

№ 2

ISSN 2541-9811 (online)

декабрь
2019

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

Khimicheskaya Besopasnost'

Том 3 № 2 декабрь 2019

Рецензируемый журнал основан в декабре 2016 года

Выходит 2 раза в год

ISSN 2541-9811

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

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

Рошин Александр Викторович

– профессор, доктор технических наук, почетный химик РФ, первый заместитель директора, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

Кумпаненко Илья Владимирович

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

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Председатель совета

Мясоедов Борис Федорович

– академик РАН, Советник РАН, Президиум РАН, Москва, Россия

Члены редакционного совета

Алонсо-Ванте Николас
(Nicolas Alonso-Vante)

– профессор, Университет Пуатье, Пуатье, Франция

Банеманн Детлеф В.
(Detlef W. Bahnemann)

– доктор химических наук, профессор факультета естествознания Ганноверского университета им. Лейбница. Ганновер, Германия

Даниелян Карине Суреновна

– кандидат биологических наук, доктор географических наук, профессор, секретарь Национального совета по устойчивому развитию при Правительстве Республики Армения, председатель Ассоциации по устойчивому человеческому развитию, Ереван, Республика Армения

Колесников Владимир Александрович

– доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 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
Мустафина Вера Владиленовна	– директор Центра «Содействие устойчивому развитию Республики Казахстан», Алматы, Республика Казахстан
Петросян Валерий Самсонович	– доктор химических наук, профессор, эксперт ООН по химической безопасности, заведующий лабораторией, МГУ, Москва, Россия
Печенюк Олег Викторович	– доктор делового администрирования (DBA), директор НПО "Независимая экологическая экспертиза", Бишкек, Кыргызстан
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
Сычик Сергей Иванович	– кандидат медицинских наук, доцент, директор республиканского унитарного предприятия "Научно-практический центр гигиены", Минск, Республика Беларусь
Сяксте 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, заведующая кафедрой "Экология", Саратовский технический университет, Саратов, Россия
Усин Валерий Викторович	– доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Чая Кристина (Krystyna Czaja)	– профессор, доктор технических наук, заведующая кафедрой "Химическая технология и химия полимеров, Опольский университет, Ополе, Польша

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Берлин Александр Александрович	– академик РАН, научный руководитель ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Анисимов Александр Владимирович	– доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химического факультета МГУ, Москва, Россия

Лобанов Антон Валерьевич	– профессор, доктор химических наук, Московский государственный педагогический университет, Москва, Россия
Колмаков Константин Михайлович	– доктор технических наук, профессор кафедры "Химия", ПГУ, Пенза, Россия
Морозов Игорь Иллиодорович	– доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
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
Трегер Юрий Анисимович	– доктор химических наук, советник, НИИЦ «Синтез», Москва, Россия
Штамм Елена Валентиновна	– доктор химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

РЕДАКЦИЯ

Ковалева Наталья Юрьевна	– заведующая редакцией, выпускающий редактор, кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Раевская Елена Геннадьевна	– ответственный редактор, кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Тихонов Игорь Петрович	– координатор, кандидат технических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Крашенинников Вадим Геннадьевич	– администратор сайта издания, кандидат химических 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 3, № 2, декабрь 2019

Моделирование химических и экологических процессов

АНАЛИТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ КРИВЫХ ВЫХОДА ЗАГРЯЗНИТЕЛЯ ИЗ КОЛОНКИ ПРИ ДИНАМИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ

С. О. Травин, Ю. И. Скурлатов 8

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ДЛЯ ПРОЕКТИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С БАРЬЕРНЫМИ СВОЙСТВАМИ

В. К. Гореленков 20

Материалы с новыми функциональными свойствами

ГИДРОКСИАПАТИТ КАК МИНЕРАЛЬНАЯ МАТРИЦА ДЛЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

В. А. Фомичев, А. В. Лобанов 37

Источники химической опасности.

ТРАНСФОРМАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ КАК НЕУЧТЕННЫЙ ФАКТОР ОПАСНОСТИ ДЛЯ ЗДОРОВЬЯ НАСЕЛЕНИЯ

А. Г. Малышева, С. М. Юдин 45

О ТОКСИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ГИДРОЗОЛЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПЕКТИНОМ

В. М. Василькевич, Н. Н. Михайлова, К. С. Гилевская, В. И. Куликовская 67

ДИНАМИКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И МЫШЬЯКА В ПЫЛЕВОМ АЭРОЗОЛЕ И ПОЧВАХ СЕВЕРНОГО ТАДЖИКИСТАНА

М. Н. Рахматов, В. А. Маслов, С. Ф. Абдуллаев 78

МОНИТОРИНГ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ В ГРУДНОМ МОЛОКЕ ЖЕНЩИН КЫРГЫЗСТАНА

Р. М. Тойчуев, А. У. Тойчуева 94

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЫЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ РАБОТ ПО ЛИКВИДАЦИИ НАКОПЛЕННОГО ЭКОЛОГИЧЕСКОГО УЩЕРБА

А. В. Кошелев, Ю. А. Елеев, В. Ф. Головков, В. В. Афанасьев 110

Технологии ликвидации источников химической опасности

БЕСЩЕЛОЧНАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕМЕРКАПТАНИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Ю. А. Гаврилов, И. В. Плетнева 117

РАДИАЦИОННЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ДЕХЛОРИРОВАНИЯ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ (ОБЗОР)

З. И. Искендерова 130

РАДИАЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД В ПРИСУТСТВИИ НАНОКАТАЛИЗАТОРА И РЕАКТИВА ФЕНТОНА

Л. В. Ахмедзаде, У. А. Кулиева, Н. Т. Мамедова, М. А. Гусейнова, А. А. Панахова, М. А. Курбанов 151

ПОДХОД К САНАЦИИ ХИМИЧЕСКИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФИЗИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПОВЕДЕНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПОЧВЕ

В. Г. Петров, М. А. Шумилова 160

Утилизация и биodeградация отходов

КРИТЕРИИ ВЫБОРА СПОСОБА УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ

Е. М. Баян, Л. Е. Пустовая, В. Ю. Стороженко 170

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПУТЕМ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РЕАКТИВОМ ФЕНТОНА

И. А. Васильева, Л. К. Густылева, Н. А. Самченко, А. И. Уколов, Е. И. Савельева 183

УТИЛИЗАЦИЯ ФЕНОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИММОБИЛИЗОВАННОЙ НА ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРАХ ПЕРОКСИДАЗЫ ХРЕНА

В. Г. Матвеева, Б. Б. Тихонов, П. Ю. Стадольникова, А. И. Сидоров 194

Индикация и идентификация опасных веществ

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

В. В. Усин, В. А. Пашинин, Н. Ю. Ковалева, Е. Г. Раевская, А. В. Роцин 204

Общие вопросы по обеспечению химической безопасности

ЭКСПЕРТНАЯ ПОДДЕРЖКА ПЕРЕХОДА НА ПРИНЦИПЫ НАИЛУЧШИХ ДОСТУПНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

О. В. Гревцов, В. М. Костылева, А. С. Малявин, Е. Е. Груздев 219

Редакционная статья

ПАМЯТИ ЮРИЯ ИВАНОВИЧА СКУРЛАТОВА

От редакции 231

CONTENTS

Chemical Safety Science (Khimicheskaya Bezopasnost'). Vol. 3, Issue 2, December 2019

Simulation of chemical and ecological processes

ANALYTICAL EQUATION FOR BREAKTHROUGH CURVES OF POLLUTANT IN THE PROCESS OF COLUMN DYNAMIC ADSORPTION

S. O. Travin, and Yu. I. Skurlatov 8

MATHEMATICAL MODELS FOR DESIGNING COMPOSITE MATERIALS WITH BARRIER PROPERTIES

V. K. Gorelenkov 20

Materials with new functional properties

HYDROXYAPATITE AS A MINERAL MATRIX FOR ANTIBACTERIAL SUBSTANCES

V. A. Fomichev, and A. V. Lobanov 37

Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances

TRANSFORMATION OF CHEMICALS IN THE ENVIRONMENT AS AN OVERLOOKED HAZARD FACTOR FOR PUBLIC HEALTH

A. G. Malysheva, and S. M. Yudin 45

TOXICITY BEHAVIOR OF HYDROZOL BASED ON SILVER NANOPARTICLES AND STABILIZED BY PECTIN

V. M. Vasilkevich, N. N. Mikhailava, K. S. Hileuskaya, and V. I. Kulikouskaya 67

DYNAMICS OF DISTRIBUTION OF HEAVY METALS AND ARSENIC IN DUST SPRAY AND SOILS OF NORTHERN TAJIKISTAN

M. N. Rakhmatov, V. A. Maslov, and S. F. Abdullaev 78

MONITORING OF ORGANOCHLORINE PESTICIDES IN BREAST MILK OF WOMEN OF KYRGYZSTAN

R. M. Toichuev, and A. U. Toichueva 94

MODELING OF DUST FORMATION DURING ELIMINATION OF ACCUMULATED ENVIRONMENTAL DAMAGE

A. V. Koshelev, Yu. A. Yeleyev, V. F. Golovkov, and V.V. Afanas'ev 110

Technologies for elimination of chemical hazards

ALKALINE-FREE OXIDATIVE DEMERCAPTANIZATION OF HYDROCARBONS

Yu. A. Gavrilov, and I. V. Pletneva 117

RADIATION AND PHOTOCHEMICAL METHODS OF DECLORINATION OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS (REVIEW)

Z. I. Iskenderova 130

RADIATION-ASSISTED WASTE WATER TREATMENT USING NANOCATALYST AND FENTON'S REAGENT

L. V. Akhmedzadeh, U. A. Gulieva, N. T. Mammedova, M. A. Guseynova, A. A. Panahova, and M. A. Gurbanov 151

CHEMICALLY CONTAMINATED SOIL DETOXIFICATION APPROACH USING PHYSICAL MODEL OF POLLUTANTS' BEHAVIOR IN SOIL

V. G. Petrov, and M. A. Shumilova 160

Utilization and biodegradation of wastes

CRITERIA FOR CHOOSING PROCEDURE FOR DISPOSAL OF SEWAGE SLUDGE PRODUCED AT WASTEWATER TREATMENT FACILITIES <i>E. M. Bayan, L. E. Pustovaya, and V. Yu. Storozhenko</i>	170
---	-----

OXIDATIVE DESTRUCTION OF ORGANIC COMPOUNDS BY FENTON'S REAGENT IN INDUSTRIAL WASTEWATER TREATMENT <i>I. A. Vasilieva, L. K. Gustyleva, N. A. Samchenko, A. I. Ukolov, and E. I. Savelieva</i>	183
---	-----

UTILIZATION OF PHENOL AND ITS DERIVATIVES USING HORSERADISH PEROXIDASE IMMOBILIZED ON NATURAL BIOPOLYMERS <i>V. G. Matveeva, B. B. Tikhonov, P. Yu. Stadol'nikova, and A. I. Sidorov</i>	194
--	-----

Indication and identification of hazardous substances

CHEMILUMINESCENCE-BASED DETERMINATION OF UNSYMMETRICAL DIMETHYL HYDRAZINE IN AQUEOUS MEDIA <i>V. V. Usin, V. A. Pashinin, N. Yu. Kovaleva, E. G. Raevskaya, and A. V. Roshchin</i>	204
--	-----

General information on chemical safety ensuring

EXPERT SUPPORT FOR TRANSITION TO PRINCIPLES OF BEST AVAILABLE TECHNIQUES IN CHEMICAL INDUSTRY <i>O. V. Grevtsov, V. M. Kostyleva, A. S. Malyavin, and E. E. Gruzdev</i>	219
---	-----

Editorial

IN MEMORY OF YURIY SKURLATOV	231
------------------------------	-----

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

Аналитическое уравнение для кривых выхода загрязнителя из колонки при динамической адсорбции

С. О. Травин, Ю. И. Скурлатов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, *e-mail: TravinSO@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.10.2019 г.

Аннотация – Проведено численное моделирование кривых выхода загрязнителя при прохождении фильтрующей колонки с адсорбентом в приближении стопки из 20 теоретических тарелок. Предложена модель, включающая стандартную S-образную зависимость в виде логистической функции от «внутреннего времени», рассчитываемого через изотерму Лэнгмюра. Выведена в аналитическом виде общая формула для математического описания профиля выходной кривой процесса динамической сорбционной очистки в фильтрующих колонках с неподвижным слоем адсорбента.

Ключевые слова: динамическая адсорбция, неподвижный слой адсорбента, кривая выхода, константа равновесия адсорбции, адсорбционная емкость, математические модели адсорбции.

Analytical Equation for Breakthrough Curves of Pollutant in the Process of Column Dynamic Adsorption

S. O. Travin, and Yu. I. Skurlatov

N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, * e-mail: TravinSO@yandex.ru

Received October 31, 2019

Abstract – A numerical simulation of pollutant breakthrough curves in the course of its passing through an adsorbent-filled filter column in the approximation of a stack of 20 theoretical plates is carried out. A model is proposed based on the standard S-shaped dependence in the form of logistic function depending upon an ‘internal time’ of the adsorption, calculated using the Langmuir isotherm. A general equation for mathematical description of the profile of the breakthrough curve is derived in analytical form describing the process of polluted media treatment by dynamic sorption in filter column with fixed-bed adsorbent layer.

Keywords: dynamic adsorption, fixed-bed adsorbent layer, breakthrough curve, adsorption equilibrium constant, adsorption capacity, adsorption simulation models.

ВВЕДЕНИЕ

Динамическая адсорбция широко используется в различного рода фильтрующих устройствах, чаще всего представляющих колонку с неподвижным слоем адсорбента. Такие фильтры применяют для обработки промышленных отходящих газов, а также очистки питьевых и сточных вод. При этом поток газа или жидкости, содержащий загрязняющие вещества, по мере прохождения колонны постепенно снижает концентрацию загрязнителя, и в идеале к моменту выхода остаточный уровень уже соответствует значению, определяемому константой связывания загрязнителя на адсорбенте.

Важные динамические характеристики адсорбции в фильтрующей колонне, входящие в качестве параметров в уравнения Шилова и Шилова-Дубинина, могут быть получены из данных по времени действия колонки [1].

Кривые выхода были проанализированы в [2], предварительный анализ формы экспериментальных кривых показал, что динамическая адсорбция простейших неорганических веществ, таких как оксиды азота, на цеолитах наилучшим образом может быть описана моделью Уилера-Джонаса [3], фактически являющейся развитием модели Дубинина-Радущкевича [4].

В работе [5] рассмотрены различные математические модели, используемые для описания экспериментальных кривых выхода загрязнителя. В качестве базовой была принята логистическая форма кривой выхода (уравнение (1)), под которую может быть подогнано большое количество экспериментальных данных, взятых из литературы:

$$F = \frac{C(t)}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(a_0 - a_1 t)} \quad (1)$$

Здесь $C(t)$ – текущая концентрация адсорбата, C_0 – ее исходное значение до входа в колонку, a_0 и a_1 – эмпирические параметры логистического уравнения.

Функцией логистического типа (термин чаще всего используют в биологии и социальных науках), называют сдвинутый по абсциссе и ординате гиперболический тангенс. Точнее, $th(x)$ – это функция, изменяющаяся от -1 до +1. Чтобы превратить ее в логистическую кривую, ее надо сжать в два раза и сдвинуть вверх на 0,5, чтобы изменение было в диапазоне от 0 до 1. Кроме того, положение точки перегиба в уравнении (1) приходится на момент времени $t = \frac{a_0}{a_1}$, тогда как для самого тангенса гиперболического (нечетная функция) точка перегиба приходится на ноль.

Несмотря на широкое распространение логистической функции в популяционной биологии и социологии (где ее называют уравнением Фернхюльста), строго говоря, ее применение в химической кинетике является не вполне оправданным. Хотя бы потому, что минимальное значение 0 функция принимает лишь при значении аргумента $x = -\infty$, т.е. в минус бесконечности. Таким образом, для описания адсорбции такая модель уже не может быть принята без соответствующих оговорок, поскольку прохождение потока загрязнителя через фильтрующую колонку всегда развивается в конечном

диапазоне времени. При этом в нулевой момент времени количество адсорбированного вещества уже равно нулю, и именно с этого состояния адсорбента и адсорбата все и начинает развиваться.

С другой стороны, учитывая очень быстрый, по экспоненте, спад хвостов гиперболического тангенса, уже в нескольких единицах справа и слева от точки перегиба кривая с очень хорошей точностью обращается в 1 или в 0.

При изучении сорбции гексафторида урана на фториде натрия [1] нами были получены результаты, указывающие на то, что профиль концентрации загрязнителя вдоль фильтрующей колонки не вполне адекватно описывается кривой, имеющей форму гиперболического тангенса, по крайней мере, не при всех концентрационных и скоростных режимах.

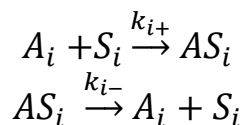
С целью уточнения вида этих зависимостей и вывода аналитического выражения для функции выхода мы провели исследование, публикуемое в этой работе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве первого приближения и базовой модели было взято одномерное распределение адсорбирующегося загрязнителя в колонке, которую условно разделили на 20 «тарелок». Такой детализации уже вполне достаточно для получения отчетливой картины. При этом для описания процессов на 20 тарелках потребовалось решение кинетических уравнений для 63 веществ и 61 реакции (3 x 20 плюс вспомогательные переменные). Это достаточно времязатратная по сложности счетная задача. Поэтому дальнейшая детализация через увеличение числа компонентов модели представлялась нецелесообразной. Методика моделирования и используемые программные средства были идентичны описанным в [6].

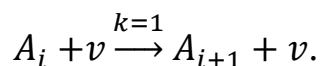
Все модельные расчеты проводились для диапазона скоростей, не превышающих время установления адсорбционного равновесия: $v \ll \frac{1}{\tau} \cong k_+$.

Суть динамической модели такова. В каждой тарелке имеют место стремящиеся к равновесию реакции сорбции и десорбции



Здесь i – номер «тарелки» или слоя в колонке, k_{i+} – константа скорости сорбции в i -м слое, k_{i-} – константа скорости десорбции. Для простоты модели в начальном приближении все константы, независимо от слоя были приняты одинаковыми. Хотя это необязательно и на скорость счета не влияет. В дальнейшем можем, например, рассмотреть колонку с температурным профилем или с отравлением, где все константы будут индивидуальны для слоя.

Кроме реакций, ответственных за адсорбционное равновесие, необходимо также включить перенос вдоль колонки в результате продува со скоростью v :



В левую часть уравнения параметр ν вошел, чтобы обеспечить пропорциональность переноса скорости продувки газа или жидкости носителя (хотя можно это делать и с помощью константы скорости переноса, но менее удобно). В правую часть скорость продувки вошла, чтобы обеспечить ее нерасходуемость в процессе переноса. Это обычный прием в численном моделировании задач химической кинетики.

Теперь посмотрим, что показало численное моделирование.

Во-первых, как это и следует из самой модели, увеличение фактического номера тарелки соответствует сдвигу по времени (задержке) на период ее достижения. Так, в нашей модели кривая для 15-й тарелки повторяет кривую для 0-й со сдвигом на 30 секунд (или условных единиц времени) при выбранной скорости продувки $\nu = 0,5$ (рис. 1).

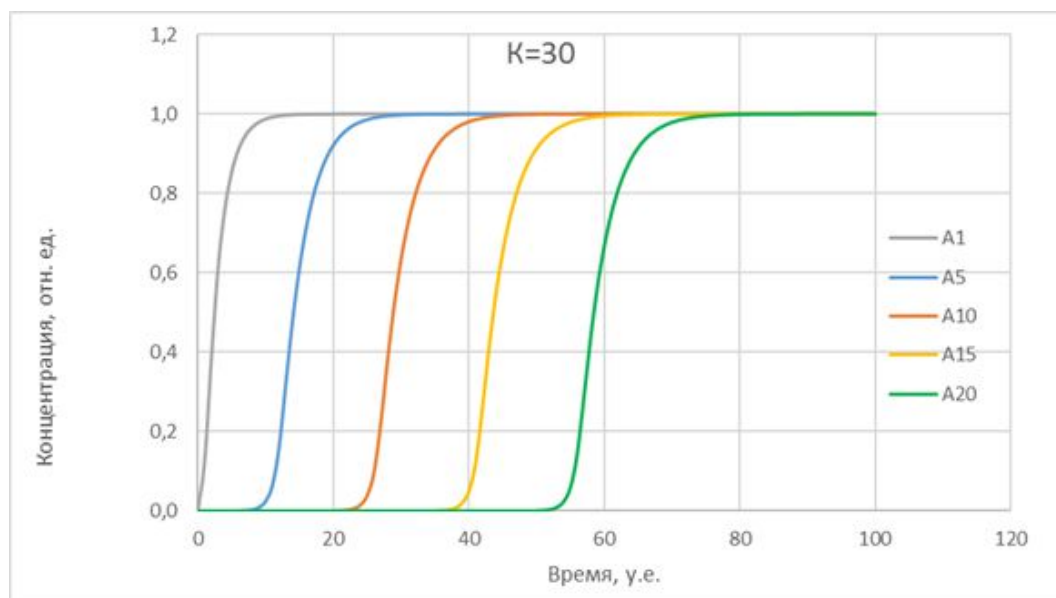


Рис. 1. Увеличение номера тарелки на пять единиц при скорости продувки $\nu = 0,5$ приводит к сдвигу зависимости концентрации адсорбированного вещества в слое (временной задержке) на 10 единиц времени. Индексы A1 – A20 соответствуют номеру тарелки.

Эта диаграмма приведена для случая сравнительно большой константы сорбции

$$K = \frac{k_+}{k_-} = 30.$$

Однако в этом случае сама кривая уже не слишком похожа на логистическую. Она становится более похожей на логистическую при меньших константах связывания, хотя при этом ухудшается подобие по сдвигу времени. Следующие две диаграммы (уменьшаем константу адсорбции каждый раз на порядок) демонстрируют, как трансформируются адсорбционные профили (рис. 2 и 3).

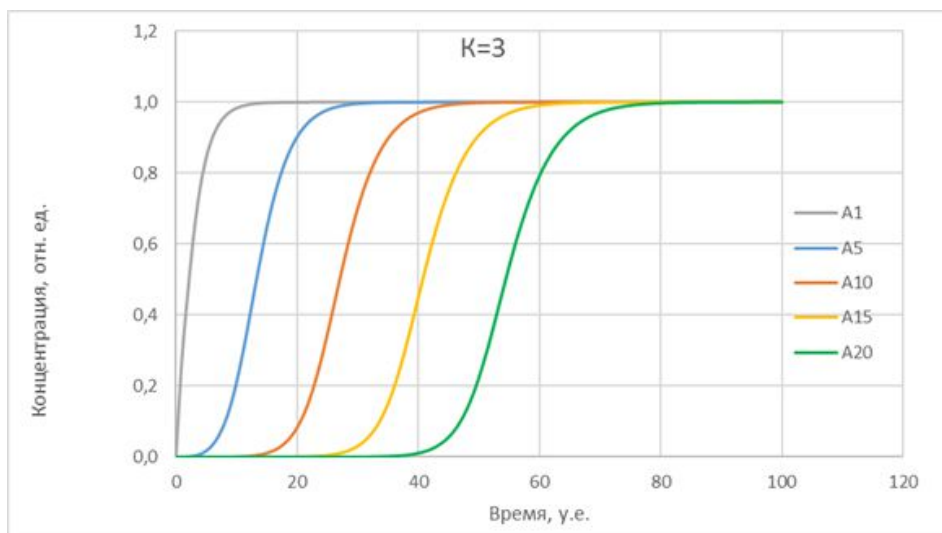


Рис. 2. Зависимости концентрации загрязнителя для $K = 3$. Так же, как в случае рис. 1 скорость продувки $\nu = 0,5$. Индексы A1 – A20 соответствуют номеру тарелки.

