути во все среды (воздух, вода, почва).

Fig.8. Deposits of mercury sources in all environments (air, water, soil).

Из рисунка видно, что наибольший вклад в поступление ртути в окружающую среду (воздух, вода, почва) вносят *добыча топлива, сжигание твердых отходов, переработка сточных вод*.

Количество ртути, попадающее в общие отходы

Годовое количество ртути, выбрасываемой в общие отходы в Азербайджане, составляет 1067,6 кг. Эти отходы включают ртутьсодержащую продукцию (560 кг), научное и медицинское оборудование (176,6 кг) и очистку сточных вод (331 кг).

Следует отметить, что на «Полигоне опасных отходов» в Сумгаите захоронено около 400 т ртути, содержащейся в отходах хлорно-щелочного завода.

Загрязненные территории

В рамках Проекта ПРООН по совершенствованию управления твердыми отходами были проанализированы образцы твердых отходов из промышленных городов страны и было определено, что ртутное загрязнение несколько выше допустимого уровня на Сумгаитском полигоне (табл.1). Поэтому в будущем важно провести детальное изучение загрязнения ртутью этих территорий (включая побережье Каспия).

Таблица 1. Концентрация ртути (мг/кг) в пробах почвы, отобранных с полигонов твердых бытовых отходов ряда промышленных городов Азербайджана

Table 1. Concentration of mercury (mg/kg) in soil samples taken from solid landfills of a number of industrial cities of Azerbaijan

Город	Концентрация ртути в почве, мг/кг	Стандарты, мг/кг	
		Промышленная зона	Жилые районы
Шеки	0,065	50	2
Гянджа	0,055	50	2
Мингячевир	0,27	50	2
Ширван	0,03	50	2
Сумгаит	69,27	50	2
Баку (Балаханы)	0,63	50	2

В таблице 2 представлены результаты инвентаризации источников поступления ртути в окружающую среду.

Таблица 2. Сводная таблица по результатам расчетов ежегодного поступления ртути в различные среды

Table 2. Summary table of results of calculations of the annual release of mercury in different environments

Источник поступления	Поступление ртути в различные среды, кг/год			Ртуть в общих отходах, кг/год	Итого*, кг/год
	в воздух	в воду	в почву		
Добыча нефти и газа	557,7	608	870	0	3059,7
Производство металла	9,6	5	36	0	54
Переработка сточных вод	0	1325	742	331	2067
Сжигание твердых отходов	857,8	130	1040	0	2420
Производство цемента	188,3	0	128,2	0	316,4
Научное и медицинское оборудование					
Лабораторные химикаты	0	32,4	0	32,4	64,8
Манометры и приборы в лабораториях	9,8	14,7	9,8	14,7	49
Лабораторное и медицинское оборудование, содержащее ртуть	0	129,5	0	129,5	259
Итого:	**9,8**	**176,6**	**9,8**	**176,6**	**196,2**
Ртутьсодержащая продукция					
Ртутные термометры	63,3	94,9	63,3	94,9	316,4
Реле и выключатели	412	0	549	412	1373
Лампы	16,9	0	16,9	22,5	56,3
Батарейки	13,4	0	13,4	26,7	53,5
Краски	119,6	6,5	0	3,9	130
Итого:	**625,2**	**101,4**	**642,9**	**560**	**1369,2**
Зубные пломбы	0	0	0	0	22,5
Крематории и кладбища	0	0	137,5	0	137,5
				Итого:	**9642,5**
Промышленные отходы, содержащие ртуть (Сумгаитский полигон) – 400000 кг					

*Без учета ртути в общих отходах

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты позволяют заключить, что:

1. Контроль в нефтегазовой, нефтехимической, горнодобывающей, энергетической промышленности, производстве цемента, при обогащении полезных ископаемых и управлении отходами должен быть усилен.
2. Использованные ртутные батареи, просроченные люминесцентные лампы, ртутьсодержащие измерительные приборы в научных и медицинских лабораториях и др. должны быть отсортированы, переработаны или утилизированы должным образом и удалены из общих отходов.
3. Необходимо проводить оценку концентраций ртути в импортируемой рыбе.
4. Использование ртутьсодержащих пестицидов необходимо запретить. В настоящее время в стране находится около 8000 тонн пестицидов, которые должны быть срочно безопасно утилизированы.

Ратифицировав Минаматскую конвенцию по ртути, Азербайджан внесет свой вклад в глобальную деятельность по борьбе с выбросами ртути и усилит свою интеграцию в международное право по окружающей среде.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы

1. https://www.mercuryconvention.org/sites/default/files/documents/minamata_initial_assessment/Azerbaijan-MIA-2018.pdf (дата обращения 15.05.2021)
2. https://www.unep.org/explore-topics/chemicals-waste/what-we-do/mercury/mercury-inventory-toolkit (дата обращения 15.05.2021)
3. Oil and Natural Gas Production is Growing in Caspian Sea Region. (2013). U.S. Energy Information Administration, September 11, 2013. http://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=12911 (дата обращения 15.05.2021
4. Загрязнение ртутью и Минаматская конвенция - презентация проблемы в SPA IPEN – 2014. https://ipen.org/sites/default/files/documents/ipen-booklet-hg-update-v1_6-en-2-web.pdf (дата обращения 17.05.2021)
5. The State Statistical Committee of the Republic of Azerbaijan https://www.stat.gov.az/source/trade/?lang=en (дата обращения 18.05.2021)
6. Azerbaijan Republic Ministry of Health http://www.sehiyye.gov.az/sanitariya-epidemioloji-xidmet.html (дата обращения 02.06.2021)
7. Galappaththi, H. K. A. & Suraweera, I. (2020) Risk of Mercury exposure during childhood: a review of Sri Lankan situation *Reviews on Environmental Health*, *35*(3), 229–232. https://doi.org/10.1515/reveh-2020-0024
8. Budnik, L.T. Casteleyn, L. (2019). Mercury pollution in modern times and its socio-medical consequences. *Science of the Total Environment*, 654, 720–734. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.408

9. Diez, S.; Barata, C. & Raldua, D. Edited by Prasad, M. N. V. (2008) Exposure to mercury: a critical assessment of adverse ecological and human health effects. From *Trace Elements as Contaminants and Nutrients*, 343–371. Hoboken N. J: John Wiley & Sons, Inc. https://doi.org/10.1002/9780470370124.ch15
10. Отчет Министерства экологии и природных ресурсов Азербайджанской Республики за 2008–2012 годы, Баку: «Зия» (2013, т. 1, стр. 96, т. 2, стр. 235).

References

1. https://www.mercuryconvention.org/sites/default/files/documents/minamata_initial_assessment/Azerbaijan-MIA-2018.pdf (accessed 15.05.2021)
2. https://www.unep.org/explore-topics/chemicals-waste/what-we-do/mercury/mercury-inventory-toolkit (accessed 15.05.2021)
3. Oil and Natural Gas Production is Growing in Caspian Sea Region// U.S. Energy Information Administration, September 11, 2013. URL: http://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=12911 (accessed 15.05.2021)
4. Mercury pollution and Minamata Convention – presentation of the problem in SPA IPEN – 2014. https://ipen.org/sites/default/files/documents/ipen-booklet-hg-update-v1_6-en-2-web.pdf (accessed 17.05.2021)
5. The State Statistical Committee of the Republic of Azerbaijan https://www.stat.gov.az/source/trade/?lang=en (accessed 15.05.2021)
6. Azerbaijan Republic Ministry of Health http://www.sehiyye.gov.az/sanitariya-epidemioloji-xidmet.html (дата обращения 02.06.2021)
7. Galappaththi, H.K.A. & Suraweera, I. (2020) Risk of Mercury exposure during childhood: a review of Sri Lankan situation *Reviews on Environmental Health*, *35*(3), 229–232. https://doi.org/10.1515/reveh-2020-0024
8. Budnik, L.T. Casteleyn, L. (2019). Mercury pollution in modern times and its socio-medical consequences. *Science of the Total Environment*, 654, 720–734. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.408
9. Diez, S.; Barata, C. & Raldua, D. Edited by Prasad, M. N. V. (2008) *Exposure to mercury: a critical assessment of adverse ecological and human health effects.* From *Trace Elements as Contaminants and Nutrients*, 343–371. Hoboken N. J: John Wiley & Sons, Inc. https://doi.org/10.1002/9780470370124.ch15
10. Report of the Ministry of Ecology and Natural Resources of the Republic of Azerbaijan for 2008 –2012, Baku: «Ziya» polygraphy. (2013, vol. 1, p. 96, vol. 2, p. 235). (in Russ.)