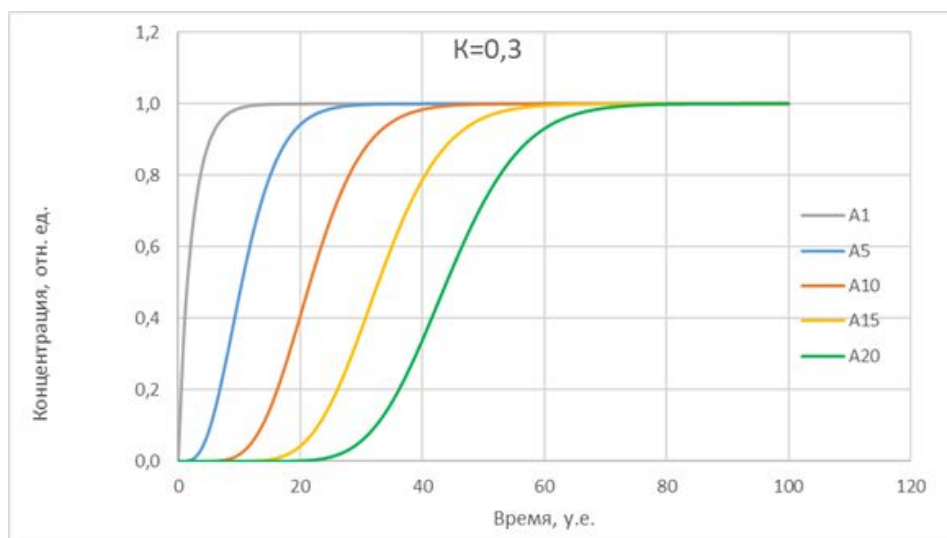


Рис. 3. Зависимости концентрации загрязнителя для $K = 0,3$. Так же, как в случае рис. 1 скорость продувки $\nu = 0,5$. Индексы A1 – A20 соответствуют номеру тарелки. Искажение формы кривой в зависимости от номера тарелки более сильное, чем в случае рисунков 1 и 2. Обращаем внимание на то, что именно для малых констант связывания (и только для них) профиль выхода становится симметричным и соответствует форме гиперболического тангенса. Также важно подчеркнуть, что время защитного действия фильтра зависит только от скорости продувки, но практически не зависит от константы адсорбционного равновесия.

При увеличении константы связывания адсорбционные профили все меньше становятся похожими на логистические. Сделаем следующие два шага по увеличению константы адсорбции на порядок (30 уже было, теперь рассмотрим 300 и 3000) (рис. 4, 5).

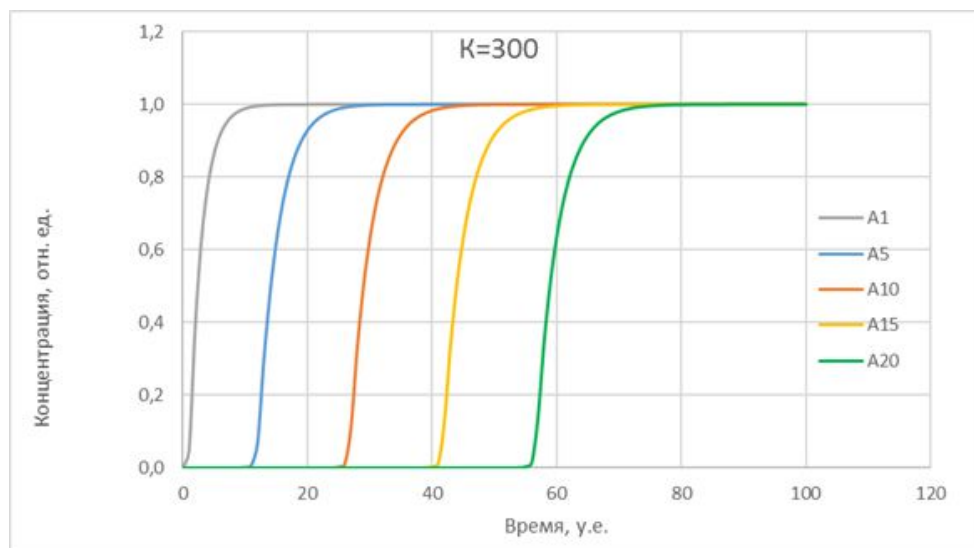


Рис. 4. Зависимости концентрации загрязнителя для $K = 300$. Так же, как в случае рис. 1 скорость продувки $v = 0,5$. Индексы A1 – A20 соответствуют номеру тарелки.

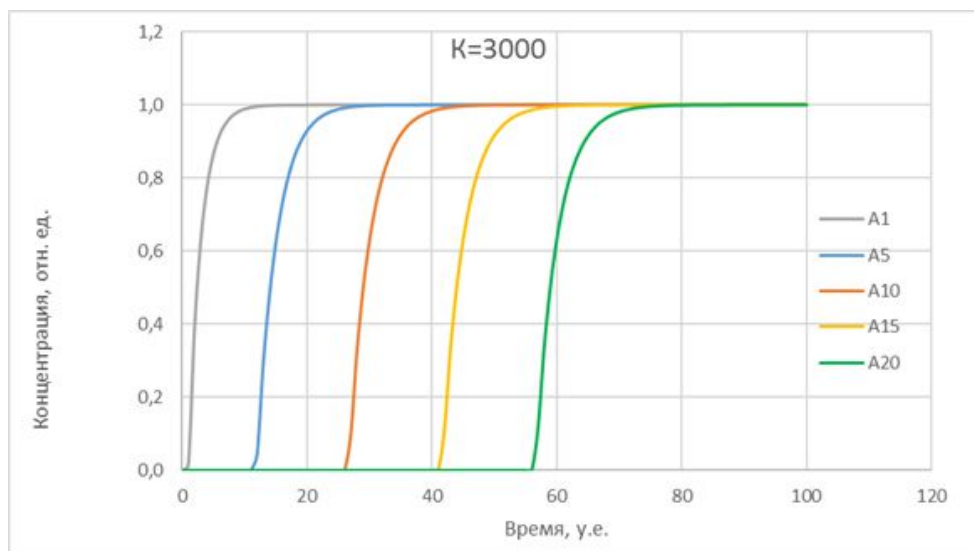


Рис. 5. Зависимости концентрации загрязнителя для $K = 3000$. Так же, как в случае рис. 1 скорость продувки $v = 0,5$. Индексы A1 – A20 соответствуют номеру тарелки.

Можно еще добавить, что все изменения характера профиля происходят в диапазоне констант 3–300 (умеренное связывание). Увеличение константы выше 300 (и так уже все связано) или уменьшение ниже 3 (все равно ничего не связано) не дают дополнительного искажения формы.

Приведем картинку, подтверждающую то, что пространственное распределение получается из временного и, наоборот, путем элементарного преобразования по формулам:

$$x = v \cdot t \quad \text{или} \quad t = x/v$$

На следующем рисунке дан пространственный срез по 20 тарелкам для различных моментов времени при $t = 30$. Следует подчеркнуть, что это

именно результат численного моделирования, а не использование упомянутого преобразования. По понятной причине для достижения «портретного» сходства нумерация тарелок на диаграмме приводится в обратном порядке. Этот рисунок относится к $K = 300$ (рис. 6).

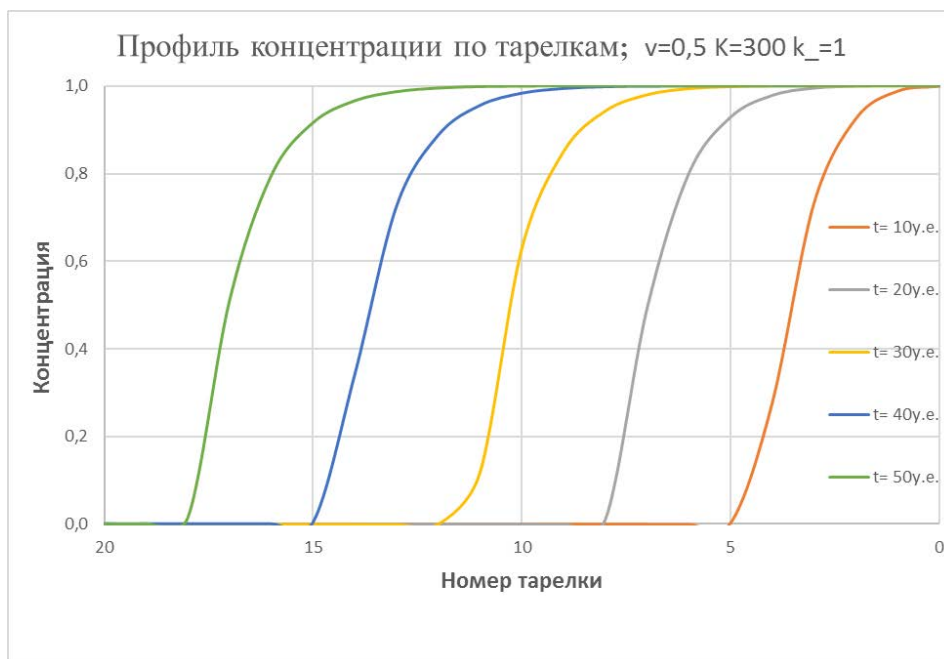


Рис. 6. Профили концентрации загрязнителя для $K = 300$. Так же, как в случае рис. 1 скорость продувки $v = 0,5$. Времена указаны в маркировке кривых. Форма зависимости от номера тарелки идентична временному профилю для фиксированного слоя. Фактически сканирование вдоль колонки эквивалентно развертке по времени.

Теперь разберемся с тем, насколько кривые адсорбционного профиля отличаются от логистического типа (рис. 7).

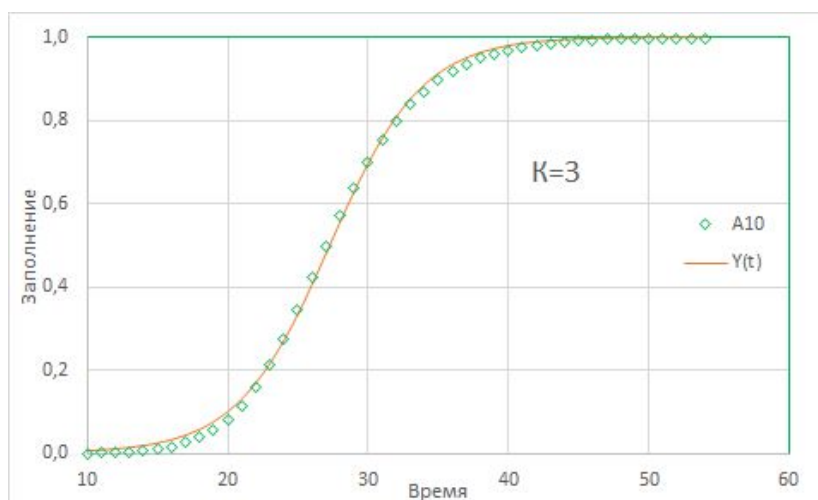


Рис. 7. Временной профиль концентрации загрязнителя на середине колонки для $K = 3$. Зеленые ромбики – это результат численного моделирования в кинетической программе, а красная сплошная линия – подгон по формуле (2), аналогичной (1).

$$Y = \frac{1 + \tanh\left(\frac{x - x_0}{\sigma}\right)}{2} \quad (2)$$

Видно, что для малых констант равновесия адсорбции ($K \leq 3$) степень визуального сходства модельной кривой и логистической велика. Но уже увеличение константы на порядок сильно искажает профиль (рис. 8). В левой нижней части диаграммы искажения существенны. При этом увеличение константы адсорбционного равновесия в этом диапазоне приводит к искажению формы профиля, левая его часть заметно отличается от гиперболического тангенса.

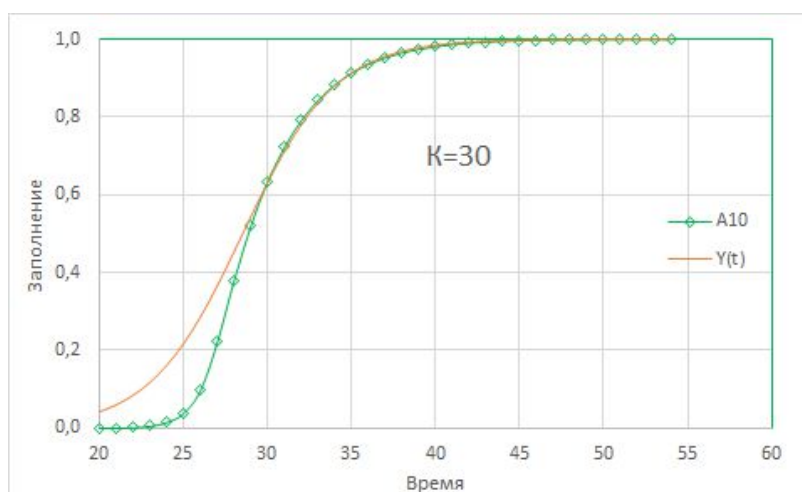


Рис. 8. Временной профиль концентрации загрязнителя на середине колонки для $K = 30$. Зеленые ромбики – это результат численного моделирования в кинетической программе, а красная сплошная линия – подгон по формуле (2).

Дальнейшее увеличение константы сорбции приводит к дальнейшему искажению профиля (рис. 9):

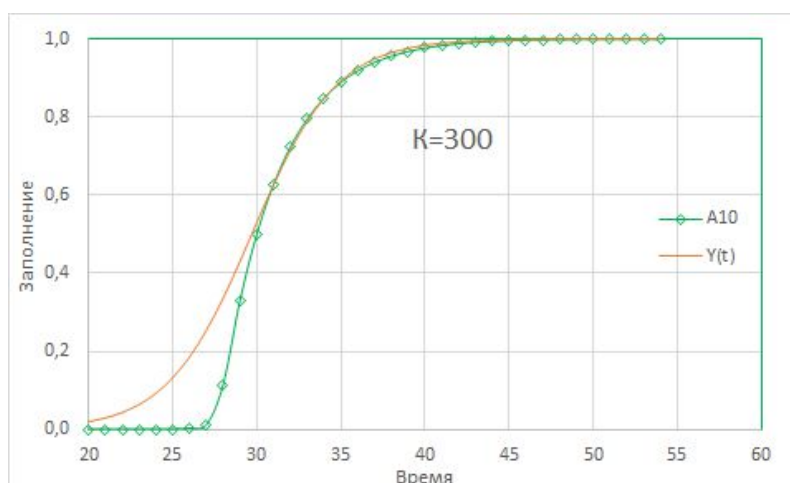


Рис. 9. Временной профиль, аналогичный приведенному на рис. 8, но для $K = 300$. Зеленые ромбики – это результат численного моделирования в кинетической программе, а красная сплошная линия – подгон по формуле (2).

Еще раз напомним, что при увеличении константы равновесия свыше 300 дополнительных изменений уже не происходит. Кривые для $K = 3000$ и $K = 300$ совпадают с точностью до толщины линии.

Теперь задумаемся, почему для малых констант связывания логистическая аппроксимация работает удовлетворительно, а для больших – совсем нет?

Ответ приходит с очевидностью при рассмотрении функции связывания (изотермы) Лэнгмюра (рис. 10):

$$\Theta = \frac{KC}{1 + KC} \quad (3)$$

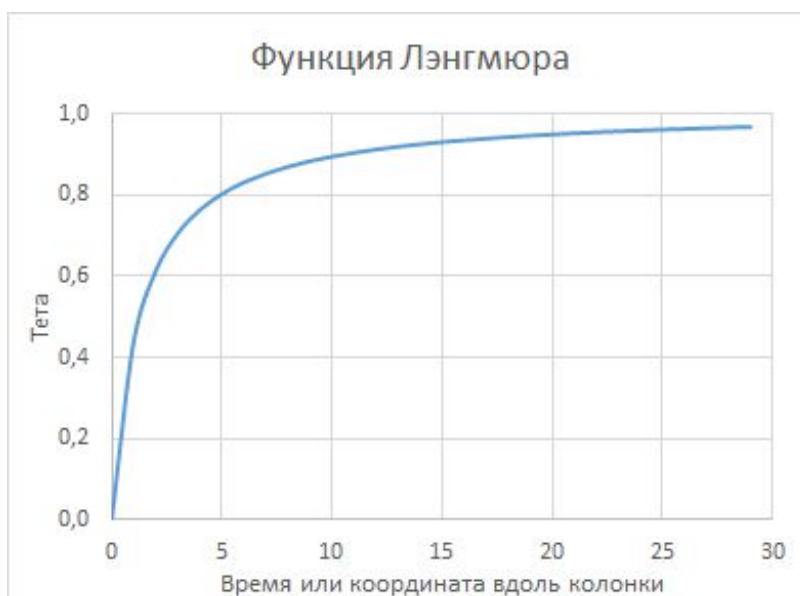


Рис. 10. Дробно-линейная функция, соответствующая изотерме Лэнгмюра. Обращаем внимание, что по оси абсцисс идет не концентрация, а время или номер тарелки в колонке. Такая развертка получается при искусственном сканировании концентрации пропорционально времени. Этот прием моделирования более подробно описан нами в [6].

На начальном участке (что соответствует либо малой концентрации адсорбата либо малой константе равновесия) функция Лэнгмюра линейна. Увеличение произведения KC приводит к существенным нелинейным искажениям, в пределе – с выходом на насыщение.

Что произойдет при подстановке в качестве аргумента в логистическую сигмоиду не самой координаты, а функции Лэнгмюра от нее?

А вот что (рис. 11):

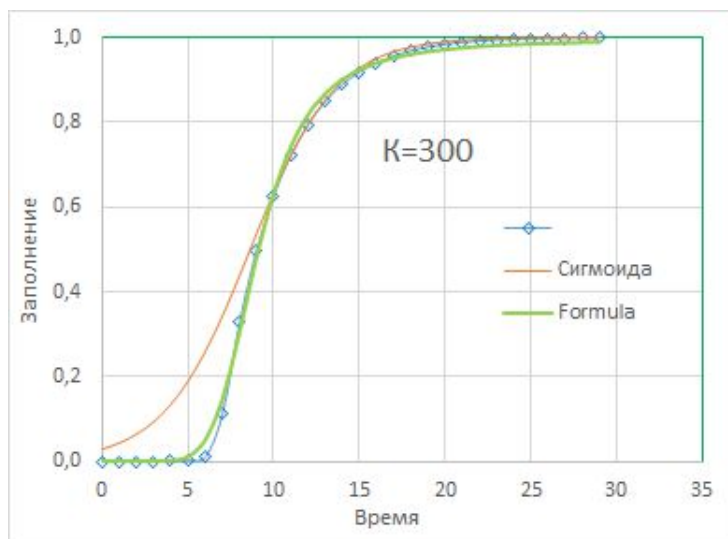


Рис. 11. Сравнение кинетической модельной кривой (ромбики) с аппроксимацией по логистической формуле (2) с подстановкой эффективного расчетного времени вместо астрономического. Зеленая кривая модельной аппроксимации почти идеально ложится на данные, полученные из кинетической программы. Для сравнения красным приведена форма гиперболического тангенса.

Смысл такого преобразования состоит в том, что скорость реального продвижения поллютанта (загрязнителя) зависит от степени его связывания с неподвижной подложкой адсорбента. В передвижении участвуют лишь те молекулы, которые находятся в равновесии с подложкой. Точно на таком же разделении по времени выхода основан метод хроматографии.

Теперь вместо ранее «очевидного» времени $t = \frac{x-x_0}{v}$ должно быть подставлено время, «исправленное» на реальную скорость движения загрязняющего адсорбата:

$$v \rightarrow \frac{1 + Kv}{Kv}$$

И вот теперь та самая долгожданная искомая функция:

$$Y = \frac{1 + \tanh\{K(x - x_0) / [1 + K(x - x_0)] / \sigma_1\}}{2} \quad (4)$$

или

$$Y = \frac{1 + \tanh\left(\frac{\frac{K(x - x_0)}{1 + K(x - x_0)}}{\sigma_1}\right)}{2} \quad (4a)$$

Параметр сигма (σ) в этом уравнении, разумеется, имеет другое численное значение, чем в уравнении (2). Если в первом случае (в простой формуле 2) сигма отражает примерную ширину распределения и приближается к числу тарелок, равному 20, то во втором случае $\sigma_1 \approx 1$, что соответствует размаху изменений лэнгмюровской функции Θ в диапазоне от 0 до 1. Но фитинг (англ. fitting) или симулирование формы кривой оказался вполне удовлетворительным.

Важно отметить, что единственным подгоночным параметром уравнения (4) является не некий эмпирически подгоняемый и априори неизвестный «логистический фактор», а имеющая вполне конкретный физический смысл и определяемая в независимых экспериментах лэнгмюровская константа адсорбционного равновесия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами выведена в аналитическом виде общая формула для математического описания профиля выходной кривой $C(x)/C_0$ процесса динамической сорбционной очистки в фильтрующих колонках.

$$C(x)/C_0 = (1 + \tanh(\frac{K(x - x_0)}{1 + K(x - x_0)}/\sigma))/2.$$

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ФИЦ ХФ РАН № 46.15 госзадания № 0082-2014-0005 (номер государственной регистрации ЦИТИС: АААА-А17-117091220076-4).

ACKNOWLEDGEMENT

This work was performed as part of the Basic Research Program No. 46.15 of the N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, in accordance with Government Task No. 0082-2014-0005, Government Registration No. АААА-А17-117091220076-4.

Список литературы:

1. Громов О.Б., Утробин Д.В., Травин С.О., Ахтямова М.Л., Михеев П.И. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: материаловедение и новые материалы. 2018. № 1 (92). С. 65.
2. Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Берлин А.А., Мясоедов Б.Ф. // Химическая безопасность. 2017. Т. 1. № 1. С. 10. DOI: 10.25514/CHS.2017.1.11430.
3. Jonas L.A., Rehrmann J.A. // Carbon. 1973. V. 11. No. 1. P. 59. DOI: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(73\)90008-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(73)90008-0).
4. Дубинин М.М., Радушкевич Л.В. // Докл. АН СССР. 1947. Т. 55. С. 331.
5. Кумпаненко И.В., Иванова Н.А., Дюбанов М.В. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. No. 3. P. 52. DOI: 10.1134/S0207401X1903004X.
6. Травин С.О., Громов О.Б., Утробин Д.В., Роцин А.В. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 11. С. 5. DOI: 10.1134/S0207401X19110116.

References:

1. Gromov O.B., Utrobin D.V., Travin S.O., Akhtyamova M.L., Mikheev P.I. // Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Ser.: materialovedenie i novyye materialy [Issues of atomic science and technology. Ser.: Materials science and novel materials]. 2018. No. 1 (92). P. 65 [in Russian].

2. *Kumpanenko I.V., Roshchin A.V., Berlin A.A, Myasoedov B.F.* // Him. bezop. [Chemical safety science]. 2017. V. 1. No. 1. P. 10. DOI: 10.25514/CHS.2017.1.11430 [in Russian].
3. *Jonas L.A., Rehmann J.A.* // Carbon. 1973. V. 11. No. 1. P. 59. DOI: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(73\)90008-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(73)90008-0).
4. *Dubin M.M., Radushkevich L.V.* // Doklady AN SSSR [Transactions of the USSR Academy of Sciences]. 1947. V. 55. P. 331 [in Russian].
5. *Kumpanenko I.V., Ivanova N.A., Dyubanov M.V. et al.* // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2019. V. 13. No. 2. P. 328. DOI:10.1134/s1990793119020040.
6. *Travin S.O., Gromov O.B., Utrobin D.V., Roshchin A.V.* // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2019. V. 13. No. 6 (in press).

Математические модели для проектирования композиционных материалов с барьерными свойствами

В. К. Гореленков

ООО Научно-исследовательский институт эластомерных материалов и изделий
(ООО «НИИЭМИ»), Москва, Россия, e-mail: mail@niemi.com

Поступила в редакцию 20.11.2019 г.

Аннотация – Одним из важных направлений обеспечения химической безопасности являются разработка и совершенствование средств индивидуальной защиты для персонала химически опасных объектов и аварийно-спасательных подразделений МЧС. Современные средства индивидуальной защиты от опасных веществ выполняются на основе многослойных полимерных композиционных материалов с барьерными свойствами. Обоснована актуальность математического моделирования процессов тепло-массопереноса при проектировании этих изделий и материалов для них, с учетом широкого набора воздействующих токсичных и агрессивных сред и различных по мощности и природе тепловых факторов. В статье представлен обзор математических моделей для описания тепло- и массопереноса через полимерные (в том числе композиционные) материалы, теплозащитные покрытия, поглощающие системы. Приведены наработанные к настоящему времени приемы решения входящих в них уравнений, которые успешно используются в смежных областях инженерной деятельности и могут быть рекомендованы для проектирования новых защитных материалов и покрытий.

Ключевые слова: чрезвычайно опасные и высокоопасные вещества, полимерные и композиционные защитные материалы, барьерные свойства, тепло- массоперенос, математическое моделирование.

Mathematical Models for Designing Composite Materials with Barrier Properties

V. K. Gorelenkov

Scientific Research Institute of Elastomeric Materials and Articles, LLC (NIEMI),
Moscow, Russia, e-mail: mail@niemi.com

Received November 11, 2019

Abstract – One of the most urgent tasks of ensuring chemical safety is the development and improvement of personal protective equipment required for the work of the staff of chemically hazardous facilities and emergency rescue units of the Ministry of Emergencies. Modern personal equipment for protection against hazardous substances is based on multilayer polymer composite materials with barrier properties. The relevance of mathematical modeling of heat and mass transfer processes used for designing these products and materials is justified, taking into account a wide range of toxic and aggressive environments and thermal factors of different types and origin. The article provides an overview of mathematical models describing heat and mass transfer through polymeric (including composite-based) materials, heat-protective coatings, absorbing systems, etc. A series of developed to date techniques for solving the appropriate equations are summarized, which have been successfully used in related engineering fields and can be recommended for designing novel protective materials and coatings for the corresponding purpose.

Keywords: extremely hazardous and highly hazardous substances, polymer and composite protective materials, barrier properties, heat and mass transfer, mathematical modeling.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность разработки новых средств индивидуальной защиты человека от аварийных химически опасных веществ

Актуальность разработки средств индивидуальной защиты (СИЗ) человека от аварийных химически опасных веществ (АХОВ) продиктована большим количеством предприятий, отнесенных к категории химически опасных объектов. По данным МЧС России, в 2018 г. число опасных производственных объектов химического комплекса составило 3035 (в 2017 г. – 3272) [1]. При этом особую опасность представляют предприятия, на которых используются, хранятся и образуются в результате производственной деятельности АХОВ, в том числе со значительным превышением предельно допустимой концентрации этих веществ в воздухе рабочей зоны.

Актуальность проблемы обусловлена также наличием в промышленном обороте сотен тысяч других опасных химических веществ. К предприятиям такого типа относятся заводы и комбинаты химической, а также нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. Помимо этого, к категории опасных отнесены предприятия пищевой и мясомолочной промышленности и даже некоторые продовольственные базы, использующие аммиак в качестве теплоносителя холодильных установок. Также к опасным объектам относятся очистные сооружения, использующие в качестве дезинфицирующего вещества хлор. Сюда же относятся железнодорожные станции, имеющие пути отстоя подвижного состава с ядовитыми веществами, пункты погрузки и выгрузки ядовитых веществ, а также склады и базы хранения ядовитых веществ, используемых для дезинфекции, дезинсекции, дератизации и т.д.

По данным МЧС России, в 2018 году в Российской Федерации произошло 266 чрезвычайных ситуаций, из них 190 – техногенного характера. В государственном докладе по итогам деятельности МЧС за 2018 год также отмечается, что к проблемным вопросам функционирования профессиональных аварийно-спасательных служб и формирований, обслуживающих объекты химического комплекса, относится необеспеченность сотрудников служб в полном объеме защитными костюмами, воздушными дыхательными аппаратами, средствами вентиляции легких [1].

Краткая характеристика веществ по степени опасности

Все химические вещества по степени воздействия на организм человека, согласно ГОСТ 12.1.007, разделены на четыре 4 класса опасности. К первому классу относятся вещества чрезвычайно опасные, а ко второму классу – вещества высокоопасные. ПДК вредных веществ в воздухе рабочей зоны для веществ первого класса определены на уровне менее $0,1 \text{ мг/м}^3$, а для веществ второго класса – $0,1\text{--}1,0 \text{ мг/м}^3$. Значения ПДК для веществ третьего класса находятся в диапазоне $1,0\text{--}100,0 \text{ мг/м}^3$. Остальные вещества относятся к веществам четвертого класса опасности и для человека не опасны.

В соответствии с этими классами, предприятия также подразделяются на четыре категории по возможным зонам заражения и опасности воздействия на население.

Актуальность проектирования новых более эффективных материалов для средств индивидуальной защиты

Совершенствование средств индивидуальной защиты продиктовано необходимостью улучшения безопасности спасателей и ликвидаторов, а также требуется для обеспечения лучшей эргономики и снижения массы носимого снаряжения при выполнении аварийно-спасательных работ.

Подробная классификация защитных костюмов и средств обеспечения дыхания может стать предметом отдельной публикации. Здесь же отметим только, что общей для всех типов СИЗ была и остается проблема разработки материалов, в которых были бы износостойкие наружные эластичные слои, тканевые армирующие слои и высоко-непроницаемые барьерные слои, которые могли бы обеспечить защиту в очень жестких условиях. Не менее важна разработка материалов и поглощающих систем фильтрующего типа, которые защищают пользователя при относительно невысоких концентрациях вредных веществ в воздухе.

Актуальной задачей может считаться достижение требуемых механических, термических и фильтрующих характеристик как можно более тонкими слоями, что является непременным условием снижения общего веса снаряжения.

Цель работы – на основе анализа современных представлений о кинетике тепло- и массопереноса предложить соответствующие математические модели для оценки параметров процессов взаимодействия низкомолекулярных физически и химически агрессивных веществ с полимерными преградами, тепловых факторов с композиционными системами и слоистыми структурами, выявить их особенности, уточнить критерии для проектирования композиционных защитных материалов с барьерными свойствами.

Кроме того, интересно оценить подходы к моделированию физико-химических явлений в гетерогенных средах, что может оказаться полезным при проектировании фильтрующе-сорбирующих пакетов защитных материалов с мембранными и поглощающими свойствами.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА В ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ И ДРУГИХ ПРОНИЦАЕМЫХ СРЕДАХ

Основные уравнения процессов тепло- и массопереноса

Предварительно следует отметить, что во всех защитных костюмах толщина композитного материала многократно меньше, чем его характерные размеры «в длину и ширину». Поэтому без ограничения общности мы будем рассматриваться только одномерные процессы переноса через бесконечную пластину. Действительно, ее возможные изгибы, складки и процессы передачи вещества или энергии вдоль защищающего слоя существенно менее интересны,

чем их поперечное распространение через относительно тонкий слой материала, отделяющего агрессивную среду от защищаемого пространства.

В самом общем случае распространение вещества или тепловой энергии в произвольной среде описывается уравнением диффузии (или совершенно однотипным ему уравнением теплопроводности):

$$\frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot [D(C(t), \vec{r}) \cdot \nabla C(\vec{r}, t)] - \nabla [(\vec{v}(\vec{r}, t) \cdot C(\vec{r}, t))] + w(\vec{C}, \vec{r}, t) \quad (1)$$

В правой части уравнения (1) первый член описывает стохастические или собственно диффузионные процессы, второй соответствует конвекционному переносу и третий – скорости генерации или исчезновения вещества в ходе химических реакций. Здесь:

$\vec{r}$ – вектор пространственных координат точки;

$C(\vec{r}, t)$ – концентрация вещества в этой точке, зависит и от времени;

$\vec{v}(\vec{r}, t)$ – зависящая и от координат, и от времени скорость конвекции;

$D(C(t), \vec{r})$ – коэффициент диффузии, в общем случае зависящий и от координат матрицы, и от концентрации продиффундировавшего в нее компонента;

$w(\vec{C}, \vec{r}, t)$ – скорость химического процесса, описываемая, например, законом действующих масс.

Поскольку нас интересуют только одномерные процессы переноса поперек защитного материала, мы можем перейти к одномерному представлению (здесь x – координата, перпендикулярная защищающей поверхности)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} + f(x, t). \quad (2)$$

В случаях, не осложненных сорбцией на поверхности и химическими превращениями в толще защитного слоя, и предполагая отсутствие «протечек» через поры в матрице, мы можем исключить из уравнения (2) второй и третий члены, а также положить коэффициент диффузии (теплопроводности) пространственно независимым. Тогда уравнения законов Фика и Фурье примут максимально простую форму, часто используемую для оценок в инженерных расчетах [2–4].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3a)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \cdot \frac{\rho}{c_v} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (3b)$$

Здесь вариант (3a) относится к массопередаче, а (3b) – к теплопроводности.

Используемые параметры имеют в системе СИ размерности:

C – концентрация диффундирующего агрессивного вещества, кг/м³;

T – температура, К;

x – пространственная координата, м;

t – время, с;

D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$;

c_v – теплоемкость матрицы (не путать с теплоемкостью диффундирующего загрязнителя!), $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$;

ρ – плотность матрицы, $\text{кг}/\text{м}^3$;

λ – коэффициент ее теплопроводности, $\text{Дж}/(\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$.

В реальных обстоятельствах на диффузию и теплопередачу могут накладываться и другие явления. В ряде случаев происходит физическое изменение, например, при контакте застеклованного полимера с низкомолекулярной жидкостью. Диффузионный процесс вглубь полимера весьма затруднен, но граница расстеклования движется от контактирующей поверхности к тыльной стороне материала, что может быть вызвано пластифицирующим действием растворителя. При этом, очевидно, скорость диффузионного переноса через расстеклованный (= пластифицированный) слой существенно выше, чем скорость движения границы расстеклования. Поэтому количество молекул низкомолекулярного вещества (НМВ), необходимых для перехода макромолекул из застеклованного в высокоэластичное состояние на движущейся границе, поддерживается на достаточном уровне.

Подобный же с точки зрения математического описания процесс происходит при намерзании льда в воде (задача Стефана) или обратного ему процесса таяния. В обоих случаях наряду с уравнениями (3а) и (3б) используется уравнение движения границы фазового перехода $x_{\text{гп}} = y(t)$, и задача решается [5, 6] для области пространства $0 \leq x \leq y(t)$.

Совершенно аналогичный пример ограничения области диффузии или распространения тепла будет для пластины, уменьшающейся по толщине, если после набухания полимера происходит его растворение в жидкой физически активной среде [7].

В любом из перечисленных случаев решение краевой задачи (при постоянстве коэффициента диффузии) может быть получено с помощью фундаментального решения уравнения теплопроводности или диффузии

$$C(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \cdot e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt}}. \quad (4)$$

Однако, если наблюдается явно выраженное взаимодействие полимера с физически-активной средой, коэффициент диффузии оказывается функцией концентрации НМВ в материале. Тогда приходится решать неусеченное уравнение в форме:

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\partial F}{\partial x} \left(D(x, t) \cdot \frac{\partial F}{\partial x} \right). \quad (5)$$

Краевые задачи с основным уравнением в форме (5), где F это концентрация или температура (в зависимости от задачи) аналитически для общего случая не решены. Однако есть подходы, основанные на том, что фундаментальные свойства уравнения сохраняются и для зависящего от координат коэффициента диффузии. Так, в [8] Шервуд с соавторами использует подстановку фундаментального инварианта $\eta = -x/2t^{1/2}$. Тогда:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{1}{2t^{1/2}} \cdot \frac{dC}{d\eta} \quad \text{и} \quad \frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{X}{4t^{3/2}} \cdot \frac{dC}{d\eta}. \quad (6)$$

Откуда осуществляется переход к дифференциальному уравнению, имеющему одну независимую переменную:

$$-2\eta \frac{dC}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left(D(C) \cdot \frac{dC}{d\eta} \right). \quad (7)$$

Интересный подход использован в [9] для расчета теплофизических свойств защитных покрытий. Использовано уравнение Фурье-Кирхгоффа, в котором коэффициент теплопроводности «расщеплен» на не зависимую и зависимую от координат компоненты.

$$\frac{d[(c_v \rho) \cdot T]}{dt} = \lambda' \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda'' \frac{\partial T}{\partial x} \right). \quad (8)$$

Краевые задачи с переменными $\eta(T)$, $\rho(T)$ и $c(T)$ также пока решаются численными методами.

В последнее время появились решения (в том числе в аналитической форме), где изменение коэффициента диффузии и коэффициента теплопроводности задается временной зависимостью. В этом случае основное уравнение процесса представляется в форме (9а) и (9б) [9]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (9a)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda(t)}{c_v \rho} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (9б)$$

Более подробно с приемами ухода от сложных зависимостей D и λ от концентраций, температуры, координат и времени можно ознакомиться в монографии [11].

В тех случаях, когда диффузия осложнена сорбционным процессом, например, в пористых материалах, обладающих связывающими диффундирующее вещество свойствами по всему объему образца, используется следующая форма уравнения переноса

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x)}{\partial x^2} - \frac{\partial S(x)}{\partial t}, \quad (10)$$

являющегося разновидностью уравнения (2), в котором химический сток связан с адсорбирующими свойствами матрицы.

Здесь S – количество сорбированного вещества (кг/м^3), а член $\partial S / \partial t$ соответствует скорости иммобилизации молекул (независимо от физико-химической природы процесса их связывания), в результате которой сорбированные молекулы изымаются из потока НМВ через материал [12, 13].

В задачах теплопереноса под стоком (источником) тепла понимается эндотермический или экзотермический процессы при термохимических превращениях в материале [14, 15].

Один из простейших вариантов появления источников в результате теплового взрыва или движения тепловой волны изложен в работе [16]. Уравнение теплопередачи принимает вид

$$c_m \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q \rho \frac{\partial \eta}{\partial t} \quad (11)$$

$$\text{Здесь } \frac{\partial \eta}{\partial t} = k \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \cdot \varphi(\eta),$$

где $\varphi(\eta)$ - кинетическая функция, К/с; Q – вклад теплового источника, Дж/кг.

Новые данные по диффузии в интерпретации теории свободного объема свидетельствуют о том, что в процессе переноса через аморфные полимеры происходит релаксационное перераспределение свободного объема. В этом случае также используется аналогичная (11) форма (12) уравнения со стоком [17].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \rho \frac{\partial N}{\partial t}, \quad (12)$$

где $\partial N / \partial t$ - скорость изменения избыточного свободного объема, с^{-1} ; ρ – исходная плотность полимера, кг/м^3 .

При наличии химической реакции n -го порядка в твердом теле [18], идущей до достижения равновесной концентрации C' , для скорости химического «стока» в уравнении (2) используют выражение:

$$f(x, t) = k_n (C(x, t) - C')^n. \quad (13)$$

По сути, в последнем уравнении скорость стока вещества представлена в виде степенной функции от концентрации исходного реагента. В работе [19] показано, что практически все уравнения изотермической кинетики можно выразить подобным степенным выражением.

Если же в ходе проникания существенен диффузионный отток продуктов обратимой химической реакции [20], то необходимо использовать систему уравнений (13а'–13а'').

$$\begin{cases} \frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - k_1 (C_A - C_B/K) \\ \frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} - \nu k_1 (C_A - C_B/K) \end{cases} \quad (13a')$$

$$(13a'')$$

где C_A и C_B – концентрации реагентов в материале, кг/м^3 ;

k_1 – константа скорости реакции, с^{-1} ;

K – константа равновесия, безразмерная величина (б/р);

ν – стехиометрический коэффициент пропорциональности, б/р.

В задачах массо- и теплопереноса через пористые системы, в которых возникает конвективный перенос, используют уравнения, описанные в работе

[21], а для описания массопереноса в застеклованных полимерах – в работах [22, 23].

В работах А.В. Лыкова [24] была обоснована возможность использования при описании процессов тепло- и массопереноса релаксационной составляющей, которая учитывает конечную скорость переноса тепла и массы. Обычно это наблюдается при высокоскоростном прогреве металлов, при интенсивной сушке пористых тел.

Сами по себе классические параболические уравнения теплопроводности или диффузии типа (2) не описывают реальной физики процессов, так как предполагают «мгновенное» установление поля температур (или концентраций) во всем пространстве. В итоге, получается будто тепловое или концентрационное возмущение распространяется с бесконечной скоростью, что физически бессмысленно. Другой парадокс - это то, что из уравнения теплопроводности при определенных граничных условиях можно «вычислить» бесконечную величину теплового потока.

Для устранения этих противоречий в работах было предложено дополнить тепловой поток добавочным релаксационным членом (см., например, [25] или [26]):

$$q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} - \tau_r \frac{\partial q}{\partial t}, \quad (14)$$

где q – тепловой поток;

T – температура;

λ – коэффициент теплопроводности.

Характерное время релаксации $\tau_r = \alpha / w^2$ определяется коэффициентом температуропроводности α и скоростью перемещения теплового возмущения w .

На основе формулы (14) выводится гиперболическое уравнение теплопроводности:

$$\frac{\partial T(x, t)}{\partial t} + \tau_r \frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial t^2} = \alpha \frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2}. \quad (15)$$

Уравнения гиперболического типа (15) были использованы в ряде работ по тепло- и массопереносу, где надо было учесть замедленность изменения тепловых и концентрационных полей, вызванных различными причинами: расстеклованием (скорость движения границы расстеклования соизмерима со скоростью диффузионного процесса); сорбцией на частицах наполнителя; фазовыми переходами. Так называемые Лыковские модели были развиты на примерах областей с изменяющимися границами и в ряде других задач.

Совокупность более сложных процессов рассмотрена в задачах, учитывающих химическое связывание, наличие источника вещества, диффузию и конвективный перенос при ионном обмене [27, 28]. Уравнение сохранения энергии в аналогичном тепловом процессе описано в [29, 30].

В работе [31] рассмотрены условия, при которых скорость движения высокой концентрации НМВ в полимере контролируется возникающими в нем

напряжениями. Вообще, в этой объемной монографии практически исчерпывающе изложены вопросы получения приближенных аналитических решений линейных и нелинейных задач тепломассопереноса, теплового воспламенения и термоупругости для однослойных и многослойных конструкций. Приводятся практические таблицы интегральных преобразований в конечных и бесконечных областях, позволяющие по стандартной схеме выписать аналитические решения краевых задач нестационарной и стационарной теплопроводности. Монография также содержит аналитические методы решения краевых задач нестационарной теплопроводности в областях с движущимися границами, гиперболических моделей переноса, проблемы теплового удара и динамической термоупругости.

Диффузионный процесс, протекающий в деформируемой среде, математически описан в работах [32, 33], влияние электрохимических процессов в биологических мембранах рассмотрено в монографии [34].

Проникание через композиционные материалы может быть осложнено появлением новой фазы на границе раздела отдельных компонентов из-за нарушения адгезионного контакта; такой случай рассмотрен в [35].

Для описания импульсных воздействий или точечных источников тепла может быть использована δ -функция Дирака [36]. Еще один пример задания стока тепла с изменяющейся вдоль пространственной координаты мощностью [37] выглядит следующим образом:

$$c_m \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - q \exp(-kx). \quad (16)$$

Интенсивные тепловые процессы в полимерах, вызванные мощными источниками, могут приводить к возникновению волн деформаций и напряжений, а в ряде случаев – к взрывным разрушениям. Несколько классов задач, охватывающих решение системы уравнений с балансом энергии и количества движения, рассмотрены Э.М. Карташовым в обзорах [16, 30]. В качестве одного из примеров может быть приведена следующая связанная динамическая задача термоупругости для одного из частных случаев нагревания массивного тела:

$$(\lambda + 2\mu) \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} - (3\lambda + 2\mu)\alpha_t \frac{\partial T}{\partial x} = \rho \frac{\partial^2 U}{\partial t^2}; \quad (17a)$$

$$c_m \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - (3\lambda + 2\mu)\alpha_t T_0 \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial t}, \quad (17b)$$

где λ , μ – коэффициенты Ламе, Н/м²; U – перемещение, вызванное деформацией, м.

Таким образом, рассмотрение основных, наиболее часто встречающихся, реальных задач по тепло- и массопереносу из нескольких смежных областей науки и техники, показывает, что они сводятся в основном к решению перечисленных видов уравнений с несколькими вариантами задания начальных и граничных условий. Разумеется, круг рассмотренных частных случаев может быть расширен [29, 32–44].

Условия однозначности и дополнительные функции

Для того, чтобы получить количественное описание рассматриваемых процессов в пространстве и времени, т.е. «привязать» их к конкретным реальным системам, представляющим собой материалы, покрытия, детали и т.д., необходимо однозначно определить не только то, что происходит с началом процессов, но и в каком состоянии система была изначально, а также что происходит на ее границах.

Эти условия называются условиями однозначности. Они делятся на начальные и граничные условия.

Начальные условия указывают на распределение концентрации внутри рассматриваемой области. Задается (для одномерных задач) как

$$C(x, t) \Big|_{t=0} = f(x). \quad (18)$$

Вид функции $f(x)$ может быть различным: начиная от константы ($C = C_0$ или $T = T_0$), до любой алгебраической или тригонометрической функции, отражающей распределение вещества (температуры) в материале и с которой удобно проводить преобразования при решении.

Помимо начальных необходимо задавать и граничные условия краевой задачи, без конкретизации которых поведение системы остается неопределенным. Граничные условия могут определять значение самой функции на границе исследуемой области (Задача Дирихле) либо ее производной (задача Неймана). Также известна задача Робена, в которой задаются соотношения между функцией и ее производной, что физически соответствует взаимодействию тела с окружающей средой по закону конвективного теплообмена, предложенного Ньютоном. В соответствии с оговоркой, сделанной выше, мы приводим простейший вариант граничных условий для одномерной области, границей которой считается $x = x_0$.

$$C(x, t) \Big|_{\substack{t > 0 \\ x = x_0}} = \varphi(t); \quad (19a)$$

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \Big|_{\substack{t > 0 \\ x = x_0}} = \psi(t); \quad (19b)$$

$$\left\{ \alpha \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} - \beta [C(x, t) - C_\infty(t)] \right\} \Big|_{\substack{t > 0 \\ x = x_0}} = 0. \quad (19c)$$

Наконец, в практических условиях иногда используют четвертый тип краевого условия, обеспечивающий сопряжение потоков на внутренних границах контакта двух твердых тел или на границах контакта твердое тело – жидкость (газ):

$$\alpha_1 \frac{\partial C(x - x_0, t)}{\partial x} = \alpha_2 \frac{\partial C(x + x_0, t)}{\partial x}. \quad (19d)$$

Для систем НМВ - полимерный материал часто применяют модель экспоненциального нарастания поверхностной концентрации до $C^{\max}$ после мгновенного заполнения свободного объема [27, 45]. Это может происходить, например, при расстекловании полимера

$$C(x, t) \Big|_{\substack{t > 0 \\ x = x_0}} = C_0 + (C^{\max} - C_0) \left[1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right) \right]. \quad (20)$$

В качестве правой части граничного условия Дирихле (19а) могут использоваться уравнения кинетики двухстадийной сорбции [46] или импульсной функции Дирака [47].

Иногда граница, на которой происходит обмен потоков, оказывается движущейся, например, когда происходит перенос с необратимой химической реакцией при скорости реакции выше скорости диффузии. Постепенно фронт реакции перемещается от лицевой стороны материала к тыльной. В области, где реакция прошла, протекает обычная диффузия [48]:

$$-D \frac{\partial^2 C}{\partial^2 x} \Big|_{\substack{t > 0 \\ x = \xi}} = K \cdot J \cdot \frac{d\xi}{dt}, \quad (21)$$

где $d\xi/dt$ – скорость движения фронта реакции, м/с; J – поток вещества, кг/м³; K – коэффициент, м⁻¹.

Если на одной из границ реализуется теплоотдача контактирующему телу с высокой теплопроводностью [15], следует использовать граничные условия типа (19с).

Граничное условие сопряжения типа (19d) используется в условиях проникания диффузанта через границу двух контактирующих полимеров [49], аналогично – и для теплопередачи [15].

При одновременных процессах массо- и теплопереноса, например, при горении полимеров, используются следующие условия сопряжения на границе фаз [50, 51]:

$$-\lambda_{\Gamma} + \rho v c_p T_{\Gamma} = -\lambda_{\kappa} \Phi_{\kappa} \frac{\partial T_{\kappa}}{\partial x} + \rho v c_p T_{\kappa}, \quad (22)$$

где c_p – теплоемкость, Дж/(кг·К); v_{Γ} – скорость движения границы горения, м/с.

Расчет массовой концентрации горючего компонента на границе проводится по закону сохранения массы и условию сопряжения:

$$\begin{cases} -\rho D \frac{\partial C_{\text{гор.}}}{\partial x} + \rho v C_{\text{гор.}} = \rho_{\Gamma} v_{\Gamma} \Phi_{\Gamma}, \\ C_{\text{гор.}} = C_{\Gamma}, \end{cases} \quad (23)$$

где $C_{\text{гор.}}$ – концентрация горючего компонента, кг/м³;

v – скорость поступления горючего компонента, м/с;

ρ_{Γ} – плотность горючего компонента, кг/м³;

Φ_{Γ} – массовая концентрация горючего компонента, кг/м³;

C_{Γ} – концентрация газов, кг/м³.

При постановке связанных динамических задач термоупругости к уравнениям (22, 23) присоединяются еще краевые условия для компоненты перемещения $U(x, t)$ [52]:

$$\begin{aligned} & \left. U(x, t) \right|_{t=0} = \frac{\partial U(x, t)}{\partial t} \Big|_{t=0} = 0; \quad x > 0; \\ & \left. U(x, t) \right|_{x=0} = U_0; \quad t > 0; \\ & \left. U(x, t) \right|_{x>0} < \infty; \quad t > 0, \end{aligned} \quad (23a)$$

а также для температурной компоненты:

$$\begin{aligned} & \left. T(x, t) \right|_{t=0} = T_0; \quad x > 0; \\ & \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{\alpha_T}{\lambda_T} [T(x, t) - T_{cp.}]; \quad t > 0; \\ & |T(x, t)| < \infty; \quad x > 0; \quad t > 0. \end{aligned} \quad (23б)$$

Для замыкания систем уравнений, включающих основные уравнения процессов и краевые условия, необходимы уточняющие выражения для концентрационных или температурных функций, конкурирующих с диффузией (теплопередачей) процессов – сорбции, хемосорбции, обратимой химической реакции, теплостока, а также законов, по которым меняется коэффициент диффузии (теплопроводности), как функция времени, концентрации (температуры), пространственной переменной.

Для коэффициента диффузии предлагаются разными авторами следующие выражения [7, 10, 11]:

При монотонном изменении D :

$$D = D_0(1 - \exp(-t/\tau)) \quad (24a)$$

При ступенчатом изменении D :

$$D = D_0 \left(a_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + ka_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right), \quad (24б)$$

где τ_1 и τ_2 – константы релаксации макромолекул в блок-сополимерах, s^{-1} .

В работах [13, 20, 53, 54] предложено описывать диффузию неоднородной смеси НМВ полирелаксационным уравнением с коэффициентом диффузии, который зависит от концентрации и нескольких физических параметров. Совокупность спектра времен релаксации и функциональной зависимости D от концентрации образует полирелаксационный дифференциальный оператор диффузии массы.

При температурах ниже точки плавления, зависимости коэффициентов теплопроводности, удельной теплоемкости и плотности от температуры близки к линейным.

Для расчетов коэффициента теплопроводности в композитах, например, во вспененных материалах различными авторами предложен также ряд

количественных соотношений, учитывающих содержание газовой фазы в полимерной матрице.

Отдельный класс задач представляет собой проникновение и удаление газообразных компонентов из пористых тел. Показано, что скорость продвижения фронта испарения из капилляров в случае свободномолекулярного режима течения газа в зависимости от глубины зоны испарения в пористом теле зависит от размеров пор, скорости звука в газе и величины поверхностного натяжения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведен анализ современных представлений о кинетике массопереноса низкомолекулярных веществ через различные полимерные композиционные материалы, поглощающие среды, а также теплопереноса через слоистые материалы и многослойные системы. На основе этого анализа предложены подходы к моделированию процессов, учитывающие особенности их протекания во времени, наличие конкурирующих процессов в выбранных системах, изменение параметров переноса от времени и пространства, зависимости процессов друг от друга. Выявлено, что для описания тепло- и массопереноса через полимерные (в том числе композиционные) материалы, теплозащитные покрытия, поглощающие системы, к настоящему времени наработан ряд математических приемов решения уравнений, которые успешно используются в смежных областях инженерной деятельности и которые, на наш взгляд, могут быть использованы для проектирования новых защитных материалов и покрытий.

Список литературы:

1. Государственный доклад «О состоянии защиты населения и территорий Российской Федерации от чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера в 2018 году». М.: МЧС России. ФГБУ ВНИИ ГОЧС (ФЦ), 2019. 344 с.
<http://docs.cntd.ru/document/902181800> (дата обращения: 20.11.2019).
2. *Barrer R.M.* Transient flow of gases in sorbents providing uniform capillary networks of molecular dimensions // *Trans. Faraday Soc.* 1949. V. 45. P. 358. DOI: <https://doi.org/10.1039/TF9494500358>.
3. *Crank J.* The Mathematic of Diffusion. Oxford: Clarendon Press, 1956. 384 p.
4. *Лыков А.В., Михайлов Ю.А.* Теория тепло- и массопереноса. М.: Госэнергоиздат, 1963. 535 с.
5. *Гринберг Г.А.* Об одном возможном методе подхода к рассмотрению задач теории теплопроводности, диффузии, волновых и им подобных при наличии движущихся границ и о некоторых иных его приложениях // *Прикладная математика и механика.* 1967. Т. 31. № 2. С. 393.
6. *Любов Б.Я., Карташов Э.М.* Метод решения краевых задач диффузии для области с границей, движущейся по произвольному закону // *Изв. вузов. Сер. Физика.* 1970. № 12. С. 97.
7. *Хванг С.Т., Каммермейер К.* Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981. 464 с.
8. *Шервуд Т., Пигфорд Р., Уилки Ч.* Массопередача. М.: Химия, 1982. 696 с.
9. *Любов Б.Я., Яловой Н.Н.* Теплопроводность тела при переменном коэффициенте теплообмена // *Инженерно-физический журнал.* 1959. Т. 17. № 4. С. 679.

10. *Зубов Л.И. и др.* К вопросу о набухании полимеров в парах низкомолекулярных жидкостей на примере блок-сополимеров полистирола с полибутадиеном // *Высокомолек. соед. Серия А.* 1980. Т. 22. № 6. С. 1347.
11. *Рудобаишта С.П., Карташов Э.М.* Диффузия в химико-технологических процессах. М.: Химия, 1993. 208 с.
12. *Степанов Р.Д., Шленский О.Ф.* Расчет на прочность конструкций из пластмасс, работающих в жидких средах. М.: Машиностроение, 1981. 136 с.
13. *Чалых А.Е.* Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987. 321 с.
14. *Карташов Э.М.* Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. Уч. пособие. 2 изд. доп. М.: Высшая школа, 1985. 480 с.
15. *Карташов Э.М.* Аналитические методы решения смешанных граничных задач теории теплопроводности // *Изв. АН СССР. Сер. Энергетика и транспорт.* 1986. № 6. С. 116.
16. *Карташов Э.М.* Динамическая термовязкоупругость в проблеме теплового удара на основе новых модельных представлений // *Инженерно-физический журнал.* 2012. Т. 85. № 5. С. 1.
17. *Богданова Л.М., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* О вкладе диффузионного механизма в релаксацию свободного объема в аморфных полимерах // *Высокомол. соед. Серия А.* 1986. Т. 28. № 7. С. 1518.
18. *Астарита Дж.* Массопередача с химической реакцией. Л.: Химия, 1971. 294 с.
19. *Моисеев Ю.В., Заиков Г.Е.* Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М.: Химия, 1979. 287 с.
20. *Заиков Г.Е., Иорданский А.Л., Маркелов В.С.* Диффузия электролитов в полимерах. М.: Химия, 1984. 240 с.
21. *Лыков А.В.* Некоторые аналитические методы решения задач нестационарной теплопроводности // *Изв. АН СССР. Сер. Энергетика и транспорт.* 1969. № 2. С. 3.
22. *Peterlin A.J.* // *Separ. Sci. Technol.* 1979. V. 14. No. 9. P. 239.
23. *Crank J.* The Mathematics of Diffusion. 2nd Ed. London: Oxford University Press, 1985.
24. *Лыков А.В.* Применение методов термодинамики необратимых процессов к исследованию тепло- и массообмена // *Инженерно-физический журнал.* 1965. Т. 9. № 3. С. 287.
25. *Соловьев И.А.* К вопросу о релаксационном варианте стефановских задач // *Инженерно-физический журнал.* 1981. Т. 40. № 2. С. 373.
26. *Кудинов В.А., Кудинов И.В.* Исследование теплопроводности с учетом конечной скорости распространения теплоты // *Теплофизика высоких температур.* 2013. Т. 51. № 2. С. 301.
27. *Косенко Р.Ю., Иорданский А.Л., Заиков Г.Е.* Диффузия неорганических кислот в пленках полиамидов // *Высокомол. соед. Серия А.* 1986. Т. 28. № 4. С. 878.
28. *Полищук А.И. и др.* Диффузионная модель переноса неорганических кислот в структурно неоднородном ПА-6 // *Высокомол. соед. Серия А.* 1988. Т. 30. № 5. С. 1023.
29. *Карташов Э.М.* Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. М.: Высшая школа, 2001. 540 с.
30. *Карташов Э.М.* Аналитические методы решения краевых задач нестационарной теплопроводности в областях с движущимися границами (обзор) // *Инженерно-физический журнал.* 2001. Т. 74. № 2. С. 171.
31. *Кудинов В.А., Карташов Э.М., Калашников В.В.* Аналитические решения задач тепло-массопереноса и термоупругости для многослойных конструкций. М.: Высшая школа, 2005. 432 с.
32. *Рудобаишта С.П., Карташов Э.М.* Диффузия в химико-технологических процессах. М.: Колос, 2010. 480 с.
33. *Карташов Э.М.* Термокинетика процессов хрупкого разрушения полимеров в механических, температурных и диффузионных полях. Автореферат дисс. ... д. ф.-м. н. Л., 1982.

34. *Троицкий Г.В.* В кн.: Электрофоретические методы анализа белков. Новосибирск: Наука, 1981. С. 10.
35. *Трофимов Н.И., Канович М.З., Карташов Э.М. и др.* Физика композиционных материалов. М.: Мир, 2005. Т. 1. 456 с.
36. *Карташов Э.М., Бартенев Г.М.* Динамические эффекты в твердых телах в условиях взаимодействия с интенсивными потоками энергии // Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНТИ, 1988. Т. 25. С. 3.
37. *Карташов Э.М., Ремизов О.И.* Проблема теплового удара на основе уравнений гиперболического типа // Изв. вузов. Энергетика. 2004. № 1. С. 62.
38. *Манин В.Н., Громов А.Н.* Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л.: Химия, 1980. 248 с.
39. *Кудинов В.А., Кудинов И.В.* Математическое моделирование процессов теплообмена и фазовых превращений с учетом абляции // Инженерно-физический журнал. 2011. Т. 84. № 5. С. 1065.
40. *Алексашенко А.А., Комаров Ю.А., Молчадский И.С.* Тепломассоперенос при пожаре. М.: Стройиздат, 1982. 175 с.
41. *Карташов Э.М., Кротов Г.С.* Аналитическое решение однофазной задачи Стефана // Математическое моделирование. 2008. Т. 29. № 3. С. 77.
42. *Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Е.* Теоретические основы ионного обмена. Сложные ионообменные системы. Л.: Химия, 1986. 280 с.
43. *Васенин Р.М.* Коэффициент диффузии и природа диффундирующих молекул // Высокомол. соед. 1960. Т. 2. № 8. С. 857.
44. *Тимофеев Д.П.* Кинетика адсорбции. М.: Изд. АН СССР, 1962.
45. *Long F.A., Richman D.* Concentration Gradients for Diffusion of Vapors in Glassy Polymers and their Relation to Time Dependent Diffusion Phenomena // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. No. 3. P. 513. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01488a002>.
46. *Kishimoto A., Kitahara T.* Differential permeation and absorption. J. Polym. Sci. P. A-1. Polym Chem. 1967. V. 5. No. 8. P. 2147. DOI: <https://doi.org/10.1002/pol.1967.150050830>.
47. *Дерачиц Н.А.* // Тезисы доклада 5 Всес. совещ. Углеродные сорбенты и их применение в промышленности. Пермь, 1991.
48. *Николаев Н.И.* Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980. 232 с.
49. *Райченко А.И.* Математическая теория диффузии в приложениях. Киев: Наукова думка, 1981. 395 с.
50. *Попов А.М. и др.* В сб.: Вопросы горения и тушения полимерных материалов в обогащенных кислородом материалах. Вып. 2. М.: ВНИИПО, 1977.
51. *Сергеев Г.Г.* Основы тепло массообмена в реагирующих средах. Минск: Наука и техника, 1977. 232 с.
52. *Карташов Э.М., Партон В.З.* Динамическая термоупругость и проблемы термического удара // Итоги науки и техники. Сер. Механика деформирующего твердого тела. М.: ВИНТИ, 1991. Т. 22. С. 55.
53. *Чалых А.Е., Бабаевский П.Г.* Пористые полимерные материалы. Структура, гигроскопичность, проницаемость. М.: Легк. и пищ. пром., 1982. 35 с.
54. *Рейтлингер С.А.* Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. 268 с.

References:

1. State report "On the state of protection of the population and territories of the Russian Federation from natural and man-made emergencies in 2018". М.: Ministry of Emergency Situations of Russia, 2019. 344 p. [in Russian]. <http://docs.cntd.ru/document/902181800> (accessed: 20.11.2019).

2. *Barrer R.M.* Transient flow of gases in sorbents providing uniform capillary networks of molecular dimensions // *Trans. Faraday Soc.* 1949. V. 45. P. 358. DOI: <https://doi.org/10.1039/TF9494500358>.
3. *Crank J.* The Mathematic of Diffusion. Oxford: Clarendon Press, 1956. 384 p.
4. *Lykov A.V., Mikhailov Yu.A.* Theory of heat and mass transfer. M.: Gosenergoizdat, 1963. 535 p. [in Russian].
5. *Grinberg G.A.* // *Journal of Applied Mathematics and Mechanics.* 1967. V. 31. No. 2. P. 393 [in Russian].
6. *Lyubov B.Ya., Kartashov E.M.* // *Izvestiya vuzov. Ser. Fizika [Soviet physics journal].* 1970. No. 12. P. 97 [in Russian].
7. *Hwang S.T., Kammermeyer K.* Membranes in Separation Techniques of Chemistry. N.Y.: Wiley Interscience, 1975.
8. *Sherwood T.K., Pigford R.L., Wilke C.R.* Mass transfer. N.Y.: McGraw-Hill Inc., 1975.
9. *Lyubov B.Ya., Yalovoy N.N.* // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics.* 1959. V. 17. No. 4. P. 679 [in Russian].
10. *Zubov L.I. et al.* // *Vysokomol. soed. Ser. A [Polymer Science. Series A].* 1980. V. 22. No. 6. P. 1347 [in Russian].
11. *Rudobashta S.P., Kartashov E.M.* Diffusion in chemical engineering processes. M.: Khimiya, 1993. 208 p. [in Russian].
12. *Stepanov R.D., Shlenskii O.F.* Strength calculations for plastic constructions working in liquid media. M.: Mashinostroyeniye, 1981. 136 p. [in Russian].
13. *Chalykh A.E.* Diffusion in polymer systems. M.: Khimiya, 1987. 321 p. [in Russian].
14. *Kartashov E.M.* Analytical methods in the theory of thermal conductivity of solids. Manual. 2 Ed. M.: Vysshaya shkola, 1985. 480 p. [in Russian].
15. *Kartashov E.M.* // *Izvestiya AN SSSR. Ser. Energy eng. and transport [Thermal Engineering].* 1986. No. 6. P. 116 [in Russian].
16. *Kartashov E.M.* // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics.* 2012. V. 85. No. 5. P. 1 [in Russian].
17. *Bogdanova L.M., Irzhak V.I., Rozenberg B.A.* // *Vysokomol. soed. Ser. A [Polymer Science. Series A].* 1986. V. 28. No. 7. P. 1518 [in Russian].
18. *Astarita G.* Mass transfer with chemical reaction. Amsterdam, London: Elsevier, 1967.
19. *Moiseev Yu.V., Zaikov G.E.* Chemical stability of polymers in aggressive media. M.: Khimiya, 1979. 287 p. [in Russian].
20. *Zaikov G.E., Iordanskiy A.L., Markelov V.S.* Diffusion of electrolytes in polymers. M.: Химия, 1984. 240 p. [in Russian].
21. *Lykov A.V.* // *Izvestiya AN SSSR. Ser. Energy eng. and transport [Thermal Engineering].* 1969. No. 2. P. 3 [in Russian].
22. *Peterlin A.J.* // *Separ. Sci. Technol.* 1979. V. 14. No. 9. P. 239.
23. *Crank J.* The Mathematics of Diffusion. 2nd Ed. London: Oxford University Press, 1985.
24. *Lykov A.V.* // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics.* 1965. V. 9. No. 3. P. 287 [in Russian].
25. *Soloviev I.A.* // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics.* 1981. V. 40. No. 2. P. 373 [in Russian].
26. *Kudinov V.A., Kudinov I.V.* // *High Temperature.* 2013. V. 51. P. 268. DOI: [10.1134/S0018151X1204013X](https://doi.org/10.1134/S0018151X1204013X).
27. *Kosenko R.Yu., Iordanskiy A.L., Zaikov G.E.* // *Vysokomol. soed. Ser. A [Polymer Science. Series A].* 1986. V. 28. No. 4. P. 878 [in Russian].
28. *Polyshchuk A.I. et al.* // *Vysokomol. soed. Ser. A [Polymer Science. Series A].* 1988. V. 30. No. 5. P. 1023 [in Russian].
29. *Kartashov E.M.* Analytical methods in the theory of thermal conductivity of solids. M.: Vysshaya shkola, 2001. 540 p. [in Russian].

30. *Kartashov E.M.* // Journal of Engineering Physics and Thermophysics 2001. V. 74. No. 2. P. 171 [in Russian].
31. *Kudinov V.A., Kartashov E.M., Kalashnikov V.V.* Analytical solutions to the problems of heat and mass transfer and thermoelasticity for multilayer structures. M.: Vysshaya shkola, 2005. 432 p. [in Russian].
32. *Rudobashta S.P., Kartashov E.M.* Diffusion in chemical engineering processes. M.: Kolos, 2010. 480 p. [in Russian].
33. *Kartashov E.M.* Extended abstract of doctor. sci. (Phys. Math.) dissertation. L., 1982 [in Russian].
34. *Troitskiy G.V.* In.: Electrophoretic methods of protein analysis. Novosibirsk: Nauka, 1981. P. 10 [in Russian].
35. *Trofimov N.I., Kanovich M.Z., Kartashov E.M et al.* Physics of composites. M.: Mir, 2005. V. 1. 456 p. [in Russian].
36. *Kartashov E.M., Bartenev G.M.* Dynamic effects in solids under conditions of interaction with intense energy flows. // Itogi nauki i tekhniki. Ser. Khimiya i tekhn. vysokomol. soed. [Sci. techn. findings. Ser. Polymers]. M.: VINITI, 1988. V. 25. P. 3. [in Russian].
37. *Kartashov E.M., Remizov O.I.* // Izvestiya vuzov. Ser. Energetika [Bulletin of higher ed. inst. Ser. Energ. Eng.]. 2004. No. 1. P. 62 [in Russian].
38. *Manin V.N., Gromov A.N.* Physico-chemical resistance of polymeric materials under operating conditions. L.: Khimiya, 1980. 248 p. [in Russian].
39. *Kudinov V.A., Kudinov I.V.* // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 2011. V. 84. No. 5. P. 1065 [in Russian].
40. *Aleksashenko A.A., Komarov Yu.A., Molchadskii I.S.* Heat and mass transfer in fire conditions. M.: Stroiizdat, 1982. 175 p. [in Russian].
41. *Kartashov E.M., Krotov G.S.* // Mathematical modeling. 2008. V. 29. No. 3. P. 77 [in Russian].
42. *Kokotov Yu.A., Zolotarev P.P., El'kin G.E.* Theoretical basis of ion exchange. Complex ion exchange systems. L.: Khimiya, 1986. 280 p. [in Russian].
43. *Vasenin R.M.* // Vysokomol. soed. [Polymer Science]. 1960. V. 2. No. 8. P. 857 [in Russian].
44. *Timofeev D.P.* Kinetics of adsorption. M.: Izd. AN SSSR, 1962 [in Russian].
45. *Long F.A., Richman D.* Concentration Gradients for Diffusion of Vapors in Glassy Polymers and their Relation to Time Dependent Diffusion Phenomena // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. No. 3. P. 513. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01488a002>.
46. *Kishimoto A., Kitahara T.* Differential permeation and absorption. J. Polym. Sci. P. A-1. Polym Chem. 1967. V. 5. No. 8. P. 2147. DOI: <https://doi.org/10.1002/pol.1967.150050830>.
47. *Derachits N.A.* // Proceedings of 5 All-Union Meeting Carbon sorbents and their application in industry. Perm, 1991 [in Russian].
48. *Nikolaev N.I.* Diffusion in membranes. M.: Khimiya, 1980. 232 p. [in Russian].
49. *Raichenko A.I.* Mathematical theory of diffusion in applications. Kiev: Naukova dumka, 1981. 395 p. [in Russian].
50. *Popov A.M. et al.* In: Issues of combustion and quenching of polymeric materials in oxygen-enriched materials. Issue 2. M.: VNIPO, 1977 [in Russian].
51. *Sergeev G.G.* Foundations of heat and mass transfer in reactive media. Minsk: Nauka i tekhnika, 1977. 232 p. [in Russian].
52. *Kartashov E.M., Parton V.Z.* Dynamic thermoelasticity and thermal shock problems // Itogi nauki i tekhniki. Ser. mekh. deform. tv. tela. [Sci. techn. findings. Ser. Mechanics deform. solids]. M.: VINITI, 1991. V. 22. P. 55 [in Russian].
53. *Chalykh A.E., Babaevskii P.G.* Porous polymeric materials. Structure, hygroscopicity, permeability. M.: Legk. pishch. prom., 1982. 35 p. [in Russian].
54. *Reitlinger S.A.* Permeability of polymeric materials. M.: Khimiya, 1974. 268 p. [in Russian].

Hydroxyapatite as a Mineral Matrix for Antibacterial Substances

V. A. Fomichev¹, and A. V. Lobanov^{1,2}*

¹Moscow State Pedagogical University, Moscow, Russia

²N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, * e-mail: av.lobanov@mpgu.su

Received October 31, 2019

Abstract – A procedure has been developed for preparing a hydroxyapatite-based matrix with differently structured particles intended for manufacturing compositions for therapeutic and prophylactic use. Complexes of iron(III) and manganese(III) with tetraphenylporphyrin, known for their antibacterial activity, are used as modifying agents. The process of immobilization of metal complexes on the hydroxyapatite matrix proceeds under the action of ultrasonic field. The composition based on nanosized hydroxyapatite and tetraphenylporphyrin metal complexes is found to have a higher antibacterial activity than the composition based on the microorganized hydroxyapatite particles. The results of preliminary biomedical assays indicate potential benefits of using the modified hydroxyapatite-based composition for medical applications.

Keywords: hydroxyapatite nanoparticles, hydroxyapatite microparticles, antibacterial activity, porphyrin metal complexes.

Гидроксипатит как минеральная матрица для антибактериальных веществ

В. А. Фомичев¹, А. В. Лобанов^{1,2}*

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский педагогический государственный университет» (МПГУ), Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, *e-mail: av.lobanov@mpgu.su

Поступила в редакцию 31.10.2019 г.

Аннотация – Предложена процедура получения гидроксипатита с различной степенью организации частиц, предназначенного для изготовления композиций лечебно-профилактической направленности. В качестве модифицирующего агента выступили комплексы железа(III) и марганца(III) с тетрафенилпорфирином, известные своей антибактериальной активностью. Процесс иммобилизации металлокомплексов на гидроксипатитовой матрице проходит в условиях действия ультразвукового поля. Композиция наноразмерного гидроксипатита и металлокомплексов тетрафенилпорфирина обладает более высокой антибактериальной активностью, чем композиция, содержащая микроорганизованный гидроксипатит. Результаты медико-биологических испытаний указывают на перспективу использования модифицированного гидроксипатита в медицинских целях.

Ключевые слова: наночастицы гидроксипатита, микрочастицы гидроксипатита, антибактериальная активность, металлокомплексы порфиринов.

INTRODUCTION

Currently, an extensive search is being conducted for relevant composite materials (*i.e.* biocomposites) with a pronounced therapeutic and prophylactic activity with respect to biological systems. In general, these composites are combinations of organic and inorganic materials, in which an organic component is a therapeutic agent or bioactive substance, while an inorganic one is a mineral phase with a specifically organized surface structure [1–3]. The practical significance of such biocomposites is determined by their newly-created properties which are different from the properties of the starting substances. The created modifications are affecting a variety of physical and chemical processes, primarily, sorption processes. Thus, a targeted selective absorption of a specific substance can be achieved, as well as the changes can result in unique combinations of properties that cannot exist under other conditions. This is particularly true for complexes of plant origin, such as propolis [4]. The introduction of a biocomposite into medical practice is preceded by verification of its compliance with medical and biological purity, requirements for cell adhesion, an ability to exist in the body without damaging neighboring cells, regulated degradation, etc. [5, 6]. These properties can be effectively controlled by regulating such parameters as the diffusion rate and the ratio of hydrophobic and hydrophilic components.

A problem of providing biocomposite stability, *i.e.* achieving its inability to spontaneous phase separation for a long period of time is of high socio-economic significance. For example, an oxytetracycline-hydroxyapatite system has been used for reducing concentration of antibiotic in the environment [7]. Hydroxyapatite nanoparticles are known to be used as good adsorbents of fluoride ions concentrated in the environment and can be applied for monitoring environment status [8]. However, a goal of systematic separation of phases with controlled release of a bioactive substance under variable conditions still remains challenging. Thus, there is a challenging task to obtain a stable biocomposite containing an active component with bactericidal activity. In this work, complexes of iron(III) and manganese(III) with tetraphenylporphyrin which are known for their bactericidal properties [9] have been chosen as an active component for obtaining biocomposite material for biomedical applications.

EXPERIMENTAL PART

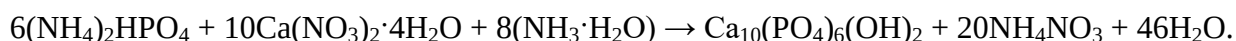
A composition for therapeutic and prophylactic use based on hydroxyapatite particles with differently organized structure and colloidal silver was the subject of our research. Hydroxyapatite (HAP) is the predominant mineral (apatite) component of human bones (45–70 wt.%), dentin (72 wt.%), cement (71 wt.%) and tooth enamel (96 wt.%). It has dimer composition of $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [10, 11]. A method for obtaining nano- and microorganized HAP (n-HAP and m-HAP) for therapeutic and prophylactic purposes, as well as its purification procedure, require the implementation of technological solutions depending on the specific purposes.

Complexes of iron(III) and manganese(III) with tetraphenylporphyrin (MTPP, where M = FeCl or MnCl) were provided by the staff of Ivanovo State University of Chemistry and Technology.

Two liquid-phase procedures based on mechanoacoustic treatment of a calcium phosphate mixture at pH > 9 were used for preparing HAP compositions [12].

Calcium-phosphate mixture (CPM No. 1) for obtaining n-HAP compositions contained calcium nitrate tetrahydrate, ammonium hydrogen phosphate, ammonia solution (up to pH > 9), and distilled water. The reagents of analytical reagent grade and high purity grade were obtained from KhIMMED company (Russia).

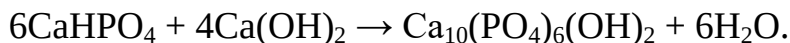
The basic reaction for the n-HAP-biocomposites preparation process is as follows:



Generally, the obtained n-HAP product is of technical grade because of its contamination with an excess of nitrate ions. In [6], a combined approach to HAP purification was tested, which was based on decanting the centrifugated suspension followed by heat treatment of the precipitate at 350°C. An aqueous dispersion of pure n-HAP was obtained in rotary-pulsed apparatus from microorganized HAP obtained by mechanical grinding and sieve separation of heat-treated HAP.

The calcium phosphate mixture (CPM No. 2) for obtaining m-HAP contained anhydrous calcium hydrogen phosphate, calcium hydroxide (up to pH > 9), and distilled water. The reagents of analytical reagent grade and chemically pure grade were obtained from KhIMMED company (Russia) and Aldrich (USA).

The basic reaction for the m-HAP-biocomposites preparation process is as follows:



The volume ratio of reagents for CPM No. 2 was (2 : 1) in accordance with the reaction shown above. Sediment aging took place during 1 day.

The dispersed phase particle size was measured using the dynamic light scattering method on Zetasizer Nano ZS instrument (Malvern, England). Each sample was preliminarily mixed with distilled water in a ratio of 1 : 10, then averaging was carried out by vigorous stirring for 2 min.

The preparation of the n-HAP-MTPP and m-HAP-MTPP compositions was performed under ultrasonic treatment of the appropriate mixtures under an intensive dispersion mode of the instrument MOD MEF 391 (MELFIZ, Russia) working at an operating frequency of 22.4 kHz and a process temperature of not more than 60°C.

An industrial circulation-type generator known as a rotary-pulsed apparatus (RPA) with an electric motor drive (RPA installation) from Delta-Rotor (Aviation Technology, Russia) was used for producing mechanoacoustic treatment. The installation scheme is presented in Figure 1.

RPA is designed for preparing ultrafine dispersions (suspensions and emulsions), homogenization, low-temperature pasteurization and sterilization of liquid media. The specific design construction (composed of two titanium disks) involves complex fluid media treatment in the operating zone which combines mechanical-acoustic effects, large velocity gradients, vortex formation, and high-frequency pulsations [13]. Operating rotor speed is 2500 rpm. Unlike the traditional

HAP production method, the synthesis of HAP in the RPA reactor provides a fast and complete formation of dispersions with particles of the nanoscale range.

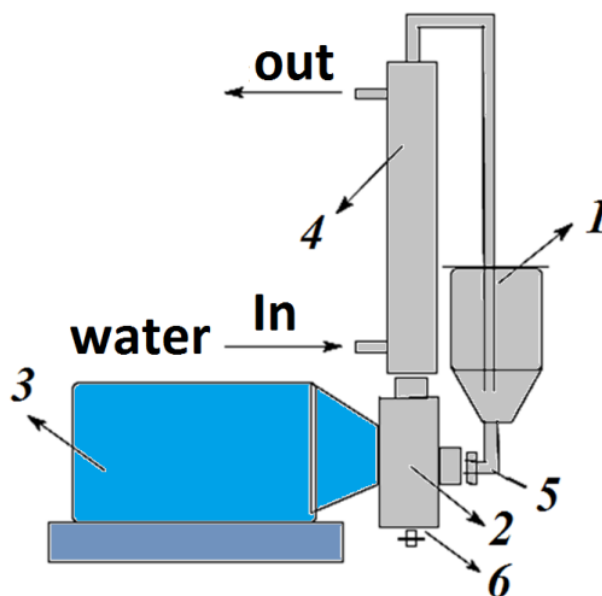


Fig. 1. RPA installation scheme: 1 – charging vessel; 2 – RPA; 3 – electric motor; 4 – pipe-in-pipe type refrigerator; 5 – thermocouple; 6 – drain cock.

Thus, it was of interest to prepare compositions of n-HAP (or m-HAP) and MTPP with the aim of obtaining HAP-based compositions with biocidal properties against bacteria and evaluating their antibacterial activity depending on the type of structure organization of HAP particles.

Synthesis and purification of n-HAP

Preliminary preparation of aqueous ammonia solutions of reagents was carried out as follows: 450 g of calcium nitrate tetrahydrate was dissolved in 5 l of distilled water, then a concentrated ammonia solution was added for adjustment of pH value to 10 (solution No. 1). Next, ammonium hydrogen phosphate in an amount of 151 g was dissolved in 2 l of distilled water, then the pH was adjusted to 10 by adding concentrated ammonia solution (solution No. 2).

The synthesis was carried out as follows: solution No. 1 was placed in the charging vessel of the RPA with cooling on (Fig. 1) and the apparatus engine was launched (2500 rpm). Then, at a rate of 0.5 l/min, solution No. 2 was injected into the charging vessel. The mixture was processed in the operating mode of the apparatus for 5 min, then the cooling was turned off and the dispersion was removed through a drain cock.

The dispersion was distributed in centrifuge tubes and separated under centrifugal forces on an Allegro 64R unit (Beckman, USA) at 6000 rpm for 30 min at 10°C. After the liquid was decanted, a new portion of distilled water was added under the action of ultrasonic field, and centrifugation, decantation and washing steps were repeated. Then, at a pressure of 2 kPa, the precipitate was filtered and transferred to a ceramic substrate and subjected to heat treatment in a muffle furnace for 30 min at

350°C. The dehydrated HAP was ground and the particles with a diameter of not more than 40 µm were separated by a sieve method.

The synthesis of pure n-HAP was carried out as follows: distilled water (10 l) was placed in the RPA charging vessel with cooling on, then, the apparatus engine was launched (2500 rpm). Next, microorganized HAP powder was introduced. The suspension was homogenized in the operating mode of the apparatus for 10 min, after which the cooling was turned off and the dispersion was removed through the drain cock.

Synthesis and purification of m-HAP

Saturated aqueous solutions of reagents were preliminarily prepared in the following way: 7 g of calcium hydroxide was dissolved in 5 l of distilled water, and filtered if necessary (solution No. 3). Next, calcium hydrogen phosphate in an amount of 0.5 g was dissolved in 2.5 l of distilled water (solution No. 4).

The synthesis was carried out as follows: solution No. 3 was placed in the RPA charging vessel with cooling on, and the apparatus engine was launched (2500 rpm). Then, at a rate of 0.5 l/min, solution No. 4 was introduced into the loading tank. The mixture was processed in the operating mode of the apparatus for 10 minutes, after which the cooling was turned off and the dispersion was removed through the drain cock. The precipitate was left for aging during 1 day.

The m-HAP dispersion was purified under the action of centrifugation forces with decantation of the supernatant without heat treatment.

Preparation of compositions of n-HAP (or m-HAP) with MTPP

In a 50% dispersion of n-HAP or m-HAP (weighing 100 g), 1 ml of MTPP solution was injected with a concentration of $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$ or $1 \cdot 10^{-2}$ M/l under ultrasound conditions, with the temperature not raising above 60°C. Then, the dispersions were transferred onto inert membranes and filtered under reduced pressure. The MTPP content in the filtrate was determined by spectrophotometry using a DR/4000V instrument (HACH-Lange, USA) in the wavelength range of $\lambda = 320\text{--}800$ nm.

Bioassays

The compositions of n-HAP-MTPP and m-HAP-MTPP were subjected to biomedical testing on cell-culture material. Bacteria *S. aureus* p 209 (*Staphylococcus aureus*), *S. typhimurium* (*Salmonella*), *E. coli* 1257 (*E. coli*) were used as test cultures. Control samples were prepared from unmodified n-HAP and m-HAP. Test microorganisms were subcultured on meat-peptone agar and incubated for 17–18 h at 37°C. Then, a suspension of each microorganism was prepared in physiological saline and the concentration of microbial cells was established according to the turbidity standard of 10^{10} cells/ml. Samples of 100 mg suspension of n-HAP-MTPP or m-HAP-MTPP were placed in sterile Petri dishes, to which 1 ml of suspension of the test culture was added and kept at room temperature for 30 min. Then, 9 ml of sterile physiological saline was poured into dishes and kept for 15 min to elute the test culture from suspension particles. After the end of exposition period, 100 µl of the material from the dishes were subcultured on the surface of meat-peptone agar,

previously introduced into Petri dishes. Dishes were then incubated for 14–48 h at 37°C. Concomitantly, the control samples of suspensions of test cultures used in the experiment were subcultured in the same way for controlling the concentration of viable microorganisms. Then the count of the colonies of viable microorganisms grown on the agar surface was carried out.

RESULTS AND DISCUSSION

The size distribution of volume (mass) fraction of particles was determined which indicated that the mechanoacoustic treatment of aqueous dispersions of n-HAP resulted in formation of particles with a Z-average value of 40 nm, while for m-HAP dispersions – 1200 nm.

The results of bioassays of the n-HAP-MTPP and m-HAP-MTPP compositions are shown in Table 1. One can see from the data given in the table, that in the experiments with n-HAP-MTPP compositions with the maximum content of metal complexes $(0.5\text{--}0.6)\cdot 10^{-4}$ mol/g, the number of viable microbial cells after 30 min exposure decreased for *Staphylococcus aureus* in 10 times, for *Escherichia coli* – more than 100-fold decrease was observed, while for *Salmonella* – 20-fold decrease was registered.

Table. Effect of n-HAP-MTPP and m-HAP-MTPP compositions on the viability of microorganism cultures depending on MTPP content per 1 g of suspension

Test culture	Viable microorganisms count (CFU/ml)		
	Starting test-culture	n-HAP-MTPP (m-HAP-MTPP)	Control sample
M = FeCl, $0.9\cdot 10^{-6}$ mol/g			
<i>S. aureus</i> p 209	$2.1\cdot 10^4$	$4.1\cdot 10^3$ ($1.1\cdot 10^4$)	$4.5\cdot 10^3$
<i>E. coli</i> 1257	$2.0\cdot 10^4$	$6.5\cdot 10^2$ ($4.5\cdot 10^3$)	$9.5\cdot 10^3$
<i>S. typhimurium</i>	$2.0\cdot 10^4$	$4.0\cdot 10^3$ ($2.0\cdot 10^4$)	$6.0\cdot 10^3$
M = FeCl, $0.8\cdot 10^{-5}$ mol/g			
<i>S. aureus</i> p 209	$2.1\cdot 10^4$	$3.8\cdot 10^3$ ($0.7\cdot 10^4$)	$4.5\cdot 10^3$
<i>E. coli</i> 1257	$2.0\cdot 10^4$	$< 1\cdot 10^2$ ($2.2\cdot 10^3$)	$9.5\cdot 10^3$
<i>S. typhimurium</i>	$2.0\cdot 10^4$	$1.5\cdot 10^3$ ($0.6\cdot 10^4$)	$6.0\cdot 10^3$
M = FeCl, $0.5\cdot 10^{-4}$ mol/g			
<i>S. aureus</i> p 209	$2.1\cdot 10^4$	$2.0\cdot 10^3$ ($0.3\cdot 10^4$)	$4.5\cdot 10^3$
<i>E. coli</i> 1257	$2.0\cdot 10^4$	$< 1\cdot 10^2$ ($1.7\cdot 10^3$)	$9.5\cdot 10^3$
<i>S. typhimurium</i>	$2.0\cdot 10^4$	$1.0\cdot 10^3$ ($1.0\cdot 10^4$)	$6.0\cdot 10^3$
M = MnCl, $1\cdot 10^{-6}$ mol/g			
<i>S. aureus</i> p 209	$2.1\cdot 10^4$	$1.5\cdot 10^3$ ($2.0\cdot 10^4$)	$4.5\cdot 10^3$
<i>E. coli</i> 1257	$2.0\cdot 10^4$	$7.3\cdot 10^2$ ($8.5\cdot 10^3$)	$9.5\cdot 10^3$
<i>S. typhimurium</i>	$2.0\cdot 10^4$	$1.5\cdot 10^3$ ($2.0\cdot 10^4$)	$6.0\cdot 10^3$
M = MnCl, $0.9\cdot 10^{-5}$ mol/g			
<i>S. aureus</i> p 209	$2.1\cdot 10^4$	$1.5\cdot 10^3$ ($0.5\cdot 10^4$)	$4.5\cdot 10^3$
<i>E. coli</i> 1257	$2.0\cdot 10^4$	$4.2\cdot 10^2$ ($1.2\cdot 10^3$)	$9.5\cdot 10^3$
<i>S. typhimurium</i>	$2.0\cdot 10^4$	$1.5\cdot 10^3$ ($0.9\cdot 10^4$)	$6.0\cdot 10^3$
M = MnCl, $0.6\cdot 10^{-4}$ mol/g			
<i>S. aureus</i> p 209	$2.1\cdot 10^4$	$3.5\cdot 10^3$ ($0.1\cdot 10^4$)	$4.5\cdot 10^3$
<i>E. coli</i> 1257	$2.0\cdot 10^4$	$< 1\cdot 10^2$ ($1.0\cdot 10^3$)	$9.5\cdot 10^3$
<i>S. typhimurium</i>	$2.0\cdot 10^4$	$1.4\cdot 10^3$ ($0.3\cdot 10^4$)	$6.0\cdot 10^3$

The bactericidal activity of the m-HAP-MTPP suspensions was substantially lower, in some cases, by an order of magnitude.

We believe that the antibacterial properties of metal complexes in HAP compositions are primarily associated with their effect on the cell walls of microorganisms by changing the charge of the bacterial cell. As a result, metal complexes become able to suppress the function of adhesion and colonization of pathogens. Apparently, MTPP complexes as part of HAP compositions are capable of disrupting the ionic balance of a living cell. This effect is particularly pronounced for nanosized suspensions. In addition, MTPP complexes containing mixed-valent metals, such as iron and manganese, stimulate the formation of reactive oxygen species in aqueous media, which, in turn, leads to suppression of the vital activity of pathogens.

The data obtained indicate that the proposed procedure for preparing compositions based on nanosized hydroxyapatite and tetraphenylporphyrin metal complexes can be a promising approach for producing advanced biocomposite materials used for sanitary and hygienic purposes and biomedical applications.

CONCLUSION

Thus, a procedure is developed for producing HAP-based compositions with differently organized structure of particles in a rotary-pulsating apparatus yielding a therapeutic composition containing complexes of tetraphenylporphyrin with iron(III) and manganese(III) ions. The composition based on nanosized n-HAP particles modified with metal complexes is found to have a higher antibacterial activity compared to the composition containing microorganized m-HAP particles. The performed bioassays confirm the benefits of using such compositions in medicine, veterinary medicine, as well as in food industry. In general, the results of the study show the relevance of creating hybrid systems based on porphyrin metal complexes which can be used for future development of disinfectants against pathogenic and potentially pathogenic microorganisms.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was carried out as part of the State task of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project 0082-2018-0006, Reg. No. AAAA-A18-118020890097-1).

References:

1. *Khanday W., Hameed B.* Zeolite-hydroxyapatite-activated oil palm ash composite for antibiotic tetracycline adsorption // *Fuel*. 2018. V. 215. P. 499-505. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.068>.
2. *White A.A., Best S.M., Kinloch I.A.* Hydroxyapatite–Carbon Nanotube Composites for Biomedical Applications: A Review // *Int. J. Applied Cer. Technol.* 2007. V. 4. No. 1. H/ 1. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2007.02113.x>.
3. *Dziadek M., Stodolak-Zych E., Cholewa-Kowalska K.* Biodegradable ceramic-polymer composites for biomedical applications: A review // *Mater. Sci. Eng.: C*. 2017. V. 71. P. 1175. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.10.014>.

4. *Fomichev V.A., Teleshev A.T., Fomichev D.A. et al.* // Proceedings of VI Int. Conf. Modern methods for environment status indication. M.: Buki-Vedi, 2018. V. 6. P. 119 [in Russian].
5. *Fomichev V.A., Lobanov A.V.* // Proceedings of VII Sci. Youth Workshop Conf. 'Chemistry, physics, biology: ways of integration'. M.: Semenov institute of chemical physics, 2019. P. 75 [in Russian].
6. *Fomichev V.A., Lobanov A.V.* Non-waste procedure for producing hydroxyapatite for medical and biological use // Chem. Saf. Sci. 2019. V. 3. No. 6. P. 56 [in Russian]. DOI: <https://doi.org/10.25514/CHS.2019.Special.3>.
7. *Harja M., Ciobanu G.* Studies on adsorption of oxytetracycline from aqueous solutions onto hydroxyapatite // Sci. Total Environ. 2018. V. 628. P. 36. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.02.027.
8. *Maity J., Hsu C.-M., Lin T.-J. et al.* Removal of Fluoride from water through bacterial-surfactin mediated novel hydroxyapatite nanoparticle and its efficiency assessment: Adsorption Isotherm, Adsorption kinetic and Adsorption Thermodynamics // Envir. Nan. Monit. & Manag. 2018. V. 2018. P. 18. DOI: 10.1016/j.enmm.2017.11.001.
9. *Lobanov A.V., Ol'khov A.A., Popov A.A.* Bactericidal properties of fibrous material based on polyhydroxybutyrate and metal porphyrin complexes // Chem. Saf. Sci. 2018. V. 2. No. 2. P. 78 [in Russian]. DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14104
10. *Supova M.* Isolation and Preparation of Nanoscale Bioapatites from Natural Sources: A Review // J. Nanosci. Nanotech. 2014. V. 14. No. 1. P. 546. DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.8895>.
11. *Sapin M.R., Bilich G.L.* Human anatomy. B. 1. M.: Onyx 21st, 2002. 465 p. [in Russian].
12. *Gorshenev V.N., Ershov Y.A., Teleshev A.T. et al.* Hydroxyapatite Biocomposites for Medical Use // Biomed. Eng. 2014. V. 48 (1). P. 33. DOI: 10.1007/s10527-014-9411-8.
13. Patent 2166986 Russian Federation, 2006.

Трансформация химических веществ в окружающей среде как неучтенный фактор опасности для здоровья населения

А. Г. Малышева, С. М. Юдин*

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Центр стратегического планирования и управления медико-биологическими рисками здоровью» Министерства здравоохранения Российской Федерации, Москва, Россия, *e-mail: allagmalysheva@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.07.2019 г.

Аннотация – Рассмотрена актуальная, но малоизученная проблема трансформации химических веществ под воздействием внешних факторов, которая представляет большой интерес с точки зрения обеспечения химической безопасности окружающей среды и снижения риска для здоровья человека. Статья является обзором результатов исследований авторов и коллектива их лаборатории, которые на протяжении почти 40 лет проводили анализы проб воздуха, воды, почвы, а также воздуха закрытых помещений на наличие в них широкого спектра неучтенных химических веществ, концентрации которых часто значительно превышали фоновые. Авторы собрали, обобщили и проанализировали данные о трансформации химических веществ в воздухе под действием природных физико-химических (озон, УФ-излучение, температура, окислители и др.) и техногенных факторов, а также в воде и в воздухе закрытых помещений. Показано, что вещества, являющиеся результатом химической трансформации, вызванной действием ряда перечисленных факторов, нередко обладают более высокой токсичностью и опасностью по сравнению с исходными соединениями. Особое внимание уделяется недооценке многокомпонентности химического состава смесей загрязняющих веществ при экоаналитическом мониторинге, а также совершенствованию системы государственного контроля и необходимости нормирования химических веществ, для многих из которых гигиенические нормативы пока еще не установлены. Подчеркивается важный факт – существующие правила регулирования технологических выбросов предприятий, а также нормативы для контроля воздуха закрытых помещений никак не учитывают описанную в статье трансформацию химических веществ, что создает опасность для здоровья человека.

Ключевые слова: трансформация химических соединений, химическая безопасность, риск для здоровья населения, экоаналитический мониторинг, нормирование опасных веществ.

Transformation of Chemicals in the Environment as an Overlooked Hazard Factor for Public Health

A. G. Malysheva, and S. M. Yudin*

Federal State Budgetary Institution “Centre for Strategic Planning and Management of Biomedical Health Risks” of the Ministry of Health of the Russian Federation, Moscow, Russia,
*e-mail: allagmalysheva@yandex.ru

Received: July 27, 2019

Abstract – The current paper is focusing attention on an urgent, but poorly studied problem of transformation of chemicals under the influence of external factors, which is of great importance in terms of ensuring chemical safety of the environment and reducing risks to human health. The authors are summarizing research results carried out by efforts of their laboratory staff, who over a period of almost 40 years have been analyzing air, water, soil, and indoor air samples for the presence of a wide range of unexpected chemicals, whose concentrations often significantly exceed the

background values. The data are collected, summarized and generalized with a particular focus on transformation of chemicals in the air under the influence of natural physical and chemical factors (ozone, UV radiation, temperature, oxidizing agents, etc.) and anthropogenic factors, as well as in the water and indoor air. The products resulting from the chemical transformation caused by the above factors are shown to possess even higher toxicity and are often more hazardous when compared to the starting compounds. A special emphasis is placed on underestimating multicomponent compositions of mixtures of pollutants in the course of eco-analytical monitoring, as well as on improving the state control system and urgent need in regulation of chemicals, since hygienic standards are still absent for many hazardous chemical substances. An important fact is underlined that the existing rules for regulating technological emissions of enterprises, as well as hygienic standards for controlling indoor air, do not take into account the transformation of chemicals described here, thus posing substantial risks to human health.

Keywords: transformation of chemicals, chemical safety, public health risk, eco-analytical monitoring, regulation of hazardous chemicals.

ВВЕДЕНИЕ

Трансформация химических веществ в реальных условиях окружающей среды с точки зрения их результирующего воздействия на здоровье и безопасность человека – актуальная, но малоизученная проблема экоаналитического мониторинга и нормативного регулирования. Многолетние исследования объектов окружающей среды, проведенные в различных регионах России с использованием современных методов физико-химического анализа, показывают, что результаты анализов проб воздуха, воды, почвы демонстрируют широкий круг разнообразных химических веществ, не учтенных в технологических выбросах, характерных для этих объектов. В воздухе городов, воздушной среде помещений, воде, почве обнаружены сотни органических соединений, причем в количествах, часто превышающих их предельно допустимые концентрации. Это объясняется тем, что под влиянием природных и техногенных физико-химических факторов происходят процессы трансформации веществ, которые могут приводить к образованию новых соединений, нередко даже более токсичных и опасных, чем исходные [1–5].

Число известных химических веществ огромно, и с каждым годом продолжает расти. На данный момент в крупнейшей базе данных химических соединений Американского химического общества CASRegistry содержится информация о 157 млн уникальных органических и неорганических химических веществах (включая, помимо индивидуальных веществ, сплавы, координационные соединения, минералы, смеси, полимеры и соли) [6].

Что касается загрязняющих веществ – при обсуждении проблем контроля химического загрязнения окружающей среды приводятся разнообразные данные о количествах загрязняющих веществ: от 600 тыс. химических соединений, зарегистрированных в 1954 г., 12 млн. – в 1992 г., до 16 млн. – в 1998 г. При этом ежегодно синтезируется около 10^5 новых органических соединений [7, 8]. Однако значительную часть из них получают в микроколичествах и, соответственно, не производят и не используют в промышленности. Среди веществ, способных поступать в окружающую среду, значительную часть составляют органические соединения, которые могут являться потенциально опасными веществами, поскольку находят практическое применение в промышленности и быту.

В то же время в нашей стране разработано только не более 4,5 тыс. гигиенических нормативов для различных химических веществ: более 2000 –

для нормирования их содержания в атмосферном воздухе, около 2000 – в воде, 180 – в почве. При этом даже такое относительно небольшое количество нормированных веществ контролируется недостаточно по причине отсутствия официальных методов контроля.

С другой стороны, известно, что объекты окружающей среды характеризуются многокомпонентностью состава химического загрязнения. Тем не менее, государственная система экоаналитического мониторинга качества окружающей среды осуществляет контроль лишь ограниченного числа веществ, выбранных без учета их реального содержания и происходящих с ними процессов трансформации под действием природных и техногенных физико-химических факторов [9, 10].

Состояние окружающей среды, в том числе отдельных ее компонентов, в частности, атмосферного воздуха, водных объектов, почвы в промышленных регионах Российской Федерации, в которых проживает значительная часть населения, остается неблагоприятным. Требованиям по химической безопасности не соответствует более 35% поверхностных источников питьевого водоснабжения и более 15% подземных источников из-за повышенного содержания в них загрязняющих веществ промышленного происхождения [11, 12].

По данным государственного экоаналитического мониторинга, более 50% городского населения подвержено воздействию загрязненного атмосферного воздуха. Перечень городов в Российской Федерации с высоким загрязнением атмосферного воздуха, концентрации отдельных веществ в которых превышают 10 ПДК, включает более 200 городов [12, 13]. Росгидромет публикует ежегодные отчеты, в которых определяет приоритетный список «грязных» городов по результатам замеров. Год от года он несколько меняется, но в целом в него входят практически одни и те же города. Например, в 2011 году приоритетный список городов с очень высоким уровнем загрязнения, в которых комплексный индекс загрязнения атмосферы (ИЗА) достигал выше 14, включал 27 городов [12]. В то же время государственная система экоаналитического мониторинга загрязнения различных объектов окружающей среды ориентирована на контроль лишь ограниченного перечня, включающего, в частности для мониторинга загрязнения атмосферного воздуха городов, не более 10 приоритетных показателей, и не учитывает многокомпонентный состав загрязняющих веществ и происходящие в окружающей среде процессы трансформации под влиянием природных и техногенных физико-химических факторов. Таким образом, существует необходимость восполнить имеющийся пробел знаний в этой области, что можно сделать, собрав и обобщив всю имеющуюся на данный момент информацию о неучтенной опасности химических веществ, образующихся в результате их трансформации, вызванной воздействием природных и антропогенных факторов.

Постановка цели, краткое описание объектов и методов исследований

Настоящая работа является обзором результатов физико-химических исследований авторов статьи и коллектива их лаборатории по изучению

химического загрязнения различных объектов окружающей среды с точки зрения не учтенной в нормативах трансформации химических веществ. Приведенная информация (если не указано иное) представляет собой обобщенные данные, полученные сотрудниками лаборатории физико-химических исследований НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина (в настоящее время – Центр стратегического планирования и управления медико-биологическими рисками здоровью Минздрава России), охватывающих около 40 лет работы в области идентификации спектров органических веществ, обнаруженных в различных производственных, бытовых и природных объектах. В статью включены также опубликованные в литературе данные других исследователей, если они непосредственно касаются обсуждаемой темы.

Цель статьи – обобщить полученные результаты с учетом источников загрязнения и происходящих во внешней среде процессов трансформации химических веществ под влиянием природных и техногенных физико-химических факторов, а также проанализировать собранную информацию и рассмотреть возможность воздействия этой трансформации на здоровье человека.

Объектами исследований являлись атмосферный воздух, воздушная среда помещений, производственные выбросы, питьевая вода, подвергающиеся воздействию различных факторов физико-химической природы. Для исследований применяли хромато-масс-спектрометрический метод, позволяющий идентифицировать и количественно определять до 100 и более веществ одновременно из одной пробы в разнообразных объектах окружающей среды (воздухе, воде, почве, биологическом материале и др.) [14–18].

На примере ряда физико-химических исследований, посвященных оценке степени химической опасности или безопасности окружающей среды для здоровья людей, продемонстрируем современное состояние экоаналитического мониторинга среды и пути его совершенствования с особым акцентом на возможную трансформацию химических веществ.

Как правило, вещества, попадающие в окружающую среду из разных источников промышленного происхождения, представляют собой многокомпонентные смеси химических соединений, характерных для соответствующего производства. Применение хромато-масс-спектрометрии для расшифровки суммарных спектров загрязняющих веществ, поступающих в окружающую среду с выбросами предприятий, позволяет выделить приоритетные для контроля вещества, среди которых возможно присутствие высокотоксичных соединений или веществ, обладающих канцерогенными свойствами. Детали примененной для получения результатов хромато-масс-спектрометрической системы и методики отбора и анализа проб подробно описаны в работах [14–18]. Некоторые из идентифицированных веществ не входят в перечни контролируемых предприятиями веществ и списки соединений, входящих в состав предельно допустимых выбросов [19, 20].

ТРАНСФОРМАЦИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ

Трансформация загрязняющих веществ в воздухе в реальных условиях под действием природных факторов

Под действием природных факторов, например озона, УФ-излучения, температуры, присутствия оксидов азота и др., из одного вещества в реальных условиях загрязненного воздуха возможно образование нескольких десятков новых соединений – продуктов трансформации. При этом зачастую образуются более токсичные и опасные вещества, чем исходные. В таблице 1 приведены продукты трансформации, образующиеся из конкретных органических веществ под действием озона, оксидов азота и УФ-излучения в реальных условиях загрязненного воздуха, а также количество вновь образованных продуктов [21–24].

Таблица 1. Продукты трансформации органических соединений под действием физико-химических факторов (озон, оксиды азота, УФ-излучение) в реальных условиях загрязнения воздуха

Соединение	Продукты трансформации	Количество веществ-продуктов трансформации
Бензол	<i>Нитробензол, нитрофенол, метилнитрат, нитрометан, пропионитрил, 2-бутанон, изобутиронитрил, бензонитрил, бутилнитрат, нитропропан, диоксан, ацетон, формальдегид, бутанол, бутаналь, бензальдегид</i>	16
Толуол	<i>Бензальдегид, крезолы, нитротолуолы, 4-нитрофенол, нитрокрезолы, 2-метил-6-нитрофенол, 2-метил-4-нитрофенол, ацетон, формальдегид, ацетальдегид, акролеин, диацетил, бензилнитрат</i>	19
Бензол + толуол	<i>Диэтиловый эфир, изопропанол, метилнитрат, нитрометан, пропионитрил, бутаналь, бутанон, изобутиронитрил, бутанол, пентанол, изобутилацетат, нитрат, нитропропан, метилизобутилкетон, изобутилацетат, гексаналь, циклогексанон, 2-метил-бутилацетат, пропилбутират, бутилнитрат, бутилпропионат</i>	21
Пентен	<i>Формальдегид, ацетальдегид, метанол, ацетон, диметиловый эфир, пропанол, изопропанол, метилнитрит, метилнитрат, уксусная кислота, муравьиная кислота, пропионовый, масляный альдегид, пропеннитрил, 2-метилбутаналь, 2- метилпропаналь, метилэтилкетон, 2-пентанон, 2-гексанон, бензальдегид, бензонитрил, бензофуран, бутилацетат, фурфураль</i>	26

Фенол	<i>Ацетальдегид, фуран, винулацетат, бутаналь, 2-бутанон, 1-метил-1,2,4-триазол, пентаналь, муравьиная и уксусная кислоты, гексаналь, фенилацетилен, циклогексанон, 2-гептанон, гептаналь, бензальдегид, октаналь, фенилацетальдегид, ацетофенон, нитробензол, 1-фенил-1,2-пропандион, нонаналь, о-нитрофенол, деканаль, ундеканаль, додеканаль</i>	25
-------	---	----

Примечание: курсивом выделены вещества, более токсичные и опасные, чем исходное.

Недооценка многокомпонентности химического состава при контроле загрязненного воздуха

В таблице 2 в качестве примера недооценки многокомпонентности состава химического загрязнения при контроле воздуха приведено количество органических соединений, обнаруженных при анализе проб воздуха вблизи различных городских и производственных объектов и проб воздуха из других источников антропогенного и природного происхождения [25–29]. Как видно из таблицы, процент ненормированных веществ, поступающих в воздушную среду, достаточно высок и в большинстве случаев составляет более половины от общего количества химических веществ, обнаруженных при анализе.

Данные таблицы 2 показывают, что в атмосферном воздухе на перекрестке автомобильных дорог с интенсивным движением транспорта зарегистрировано наличие 175 летучих органических соединений. В воздухе местности, прилегающей к мусоросжигательному заводу, обнаружено более 80 веществ. В воздухе жилой зоны вблизи расположения предприятия электротехнической промышленности, использующего в производственном цикле поливинилхлорид, идентифицировано более 80 соединений. При этом в пробах был детектирован не только винилхлорид, но также зафиксировано высокое содержание хлористого водорода, четыреххлористого углерода, бензола и толуола. В воздухе рядом с табачной фабрикой обнаружен целый спектр органических соединений, состоящий из 88 веществ. В воздушной среде жилых помещений анализ также показал наличие широкого перечня летучих органических соединений - представителей различных групп химических веществ. Так, обнаружено, что на бытовой пыли адсорбировано 80 веществ. Среди них присутствуют такие высокотоксичные вещества, как метакролеин, сероуглерод, акрилонитрил и др. В накуреном помещении было выявлено присутствие более 120 веществ, некоторые из них обладают высокой токсичностью и опасностью для человека – стирол, метилнитрозамины, метилпиразол, изоамилнитрил. В воздушной среде закрытого жилого помещения после евроремонта выявлено более 150 различных соединений. В воздушной среде кухни во время приготовления пищи идентифицировано около 70 веществ, среди них – полициклические ароматические углеводороды, альдегиды, соединения, содержащие азот и серу. Среди важных источников загрязнения внутренней среды закрытых помещений можно назвать продукты жизнедеятельности человека. В составе продуктов жизнедеятельности, попадающих в воздух помещений вместе с потом и выдыхаемым воздухом, идентифицировано до 200 веществ.

Таблица 2. Многокомпонентный состав загрязняющих веществ в воздухе
вблизи антропогенных и природных источников

Источник органических компонентов	Количество обнаруженных веществ	Ненормированные вещества, %
Автомобильный транспорт	175	71
Мусоросжигательный завод	81	46
Предприятие электротехнической промышленности с использованием процесса экструзии ПВХ	88	58
Предприятие кабельной промышленности	115	54
Производство синтетических спиртов	80	59
Предприятие металлургической промышленности	73	77
Табачная фабрика	88	58
Фармацевтическая фабрика на основе использования растительного сырья	30	51
Производство резиновых шин и полимерных материалов	60-100	54-60
Процесс утилизации лекарственных препаратов	57	79
Предприятия пищевой промышленности:		
- кондитерское	133	69
- коптильное	80	51
- растворимого кофе	70	54
- жиромучное	48	38
- кормов для домашних животных	71	60
Табачный дым	121	76
Бытовая пыль	80	61
Процесс приготовления пищи	67	74
Ремонт помещения	156	65
Продукты жизнедеятельности человека	186	70
Наземная растительность (18 видов деревьев и кустарников)	56	97

Анализ волос человека выявил наличие более 100 адсорбированных на них веществ. Обращает на себя внимание тот факт, что среди идентифицированных веществ значительная их часть (от 46 до 97%) не имеет гигиенических нормативов, из чего следует, что ненормированные вещества вовсе не учитываются при контроле загрязнения воздушной среды.

При исследовании городской наземной растительности, представленной примерно 20 видами деревьев и кустарников, обнаружено почти 60

органических соединений. Выделяемые объектами природного происхождения вещества относились, в основном, к группе терпеновых соединений. Однако малотоксичные терпеновые соединения являются высокореакционноспособными химическими веществами и легко трансформируются в воздухе с образованием более токсичных продуктов – альдегидов и кетонов. В то же время контроль, как правило, ориентирован на анализ исходных веществ, выбранных без учета более значимых для безопасности здоровья человека продуктов трансформации [21, 30–33].

Трансформация химических веществ в воздухе под действием техногенных факторов при проведении природоохранных мероприятий

Применение природоохранных технологий, например, очистных сооружений и установок, направленных на снижение компонентного состава загрязняющих веществ в выбросах, или проведение других оздоровительных мероприятий иногда приводит не только к очистке от контролируемых веществ, входящих в состав выбросов, но и к неблагоприятному изменению химического состава очищенного воздуха или водного объекта. Это может происходить под влиянием различных видов физико-химического воздействия применяемой технологии очистки (нагревание, горение, хлорирование, озонирование, УФ-облучение, ароматизация, ионизация, фитоионизация, биофильтрация и др.) и проявляется в виде негативных побочных эффектов, вызванных образованием продуктов трансформации.

Трансформация компонентного состава выбросов предприятий в процессе очистки. Хромато-масс-спектрометрический анализ выбросов в атмосферный воздух табачной фабрики в г. Ярославле выявил присутствие около 50 органических веществ. Среди них в значительных концентрациях идентифицированы азотсодержащие вещества, в частности, производные пиридина, пиррола, пиазина и никотина, а также фурановые соединения, включая фуран. Более 90% обнаруженных веществ не имели гигиенических нормативов. Сравнительный анализ химического состава проб до и после прохождения выбросов через очистные сооружения показал уменьшение уровней содержания группового состава химических веществ, при этом содержание никотина снизилось почти в 70 раз, а общее количество веществ после очистки уменьшилось в 3 раза. Вместе с тем, было выявлено присутствие около 10 новых веществ, среди них ряд ненормируемых азотсодержащих соединений, относящихся к группам токсичных и опасных соединений. Поскольку для этих веществ не установлены гигиенические нормативы, то они не контролируются предприятием, и в связи с этим их влияние на здоровье населения, проживающего вблизи расположения табачной фабрики, остается неучтенным. Из этого следует, что, поскольку в результате применения установленной технологии очистки было обнаружено образование в выбросах веществ, относящихся к группам более токсичных и опасных, чем исходные, возникает необходимость совершенствования технологии очистки выбросов табачной фабрики.

Хромато-масс-спектрометрические исследования выбросов производства растворимого кофе на пищевом предприятии «Русский продукт» (г. Москва), характеризующегося многочисленными жалобами населения, проживающего вблизи этого предприятия, на присутствие запаха, выявили более 30 химических веществ. Среди них были обнаружены азотсодержащие соединения, в том числе кофеин, а также фурановые углеводороды. Сравнительная оценка качественно-количественного химического состава выбросов в результате применения новой очистной технологии показала, с одной стороны, существенное снижение уровней содержания общего группового состава загрязняющих веществ в выбросах и уменьшение концентрации одного из основных компонентов выбросов – кофеина – почти в 50 раз, а с другой стороны, выявлено образование целого ряда продуктов трансформации. Среди них оказались ненормированные вещества – 2-этилгексаналь, 4-метоксифенол, 2,3,4,5-тетрагидропиразин, бутилпиразин, 4-пиридинамин, нафталин. Более 90% веществ, идентифицированных в выбросах после применения очистной технологии, не имели гигиенических нормативов, из чего следует необходимость совершенствования используемой технологии очистки, ориентированного на снижение концентраций или ликвидацию образующихся продуктов трансформации.

Трансформация компонентов свалочного газа на полигоне твердых бытовых отходов при использовании новой технологии очистки. Полигоны и свалки твердых бытовых отходов (ТБО) представляют серьезную опасность для благополучия окружающей среды и здоровья человека. При создании, эксплуатации и ликвидации полигонов ТБО необходимо решить целый комплекс экологических проблем. С этой целью на территориях полигонов ТБО осуществляются различные варианты оздоровительных мероприятий, при этом не всегда учитывается потенциальная способность химических веществ к нежелательным трансформациям.

Так, например, на полигоне ТБО «Тимохово» с целью повышения химической безопасности была применена новая технология очистки и обезвреживания свалочного газа [34]. На рисунке 1 представлен групповой состав компонентов свалочного газа на полигоне ТБО при эксплуатации очистной установки. Применение новой системы очистки свалочного газа позволило снизить от 63 до 2200 раз кратность суммарной концентрации загрязняющих веществ и уменьшить концентрацию углеводородов (включая предельные и ароматические соединения), а также количество спиртов, кислородсодержащих и серосодержащих соединений. Кроме того, удалось полностью очистить выбросы от дурнопахнущих меркаптанов, сульфидов, ди- и трисульфидов, нафтенных и терпеновых углеводородов и хлорсодержащих соединений. В целом, количество загрязняющих соединений уменьшилось более, чем в два раза. Однако анализы зарегистрировали на выходе из системы очистки соединения, которые не входили в состав исходной смеси, а образовались в результате реакций трансформации в процессе сжигания углеводородов. Среди новых соединений были выявлены: серо- и

хлорсодержащее соединение (метилсульфохлорид), а также стирол, 1-бутанол, фенол, альдегиды (гексаналь, нонаналь, безальдегид, бензацетальдегид), ацетофенон и карбоновые кислоты (уксусная, пропионовая, бутановая, гексановая, октановая, бензойная), фталевый ангидрид, диизобутилфталат, диоксан, 4-метил-2,3-дигидропиран и азотсодержащие соединения (ацетонитрил и оксим бензальдегида). Идентификация и количественная оценка химического состава выбросов, полученных при использовании новой системы очистки с помощью хромато-масс-спектрометрических исследований, позволили провести мониторинг выбросов и определить реальное содержание химических веществ и оценить изменение группового и компонентного состава под влиянием физико-химического воздействия новой технологии. На основе полученных результатов были разработаны рекомендации по совершенствованию установки очистки выходящих газов с учетом решения возникших экологических проблем.

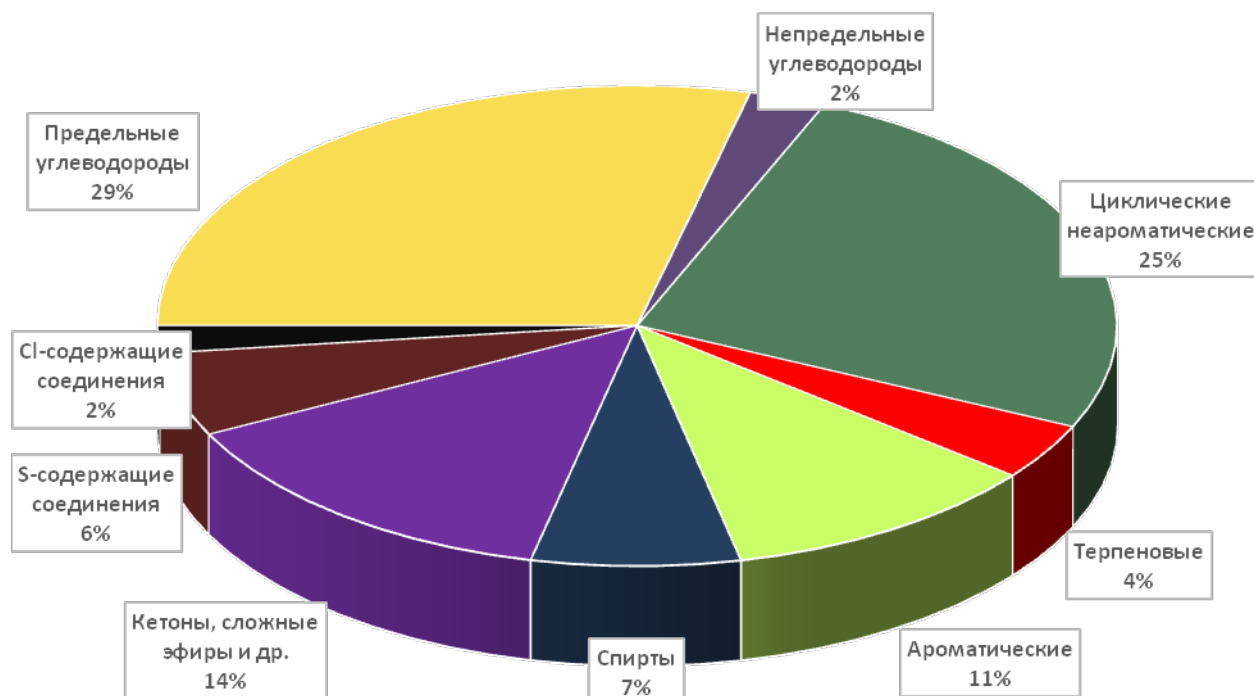


Рис. 1. Групповой состав свалочного газа (биогаза) на полигоне твердых бытовых отходов при работе системы очистки газовых выбросов (Тимохово, Ногинский р-н, Московская обл.).

ТРАНСФОРМАЦИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ

Трансформация загрязняющих веществ при хлорировании воды

К настоящему времени хлорирование продолжает оставаться одной из наиболее распространенных технологий обеззараживания воды в процессе водоподготовки, несмотря на установленную угрозу здоровью, связанную с образованием продуктов хлорирования. Одним из недостатков метода хлорирования является образование токсичных и опасных для здоровья населения – галогенсодержащих соединений, некоторые из них проявляют

канцерогенные свойства [35–39]. В этой связи развитие новых технологий водоподготовки идет в нескольких направлениях – очистка хлорированной питьевой воды и создание альтернативных способов обеззараживания. Мониторинг качества химического загрязнения Московской водопроводной воды показал, что основные вещества, обнаруженные при анализе хлорированной питьевой воды, относились к галогенсодержащим органическим соединениям, образовавшимся в процессе водоподготовки хлорированием с целью ее обеззараживания. Наряду с галогенсодержащими углеводородами, в хлорированной воде также зарегистрировано присутствие представителей ароматических и предельных углеводородов, таких как толуол, ксилолы, этилбензол, гексан, гептан и их изомеры.

Так, например, в январе-апреле 2018 г. в водопроводной воде (Москва, ЦАО) было идентифицировано 66 органических соединений, относящихся к предельным, непредельным, циклическим, полициклическим и ароматическим углеводородам (25,3% от суммарного содержания), кислородсодержащим (альдегиды, кетоны, спирты, фенолы, карбоновые кислоты (47,1%) и хлор- и азотсодержащим соединениям (27,5%). Среди них обнаружены токсичные и опасные вещества, в частности, бензонитрил, дихлорацетонитрил, хлорпикрин и бензальдегид. Более 50% веществ не имеют гигиенических нормативов, включая соединения с высокой токсичностью.

Недоучет влияния на человека многокомпонентности состава химического загрязнения, поступающего с хлорированной водой во время оздоровительных мероприятий в плавательном бассейне, показан на примере анализа такой воды [40]. Анализ химического состава хлорированной воды в плавательном бассейне аквапарка представлен широким спектром токсичных органических веществ и продуктов их трансформации, образовавшихся в воде под действием хлора. В воде бассейна идентифицировано более 50 веществ. Среди них обнаружены предельные, циклические и ароматические углеводороды и их кислород-, галоген-, азот- и серосодержащие производные. Анализы показали наличие более 10 галогенсодержащих веществ, содержание которых достигало более 40% от общего количества всех идентифицированных веществ. В этом наборе были обнаружены такие вещества, как хлороформ, бромдихлорметан, дихлорметан, дихлорацетонитрил, четыреххлористый углерод, хлорметилбензэтанолламин, ди- и трихлорацетамиды, дихлортрифторэтан, трихлордифторэтан, причем в значительных количествах. Вещества, для которых имеются нормативы – хлороформ, бромдихлорметан, четыреххлористый углерод, дихлорметан, были выявлены в существенных количествах, превышающих их типичные концентрации, установленные для хлорированной питьевой воды. Так, хлороформ в воде бассейна был обнаружен в концентрациях более 100 мкг/дм³, что выше уровня, устанавливаемого соответствующим гигиеническим нормативом для питьевой воды, бромдихлорметан – в количестве более 10 мкг/дм³. Следует особо отметить присутствие в результатах анализов азотсодержащих (аминов, амидов, нитросоединений) и серосодержащих соединений, содержание которых составило 4,2% от общего количества идентифицированных соединений, что

свидетельствует о дополнительном химическом загрязнении воды бассейнов продуктами жизнедеятельности человека. Важным в гигиеническом отношении фактом является также то, что из широкого набора соединений, найденных в хлорированной воде бассейна, для 80% веществ нет установленных нормативов, что свидетельствует о том, что, несмотря на очевидную пользу от оздоровительной процедуры плавания, неконтролируемые ненормированные вещества могут представлять химическую угрозу для здоровья пловцов.

Трансформация загрязняющих веществ при озонировании воды

Технология озонирования воды, используемая как альтернатива хлорированию и все шире применяющаяся для обеззараживания воды, также не безупречна с экологической точки зрения. Известно, что озонирование приводит к образованию ряда продуктов трансформации, главным образом, реакций окисления, которые в настоящее время для большинства загрязняющих веществ пока не идентифицированы [41–46]. В таблице 3 обобщены результаты идентификации продуктов трансформации ароматических соединений при озонировании.

Таблица 3. Продукты трансформации ароматических соединений в воде под действием озона

Исходное соединение (ПДК, класс опасности)	Продукты трансформации	Количество продуктов трансформации
Толуол (0,5 мг/дм ³ , 4)	Ацетальдегид (0,2 мг/дм ³ , 4), бензальдегид (0,003 мг/дм ³ , 4), гексаналь, деканаль, ацетон (2,2 мг/дм ³ , 3), ацетофенон (0,1 мг/дм ³ , 3), метилизопропилкетон, бензол (0,01 мг/дм ³ , 1), стирол (0,02 мг/дм ³ , 1), метилнитрат, бензонитрил	11
Этилбензол (0,01 мг/дм ³ , 4)	Бензальдегид (0,003 мг/дм ³ , 4), нонаналь, деканаль, ацетон (2,2 мг/дм ³ , 3), метилизопропилкетон, диоктилфталат, толуол (0,5 мг/дм ³ , 4), метилнитрат	10
Стирол (0,02 мг/дм ³ , 1)	Ацетальдегид, бензальдегид (0,003 мг/дм ³ , 4), гексаналь, октаналь, гептаналь, нонаналь, деканаль, ацетон (2,2 мг/дм ³ , 3), ацетофенон (0,1 мг/дм ³ , 3), бензол (0,01 мг/дм ³ , 1), этилбензол (0,01 мг/дм ³ , 4)	11

Из таблицы видно, что одно вещество при озонировании может образовывать до 10 и более новых соединений. При этом вновь образованные

вещества иногда более токсичны и опасны, чем исходные. Приведенный пример трансформации индивидуальных веществ указывает на необходимость учета токсичных и опасных продуктов трансформации при обеззараживании воды методом озонирования.

ТРАНСФОРМАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ЗАКРЫТЫХ ПОМЕЩЕНИЯХ

Химические вещества в закрытых помещениях, их источники и опасность

В современных условиях человек, как правило, более 80% своего времени проводит в закрытых помещениях [47]. Однако немногие задумываются о том, что степень загрязнения воздушной среды закрытых помещений может быть значительно выше (а именно в 10 и более раз), чем загрязнение окружающего атмосферного воздуха за счет вклада, который вносят в нее внутренние источники загрязнения. Химический состав воздушной среды закрытых помещений формируется в результате накопления продуктов деградации полимерных материалов, применяемых для внутренней отделки зданий; веществ, выделяющихся с полимерными материалами из мебели; продуктами неполного сгорания газа, бытовой химии; загрязняющих веществ, проникающих в помещения из атмосферы; продуктами жизнедеятельности человека. В таблице 4 приведен групповой состав летучих органических соединений, обнаруженных в воздушной среде закрытых помещений [28, 48, 49].

Состав полимерных материалов, используемых для строительства зданий и для изготовления бытовой продукции, можно усовершенствовать, повысив их химическую безопасность. Влияние газовых плит в экологическом отношении можно снизить, заменив их на электрические. Можно также уменьшить влияние химического загрязнения атмосферного воздуха, совершенствуя устройства очистки. Однако трудно решить проблему загрязненности воздушной среды закрытых помещений, или залов большой площади при высоком скоплении в них людей химическими соединениями – продуктами метаболизма человека [21]. В процессе жизнедеятельности человеком выделяется несколько сотен химических соединений различных классов, причем многие из них могут быть токсичными и опасными. Эти соединения поступают в воздушную среду закрытого помещения в процессе кожного дыхания, а также выделяются с мочой и калом, адсорбированы в волосах человека. Анализы проб продуктов жизнедеятельности, выделяющихся с выдыхаемым воздухом, потом, слюной, мочой и каловыми массами, показали наличие до 200 индивидуальных химических веществ.

Анализы выявили в воздушной среде закрытых помещений с большим скоплением людей (залы кинотеатров, театров, помещения учебных и дошкольных учреждений, торговых центров, залы заседаний, медицинские учреждения) значительные количества таких соединений, как ацетон, стирол, этилбензол, метилэтилбензол, пропилбензол, диметиламин, причем концентрации этих веществ были существенно выше их обычного содержания в атмосферном воздухе. Среди них также присутствовали вещества, не

встречаемые в обычных условиях в воздухе атмосферы (этанол, хлороформ, альдегиды, гексен, ундецен, этил- и бутилацетат, метилизобутилкетон, трихлорэтилен).

Таблица 4. Групповой состав летучих органических соединений, идентифицированных в воздушной среде закрытых помещений

Группы соединений	Количество веществ	Диапазоны обнаруженных концентраций, мкг/м ³	Доля ненормированных веществ, %	Классы опасности
Предельные нормальные углеводороды	16	52–2520	44	4
Предельные разветвленные углеводороды	29	4–4150	100	-
Непредельные углеводороды	60	1–938	72	3–4
Циклические углеводороды	40	8–520	85	-
Инданы	13	4–230	100	-
Ароматические углеводороды	58	3–1524	57	2–4
Альдегиды	39	4–558	59	2–4
Терпены	29	2–790	83	-
Кетоны	46	2–4050	87	3–4
Спирты	39	5–1120	51	3–4
Эфиры	52	1–786	46	3–4
Фураны	17	12–552	80	-
Фенолы	5	30–323	60	2
Органические кислоты	12	1–958	42	2–3
Азотсодержащие углеводороды	48	1–421	77	2–4
Серосодержащие соединения	25	5–365	60	1–4
Галогенсодержащие углеводороды	28	11–1400	46	2–4

Следует отметить, что описанные выше продукты жизнедеятельности человека, выделяемые в воздух замкнутого пространства жилых и рабочих помещений, где находится большое количество людей, приводили к серьезным изменениям, как качественного, так и количественного состава химического загрязнения воздуха. Так, например, в читальном зале библиотеки в момент его

максимального заполнения было зафиксировано значительное превышение фоновых концентраций таких химических соединений, как ацетальдегид, диэтиловый эфир, метилэтилкетон, этанол, бутанол, гептан, октан, бензол, толуол, ксилол, ацетон, этилбензол, четыреххлористый углерод. Зарегистрировано также существенное изменение химического состава загрязняющих веществ в зрительном зале театра после спектакля или зале совещаний за счет повышенного содержания этилацетата, изопропанола, метилэтилкетона, диметиламина, бутилацетата, бензальдегида и др.

В воздушной среде закрытых спортивных сооружений были идентифицированы дополнительные химические вещества, которые не наблюдались в воздухе административных зданий, например, были выявлены диметиламин, триметиламин, амилацетат. Повышенные количества этих соединений попадают в воздух во время выполнения спортсменами физической нагрузки в процессе кожного дыхания. В воздухе гимнастического зала при максимальном заполнении спортсменами наблюдалось значительное превышение фоновых концентраций для таких соединений, как ацетальдегид, метилэтилкетон, пентан, гексан, метилгексан, метилэтилбензол, пропилбензол, диметилэтилбензол, толуол, этанол, диметиламин, изопропиламин [28].

Следует отметить, что вклад продуктов жизнедеятельности человека в общий уровень загрязнения воздуха закрытых помещений в зданиях различного типа различен в зависимости от размеров и назначения помещений. Так, в помещениях большой площади вклад химических соединений – продуктов человеческой жизнедеятельности достигает 38–45%, в спортивных сооружениях крытого типа – 40–50%, в помещениях административного типа – 9–21%, жилого типа – 10–32%. Выявлено, что табачный дым может вносить вклад в общий уровень загрязнения воздушной среды закрытых помещений до 60–90% от общей степени загрязнения.

Трансформация качественно-количественного состава воздуха закрытых помещений под влиянием фитотехнологий

Таким образом, все более остро встают вопросы оптимизации и улучшения качества воздушной среды закрытых помещений с целью снижения ее неблагоприятного воздействия на здоровье населения. В последнее время для этой цели стали применять технологии, основанные на способности растений улучшать воздушную среду [30–33, 50–52]. Однако при этом остается малоизученным влияние конкретных видов растений на человека в закрытых помещениях при длительном постоянном контакте.

В качестве примера исследованы летучие выделения роз в помещении санатория. Установлено присутствие свыше 50 индивидуальных органических соединений, которые принадлежали к различным группам химических веществ (ароматическим, алифатическим и терпеновым углеводородам, спиртам, эфирам, альдегидам и кетонам). Для некоторых веществ установлены гигиенические нормативы, из чего следует, что их содержание в воздухе помещения не должно превышать соответствующего безопасного уровня. Сравнение уровней содержания идентифицированных органических выделений

растений с их гигиеническими нормативами для отдельных компонентов показало необходимость химико-аналитического контроля их содержания в воздухе помещения для обеспечения химической безопасности использования новых оздоравливающих фитотехнологий для здоровья человека. Кроме того, несмотря на то, что многие вещества относятся к веществам природного происхождения, некоторые из них, например, терпеновые углеводороды, легко трансформируются под действием физико-химических факторов (УФ-излучение, озонирование, кондиционирование, температура, влажность и др.), при этом возможна их деструкция с образованием других более токсичных и опасных веществ.

Исследования методом хромато-масс-спектрометрии химического состава летучих органических компонентов эфирноносных растений в других помещениях санатория, где для искусственного освещения использовались фитолампы, позволили идентифицировать 26 органических соединений в составе летучих выделений растений, выращенных при естественном освещении. Больше всего в растениях было обнаружено насыщенных углеводородов (36%), за ними следовали кислородсодержащие соединения, в том числе фенолы (13%), далее – альдегиды (12%) и циклические неароматические углеводороды (11%). Несмотря на то, что для растений полезно дополнительное искусственное освещение, в то же время именно оно привело к образованию новых химических соединений и повышению общего содержания идентифицированных веществ. Так, зафиксировано увеличение концентрации токсичных соединений – фенола (в 14 раз), бензальдегида (в 10 раз) и ацетофенона (в 7 раз). Наибольшую важность с точки зрения экологии представляет специфическая для природных объектов группа терпеновых углеводородов, а также группы кислородсодержащих соединений (альдегиды, кетоны, фенолы, эфиры), представители которых относятся к токсичным и опасным химическим соединениям. Следует отметить, что свыше 50% обнаруженных соединений не нормируются, следовательно, нельзя оценить их опасность или безопасность для здоровья человека. Таким образом, перед тем, как применять растения в целях обеспечения химической безопасности человека в замкнутых помещениях, необходимо провести контроль состава летучих органических соединений и установить оптимальные условия применения (насыщенность растений в закрытом помещении, объем помещения, наличие кондиционеров или озонаторов, температура, влажность и др.).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, обобщение и анализ результатов проведенных исследований показывают, что для адекватной оценки химической безопасности окружающей среды и установления рисков для здоровья населения очень большое значение имеет фактор многокомпонентности состава химических веществ в атмосфере, в воде и в воздушной среде закрытых помещений. При оценке опасности необходимо учитывать присутствие в составе анализируемых проб продуктов трансформации исходных веществ,

образующихся под воздействием различных факторов и оказывающих влияние на человека. Для совершенствования системы государственного контроля и оценки химической безопасности состояния среды с учетом процессов трансформации веществ целесообразно проводить экоаналитические исследования с помощью современных методов физико-химического анализа, ориентированных на идентификацию широкого спектра загрязняющих веществ с последующим выбором основных показателей для контроля. Важное значение имеет также развитие гигиенического нормирования с целью минимизации угроз, вызванных присутствием ненормированных веществ.

Список литературы:

1. *Хадарцев А.А., Хрупачев А.Г., Ганюков С.П.* Трансформация техногенных загрязнителей в атмосферном воздухе // *Фундаментальные исследования*. 2010. № 12. С. 158.
2. *Малышева А.Г., Козлова Н.Ю., Юдин С.М.* Неучтенная химическая опасность процессов трансформации веществ в окружающей среде при оценке эффективности технологий // *Гигиена и санитария*. 2018. Т. 97. № 6. С. 490. DOI: 10.18821/0016-9900-2018-97-6-490-497.
3. *Lei Y., Zhu C., Lu J. et al.* Photochemical transformation of dimethyl phthalate (DMF) with $N(III)(H_2ONO^+/HONO/NO_2^-)$ in the atmospheric aqueous environment // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2018. V. 17. No. 3. P. 332. DOI: 10.1039/c7pp00283a.
4. *Bais A.F., Lucas R.M., Bornman J.F.* Environmental effects of ozone depletion, UV radiation and interactions with climate change: UNEP Environmental Effects Assessment Panel, update 2017 // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2018. V. 17. No. 2. P.127. DOI: 10.1039/c7pp90043k.
5. *Muilwijk C., Schrijvers P.J.C., Wuerz S., Kenjeres S.* Simulations of photochemical smog formation in complex urban areas // *Atm. Environ.* 2016. V. 147. P. 470. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.10.022>.
6. Chemical Abstracts Service (CAS) – A Division of the American Chemical Society. <https://www.cas.org/about/cas-content> (дата обращения: 26.07.2019).
7. *Mathis A.* Douze millions de produits chimiques et les publications concernant la chimie // *Bull. Phys.* 1995. V. 89. No. 733. P. 739.
8. *Малышева А.Г.* Закономерности трансформации органических соединений в окружающей среде // *Гигиена и санитария*. 1997. № 3. С. 5.
9. *Лебедев А.Т.* Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Техносфера, 2015. 704 с.
10. *Малышева А.Г., Рахманин Ю.А.* Физико-химические исследования и методы контроля веществ в гигиене окружающей среды. СПб.: НПО «Профессионал», 2012. 720 с.
11. *Рахманин Ю.А., Розенталь О.М.* Совершенствование контроля качества воды для обеспечения предъявляемых к ней санитарно-гигиенических требований // *Гигиена и санитария*. 2019. Т. 98. № 2. С. 203. DOI: 10.18821/0016-9900-2019-98-2-203-204.
12. Паспорт национального проекта «Экология». Утв. Президиумом Совета при Президенте РФ по стратегическому развитию и национальным проектам, протокол № 16 от 24.12.2018. http://www.mnr.gov.ru/activity/directions/natsionalnyy_proekt_ekologiya/ (дата обращения: 12.08.2019).
13. *Клюев Н.Н., Яковенко Л.М.* «Грязные» города России: факторы, определяющие загрязнение атмосферного воздуха // *Вестник РУДН*. 2018. Т. 26. № 2. С. 237. DOI 10.22363/2313-2310-2018-26-2-237-250.
14. *Малышева А.Г.* Применение хромато-масс-спектрометрии для выявления летучих органических соединений в объектах окружающей среды // *Гигиена и санитария*. 1997. № 4. С. 33.

15. *Мальшева А.Г., Беззубов А.А.* Аналитическое исследование спектров низколетучих органических соединений в окружающей среде // Гигиена и санитария. 2003. №. 4. Р. 72.
16. *Мальшева А.Г., Зиновьева Н.П., Сотников Е.Е. и др.* Определение концентраций химических веществ в воде централизованных систем питьевого водоснабжения. Сборник методических указаний. Вып. 3. М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. 72 с.
17. *Мальшева А.Г.* Хромато-масс-спектрометрический анализ органических веществ в объектах окружающей среды // Гигиена и санитария, 1993. № 8. С. 74.
18. *Дмитриев М.Т., Растянников Е.Г., Мальшева А.Г.* Хромато-масс-спектрометрическое исследование биологических материалов // Лабораторное дело. 1983. № 3. С. 10.
19. *Сидоренко Г.И., Кутепов Е.Н., Растянников Е.Г.* Гигиенические аспекты проблемы трансформации органических соединений в атмосферном воздухе // Гигиена и санитария. 1994. №. 4. С. 4.
20. *Рахманин Ю.А., Мальшева А.Г.* Химико-аналитический контроль качества и безопасности окружающей среды. Экоаналитика-2016 // Тезисы докладов X Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды. 26 июня - 02 июля 2016 г. Углич, 2016. С. 140.
21. *Мальшева А.Г., Рахманин Ю.А., Растянников Е.Г., Козлова Н.Ю.* Химико-аналитические аспекты исследования комплексного действия факторов окружающей среды на здоровье населения // Гигиена и санитария. 2015. Т. 94. № 7. С. 5.
22. *Рахманин Ю.А., Мальшева А.Г.* Концепция развития государственной системы химико-аналитического мониторинга окружающей среды // Гигиена и санитария. 2013. № 6. С. 4.
23. *Мальшева А.Г.* Недоучет трансформации веществ под влиянием природных и техногенных факторов – дополнительная экологическая опасность химического загрязнения окружающей среды здоровью населения излучения // Сборник статей по материалам межд. научно-практич. конф. «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2019» (23 – 26 сентября 2019 г.). Под ред. Л. И. Лукиной, Н. В. Ляминой. Севастополь: СевГУ, 2019. С. 960.
24. *Мальшева А.Г.* Совершенствование химико-аналитического контроля качества и безопасности окружающей среды с учетом процессов трансформации веществ // Материалы XII Всерос. съезда гигиенистов и санитарных врачей (Москва, 17-18 ноября 2017 г.). Под ред. А.Ю. Поповой, В.Н. Ракитского, Н.В. Шестопалова. Т. 2. М.: Издательско-торговая корпорация «Дашков и Ко», 2017. С. 690.
25. *Мальшева А.Г., Рахманин Ю.А.* Контроль качества окружающей среды – условие здоровья нации // Методы оценки соответствия. 2009. № 11. С. 25.
26. *Мальшева А.Г., Рахманин Ю.А.* Экоаналитический контроль качества и безопасности окружающей среды: проблемы и пути решения // Вестник Российской военно-медицинской академии. 2008. № 3(23). Приложение 2. Ч. 1. С. 117.
27. *Мальшева А.Г., Растянников Е.Г., Беззубов А.А. и др.* Оценка реальной опасности химического воздействия городской среды на здоровье населения // Гигиена и санитария. 2007. № 6. С.17.
28. *Мальшева А.Г.* Летучие органические соединения в воздушной среде помещений жилых и общественных зданий // Гигиена и санитария. 1999. № 1. С. 43.
29. *Валеев Т.К., Сулейманов Р.А., Рахманин Ю.А. и др.* Методические подходы к гигиенической оценке объектов окружающей среды и обоснованию профилактических мероприятий на территориях размещения предприятий нефтехимии и нефтепереработки // Гигиена и санитария. 2019. Т. 98. № 9. С. 923. DOI: 10.18821/0016-9900-2019-98-9-923-929.
30. *Мальшева А.Г., Шелепова О.В., Козлова Н.Ю.* Хромато-масс-спектрометрические исследования летучих выделений растений для оценки химической безопасности

- применения аэрофитоконплексов // Медицина труда и промышленная экология. 2017. № 9. С. 118.
31. *Малышева А.Г., Шелепова О.В., Козлова Н.Ю., Юдин С.М.* Хромато-масс-спектрометрическое исследование летучих выделений эфирноносных растений для оценки химической безопасности их применения в закрытых помещениях // Гигиена и санитария. 2017. Т. 96. № 10. С. 975. DOI: 10.18821/0016-9900-2017-96-10-975-979.
 32. *Малышева А.Г., Рахманин Ю.А., Растянкиков Е.Г. и др.* Хромато-масс-спектрометрическое исследование летучих выделений растений для оценки эффективности и химической безопасности применения // Гигиена и санитария. 2016. Т. 95. № 6. С. 501. DOI: 10.18821/0016-9900-2016-95-6-501-507.
 33. *Малышева А.Г., Шелепова О.В., Юдин С.М.* Трансформация компонентного состава эфирного масла и летучих выделений растений под влиянием искусственного освещения // Гигиена и санитария. 2019. Т. 98. № 11. С. 1228. DOI: 10.18821/0016-9900-2019-98-11-1228-1234.
 34. *Малышева А.Г., Козлова Н.Ю., Растянкиков Е.Г. и др.* Физико-химические исследования для оценки химической безопасности и эффективности применения новой системы очистки свалочного газа на полигоне твердых бытовых отходов // Гигиена и санитария. 2017. Т. 96. № 11. С. 1103. DOI: 10.18821/0016-9900-2017-96-11-1103-1108.
 35. *Черниченко И.А., Бабенко Н.В., Литвиченко О.Н.* Канцерогенная опасность хлороформа и других побочных продуктов хлорирования питьевой воды // Гигиена и санитария. 2009. Т. 88. № 3. С. 28.
 36. *Журков В.С., Соколовский В.В., Можяева Т.Е. и др.* Влияние хлорирования и озонирования на суммарную мутагенную активность питьевой воды // Гигиена и санитария. 1997. № 1. С. 11.
 37. *Красовский Г.Н., Рахманин Ю.А., Егорова Н.А. и др.* Гигиенические основы формирования перечней показателей для оценки и контроля безопасности питьевой воды // Гигиена и санитария. 2010. № 4. С. 8.
 38. *Малышева А.Г., Абрамов Е.Г., Растянкиков Е.Г.* Проблема трансформации гумусовых веществ в питьевом водоснабжении // Вестник Российской военно-медицинской академии. 2008. № 3(23). Приложение 2. Ч. 2. С. 443.
 39. *Малышева А.Г., Теплова Т.Ю., Луцевич И.Н., Кубланов Е.Е.* О необходимости учета процессов трансформации поверхностно-активных веществ при химико-аналитическом контроле качества питьевой воды // Теоретические и прикладные проблемы сервиса. 2007. № 4(25). С. 13.
 40. *Красовский Г.Н., Егорова Н.А., Иксанова Т.И. и др.* Проблема опасности галогенсодержащих соединений в горячей воде и воде плавательных бассейнов. Современные проблемы гигиены города, методология и пути решения. // Материалы пленума Научного совета по экологии человека и гигиене окружающей среды РАМН и Минздравсоцразвития РФ, 21-22 декабря 2006 г. Под ред. ак. РАМН Ю.А. Рахманина, М., 2006. С. 170.
 41. *Гончарук В.В., Потапченко Н.Г., Вакуленко В.Ф.* Озонирование как метод подготовки питьевой воды: возможные побочные продукты и токсикологическая оценка // Химия и технология воды. 1995. Т. 17. № 1. С. 3.
 42. *Малышева А.Г., Луцевич И.Н., Кубланов Е.Е. и др.* Трансформация поверхностно-активных веществ при разных способах обеззараживания воды // Гигиена и санитария. 2008. № 2. С. 20.
 43. *Некрасова Л.П., Малышева А.Г., Абрамов Е.Г.* Трансформация фенола и двухатомных фенолов в поверхностной воде под действием природных физико-химических факторов // Гигиена и санитария. 2019. Т. 98. № 11. С. 1206. DOI: 10.18821/0016-9900-2019-98-11-1206-1211.
 44. *Малышева А.Г., Малина Н.В., Некрасова Л.П.* Исследование трансформации органических загрязнителей в воде под воздействием ультрафиолетового излучения //

- Сборник статей по материалам международной научно-практической конференции Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность - 2018. Под ред. Л.И. Лукиной, Н.А. Бежина, Н.В. Ляминой. 2018. С. 768.
45. Мищук Н.А., Гончарук В.В., Вакуленко В.Ф. Теоретический анализ процессов, протекающих при озонировании воды, содержащей органические вещества // Химия и технология воды. 2003. Т. 25. № 1. С. 3.
 46. Малышева А.Г., Растяльников Е.Г., Козлова Н.Ю., Абрамов Е.Г. Продукты трансформации веществ в воде при обеззараживании сильными окислителями // Сборник материалов Международного конгресса ЭКВАТЭК-2008. Вода: Экология и технология. М., 2008.
 47. Губернский Ю.Д., Лицкевич В.К., Рахманин Ю.А., Калинина Н.В. Проблемные вопросы гигиены жилых и общественных зданий и концепция развития исследований на перспективу // Гигиена и санитария. 2012. № 4. С. 12.
 48. Малышева А.Г., Гуськов А.С., Козлова Н.Ю. и др. Аналитические аспекты гигиенической оценки ионизации воздуха общественных помещений // Гигиена и санитария. 2006. № 4. С. 32.
 49. Малышева А.Г., Растяльников Е.Г., Ушаков Д.И. Химико-аналитические исследования при гигиенической оценке безопасности влияния биологических факторов на здоровье населения // Гигиена и санитария. 2010. № 5. С. 42.
 50. Жученко А.А., Труханов А.И. Средоулучшающие фитотехнологии в северных мегаполисах. М.: Красанд, 2009.
 51. Жученко А.А. мл. Мобилизация мировых генетических ресурсов и средоулучшающие фитотехнологии. М.: РУДН, 2007. 149 с.
 52. Henry H.F., Burken J.G., Maler R.M. et al. Phytotechnologies – Preventing Exposures, Improving Public Health // Int. J. Phytoremediation. 2013. V. 15. No. 9. P. 889. DOI: <https://doi.org/10.1080/15226514.2012.760521>.

References:

1. Khadartsev A.A., Khrupachev A.G., Ganyukov S.P. // Fundamental'nye issledovaniya [Fundamental research]. 2010. No. 12. P. 158 [in Russian].
2. Malysheva A.G., Kozlova N.Yu., Yudin S.M. // Gigiena i sanitariya [Hygiene and sanitation]. 2018. V. 97. No. 6. P. 490 [in Russian]. DOI: 10.18821/0016-9900-2018-97-6-490-497.
3. Lei Y., Zhu C., Lu J. et al. Photochemical transformation of dimethyl phthalate (DMF) with $N(III)(H_2ONO^+/HONO/NO_2^-)$ in the atmospheric aqueous environment // Photochem. Photobiol. Sci. 2018. V. 17. No. 3. P. 332. DOI: 10.1039/c7pp00283a.
4. Bais A.F., Lucas R.M., Bornman J.F. Environmental effects of ozone depletion, UV radiation and interactions with climate change: UNEP Environmental Effects Assessment Panel, update 2017 // Photochem. Photobiol. Sci. 2018. V. 17. No. 2. P.127. DOI: 10.1039/c7pp90043k.
5. Muilwijk C., Schrijvers P.J.C., Wuerz S., Kenjeres S. Simulations of photochemical smog formation in complex urban areas // Atm. Environ. 2016. V. 147. P. 470. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.10.022>.
6. Chemical Abstracts Service (CAS) – A Division of the American Chemical Society. <https://www.cas.org/about/cas-content> (accessed 26.07.2019).
7. Mathis A. Douze millions de produits chimiques et les publications concernant la chimie // Bull. Phys. 1995. V. 89. No. 733. P. 739.
8. Malysheva A.G. // Gigiena i sanitariya [Hygiene and sanitation]. 1997. No. 3. P. 5 [in Russian].
9. Lebedev A.T. Mass-spectrometry in organic chemistry. M.: Tekhnosfera, 2015. 704 p. [in Russian].
10. Malysheva A.G., Rakhmanin Yu.A. Physico-chemical studies and methods for controlling substances in environmental hygiene. SPb.: NPO Professional, 2012. 720 p. [in Russian].

11. *Rakhmanin Yu.A., Rosental O.M.* // *Gigiena i sanitariya* [Hygiene and sanitation]. 2019. V. 98. No. 2. P. 203 [in Russian]. DOI: 10.18821/0016-9900-2019-98-2-203-204.
12. Passport of National Project “Ecology” of the Russian Federation [in Russian]. http://www.mnr.gov.ru/activity/directions/natsionalnyy_proekt_ekologiya/ (accessed: 12.08.2019).
13. *Klyuev N.N., Yakovenko L.M.* // *Vestnik RUDN* [Bulletin of Peoples’ Friendship University of Russia]. 2018. V. 26. No. 2. P. 237 [in Russian]. DOI 10.22363/2313-2310-2018-26-2-237-250.
14. *Malysheva A.G.* // *Gigiena i sanitariya* [Hygiene and sanitation]. 1997. No. 4. P. 33 [in Russian].
15. *Malysheva A.G., Bezzubov A.A.* // *Gigiena i sanitariya* [Hygiene and sanitation]. 2003. No. 4. P. 72 [in Russian].
16. *Malysheva A.G., Zinovieva N.P., Sotnikov E.E. et al.* Determination of concentrations of chemicals in the water of centralized drinking water supply systems. Guidelines. Iss. 3. M.: Fed. tsentr Gossanepidnadzora Minzdrava Rossii, 2004. 72 p. [in Russian].
17. *Malysheva A.G.* // *Gigiena i sanitariya* [Hygiene and sanitation]. 1993. No. 8. P. 74 [in Russian].
18. *Dmitriev M.T., Rastyannikov E.G., Malysheva A.G.* // *Laboratornoye delo* [Laboratory science]. 1983. No. 3. P. 10 [in Russian].
19. *Sidorenko G.I., Kytcev E.N., Rastyannikov E.G.* // *Gigiena i sanitariya* [Hygiene and sanitation]. 1994. No. 4. P. 4 [in Russian].
20. *Rakhmanin Yu.A., Malysheva A.G.* // Proceedings of X All-Russian Conf. on analysis of environmental objects. June 26 июня – July 02, 2016. Uglich, 2016. P. 140 [in Russian].
21. *Malysheva A.G., Rakhmanin Yu.A., Rastyannikov E.G., Kozlova N.Yu.* // *Gigiena i sanitariya* [Hygiene and sanitation]. 2015. V. 94. No. 7. P. 5 [in Russian].
22. *Rakhmanin Yu.A., Malysheva A.G.* // *Gigiena i sanitariya* [Hygiene and sanitation]. 2013. No. 6. P. 4 [in Russian].
23. *Malysheva A.G.* // Proceedings of Int. Sci. Pract. Conf. Environmental, industrial and energetical safety – 2019 (September 23 – 26, 2019). Sevastopol: SevGU, 2019. P. 960 [in Russian].
24. *Malysheva A.G.* // Proceedings of XII All-Russian Congress of hygienists and sanitary doctors (Moscow, November 17-18, 2017). V. 2. M.: Izd.-torg. korp. “Dashkov i Ko”, 2017. P. 690 [in Russian].
25. *Malysheva A.G., Rakhmanin Yu.A.* // *Metody otsenki sootvetstviya* [Conformity assessment methods]. 2009. No. 11. P. 25 [in Russian].
26. *Malysheva A.G., Rakhmanin Yu.A.* // *Vestnik Ros. voenno-med. akademii* [Bulletin of Russian military medical academy]. 2008. No. 3(23). Annex 2. Part. 1. P. 117 [in Russian].
27. *Malysheva A.G., Rastyannikov E.G., Bezzubov A.A et al.* // *Gigiena i sanitariya* [Hygiene and sanitation]. 2007. No. 6. P. 17 [in Russian].
28. *Malysheva A.G.* // *Gigiena i sanitariya* [Hygiene and sanitation]. 1999. No. 1. P. 43 [in Russian].
29. *Valeev T.K., Suleimanov R.A., Rakhmanin Yu.A. et al.* // *Gigiena i sanitariya* [Hygiene and sanitation]. 2019. V. 98. No. 9. P. 923 [in Russian]. DOI: 10.18821/0016-9900-2019-98-9-923-929.
30. *Malysheva A.G., Shelepova O.V., Kozlova N.Yu.* // *Medytsyna truda i promyshlennaya ekologiya* [Occupational medicine and industrial ecology]. 2017. No. 9. P. 118 [in Russian].
31. *Malysheva A.G., Shelepova O.V., Kozlova N.Yu., Yudin S.M.* // *Gigiena i sanitariya* [Hygiene and sanitation]. 2017. V. 96. No. 6. P. 975 [in Russian]. DOI: 10.18821/0016-9900-2017-96-10-975-979.
32. *Malysheva A.G., Rakhmanin Yu.A., Rastyannikov E.G. et al.* // *Gigiena i sanitariya* [Hygiene and sanitation]. 2016. V. 95. No. 6. P. 501 [in Russian]. DOI: 10.18821/0016-9900-2016-95-6-501-507.

33. *Malysheva A.G., Shelepova O.V., Yudin S.M.* // *Gigiena i sanitariya* [Hygiene and sanitation]. 2019. V. 98. No. 11. P. 1228 [in Russian]. DOI: 10.18821/0016-9900-2019-98-11-1228-1234.
34. *Malysheva A.G., Kozlova N.Yu., Rastyannikov E.G. et al.* // *Gigiena i sanitariya* [Hygiene and sanitation]. 2017. V. 96. No. 11. P. 1103 [in Russian]. DOI: 10.18821/0016-9900-2017-96-11-1103-1108.
35. *Chernichenko I.A., Babenko N.V., Litvichenko O.N.* // *Gigiena i sanitariya* [Hygiene and sanitation]. 2009. V. 88. No. 3. P. 28 [in Russian].
36. *Zhurkov V.S., Sokolovskii V.V., Mozhaeva T.E. et al.* // *Gigiena i sanitariya* [Hygiene and sanitation]. 1997. No. 1. P. 11 [in Russian].
37. *Krasovskii G.N., Rakhmanin Yu.A., Egorova N.A. et al.* // *Gigiena i sanitariya* [Hygiene and sanitation]. 2010. No. 4. P. 8 [in Russian].
38. *Malysheva A.G., Abramov E.G., Rastyannikov E.G.* // *Vestnik Ros. voenno-med. akademii* [Bulletin of Russian military medical academy]. 2008. No. 3(23). Annex 2. Part. 2. P. 443 [in Russian].
39. *Malysheva A.G., Teplova T.Yu., Lutsevich I.N., Kublanov E.E.* // *Teoreticheskiye i prikladnyye problemy servisa* [Theoretical and applied problems of service]. 2007. No. 4(25). P. 13 [in Russian].
40. *Krasovskii G.N., Egorova N.A., Iksanova T.I. et al.* // *Proceedings of Plenum of Scientific Council on Human Ecology and Environmental Health of the Russian Academy of Medical Sciences and the Ministry of Health and Social Development of the Russian Federation.* December 21-22, 2006. P. 170 [in Russian].
41. *Goncharuk V.V., Potapchenko N.G., Vakulenko V.F.* // *Khimiya i tekhnologiya vody* [Chemistry and technology of water]. 1995. V. 17. No. 1. P. 3 [in Russian].
42. *Malysheva A.G., Lutsevich I.N., Kublanov E.E. et al.* // *Gigiena i sanitariya* [Hygiene and sanitation]. 2008. No. 2. P. 20 [in Russian].
43. *Nekrasova L.P., Malysheva A.G., Abramov E.G.* // *Gigiena i sanitariya* [Hygiene and sanitation]. 2019. V. 98. No. 11. P. 1206 [in Russian]. DOI: 10.18821/0016-9900-2019-98-11-1206-1211.
44. *Malysheva A.G., Malina N.V., Nekrasova L.P.* // *Proceedings of Int. Sci. Pract. Conf. Environmental, industrial and energetical safety – 2018.* 2018. P. 768 [in Russian].
45. *Mishchuk N.A., Goncharuk V.V., Vaulenko V.F.* // *Khimiya i tekhnologiya vody* [Chemistry and technology of water]. 2003. V. 25. No. 1. P. 3 [in Russian].
46. *Malysheva A.G., Rastyannikov E.G., Kozlova N.Yu., Abramov E.G.* // *Proceedings of Int. Congress EKVATEK-2008. Water: Ecology and technology.* M., 2008.
47. *Gubernskii Yu.D., Lutskevich V.K., Rakhmanin Yu.A., Kalinina N.V.* // *Gigiena i sanitariya* [Hygiene and sanitation]. 2012. No. 4. P. 12 [in Russian].
48. *Malysheva A.G., Gus'kov A.S., Kozlova N.Yu.* // *Gigiena i sanitariya* [Hygiene and sanitation]. 2006. No. 4. P. 32 [in Russian].
49. *Malysheva A.G., Rastyannikov E.G., Ushakov D.I.* // *Gigiena i sanitariya* [Hygiene and sanitation]. 2010. No. 5. P. 42
50. *Zhuchenko A.A., Trukhanov A.I.* *Medium-improving phytotechnologies in northern megacities.* M.: Krasand, 2009 [in Russian].
51. *Zhuchenko A.A.* *Mobilization of the world's genetic resources and environmental improvement phytotechnologies.* M.: RUDN, 2007. 149 p. [in Russian].
52. *Henry H.F., Burken J.G., Maler R.M. et al.* *Phytotechnologies – Preventing Exposures, Improving Public Health* // *Int. J. Phytoremediation.* 2013. V. 15. No. 9. P. 889. DOI: <https://doi.org/10.1080/15226514.2012.760521>.

О токсических свойствах гидрозоля наночастиц серебра, стабилизированных пектином

В. М. Василькевич^{1}, Н. Н. Михайлова¹, К. С. Гилевская², В. И. Куликовская²*

¹Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены», г. Минск, Республика Беларусь, *e-mail: sabas2004@mail.ru

²Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 13.09.2019 г.

Аннотация – В эксперименте на животных изучена острая токсичность гидрозоля наночастиц серебра, стабилизированных пектином (нанокомпозит пектин-Ag), предварительно синтезированного и очищенного в соответствии с принципами «зеленой химии». Определены параметры острой токсичности при различных путях поступления нанокомпозита в организм (внутрижелудочном, внутрибрюшинном и ингаляционном). На основании полученных результатов проведена классификация нанокомпозита пектин-Ag по степени опасности, дана характеристика видовой чувствительности, изучено кожно-раздражающее, резорбтивное и ирритативное действие.

Ключевые слова: наночастицы серебра, острая токсичность, опасность, токсикологические исследования.

Toxicity Behavior of Hydrozol Based on Silver Nanoparticles and Stabilized by Pectin

V. M. Vasilkevich^{1}, N. N. Mikhailava¹, K. S. Hileuskaya², and V. I. Kulikouskaya²*

¹Republican Unitary Enterprise “Scientific and Practical Center for Hygiene”, Minsk, Republic of Belarus, *e-mail: sabas2004@mail.ru

²Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

Received September 13, 2019

Abstract – A series of experimental studies was performed on animal models for evaluating acute toxicity of silver nanoparticle-based hydrosol stabilized by pectin (pectin-Ag nanocomposite), which had been previously synthesized and purified in accordance with green chemistry principles. The parameters of acute toxicity were determined for multiple routes of nanocomposite administration (i.e. intragastric, intraperitoneal, and inhalation). The results obtained made it possible to classify the pectin-Ag nanocomposite for hazard degree. In addition, species sensitivity was characterized, and skin-irritating, resorptive and irritative effects were studied.

Keywords: silver nanoparticles, acute toxicity, hazard, toxicological studies.

ВВЕДЕНИЕ

Нанотехнологии позволяют получать частицы (объекты), линейные размеры которых по одному, двум или трем измерениям находятся в нанодиапозоне (до 100 нм) [1], что придает им новые физические и химические свойства.

В целях обеспечения комплексного развития наноиндустрии в Республике Беларусь, согласно постановлению Совета Министров (от 18.07.2013 № 640), был создан и действует на постоянной основе межведомственный координационный совет, Республиканская ассоциация наноиндустрии, куда вовлечены ряд организаций и субъектов инновационной научно-исследовательской деятельности. Это позволило создать ряд перспективных разработок. Например, в ГНУ «Институт химии новых материалов» НАН Беларуси разработаны экобезопасные методы получения наночастиц серебра в соответствии с принципами «зеленой» химии за счет использования восстанавливающего и стабилизирующего потенциала полисахарида пектина, которые перспективны для применения в виде нанобиокмполитов в медицине, ветеринарии и парфюмерно-косметической промышленности [2].

Наибольший интерес среди наночастиц металлов вызывают наночастицы (НЧ) серебра, история использования которых охватывает более 100 лет. В 1889 г. было описано получение коллоидного серебра, стабилизированного цитратом. В начале XX века было синтезировано и получило активное использование в медицине коллоидное серебро, известное под названием «колларгол» (средний размер частиц колларгола составляет 10 нм). Однако после открытия пенициллина и начала «эры антибиотиков» использование препаратов серебра значительно снизилось. В настоящее время частое и необоснованное использование антибиотиков приводит к проблемам развития резистентности бактериальных возбудителей инфекционных заболеваний. Одним из путей решения указанной проблемы является использование металлов в форме наночастиц, прежде всего, наночастиц серебра. Необходимо также учитывать, что препараты на основе коллоидного серебра (полиаргол, арговит, артогель, аргоника, протаргол) и применяющиеся в медицине как антисептические средства могут быть токсичными, что известно из данных литературы [3–5].

В настоящее время НЧ серебра получают как физическими, так и химическими методами [6-8]. При химическом синтезе часто используют токсичные соединения, например, восстановители (гидразин, боргидрид натрия) или органические растворители (например, гексан при синтезе нанодисперсий серебра в обратных эмульсиях с помощью реактива Толленса), что ограничивает возможность применения полученных коллоидов в ветеринарии и медицине. В связи с этим в настоящее время все больше внимания уделяется экобезопасным методам синтеза наночастиц серебра. Одним из таких способов является восстановление ионов серебра (Ag^+) полисахаридами, которые одновременно выступают в качестве стабилизаторов образующихся наночастиц Ag^0 [9]. Следует отметить, что синтез и

стабилизация наночастиц серебра в водных средах с использованием полисахаридов позволяет также придать образующемуся коллоиду новые свойства, присущие биополимеру. Так, например, пектин обладает высокой адгезией к некоторым биологическим тканям организма животных и человека, что открывает дополнительные перспективы в области создания многофункциональных систем доставки биологически активных веществ (пищевых/кормовых добавок, лекарственных препаратов) в ветеринарии и таргетной терапии, профилактике и диагностике заболеваний человека [9].

На сегодняшний день НЧ серебра имеют наиболее широкое применение из всех известных наночастиц металлов и их оксидов. Объем ежегодного мирового производства наночастиц серебра составляет порядка 55 тонн. В то же время, НЧ серебра могут являться токсичными для биологических тканей и организма человека. В связи с этим многие авторы указывают на важность изучения закономерностей проявлений биологического действия наночастиц серебра в зависимости от их физико-химических особенностей (размеров, удельной поверхности частиц, свойств стабилизатора), а также дозы, пути поступления в организм и продолжительности действия [4, 5, 7, 8, 10]. Поэтому перспективность широкого внедрения нанобиокомпозитов, в т.ч. на основе серебра, требует одновременного изучения их токсичности и оценки опасности, обуславливающей возможный риск здоровью человека [10-12].

Таким образом, целью настоящего исследования было изучение токсических свойств при различных путях поступления в организм животных нанобиокомпозита, представляющего собой гидрозоль наночастиц серебра, стабилизированных пектином.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы исследований

Объектом исследования являлся гидрозоль наночастиц серебра, стабилизированных высокометоксилированным пектином (степень этерификации 80,4%, средневязкостная молекулярная масса $141 \cdot 10^3$ г/моль) (далее – нанокомпозит пектин-Ag). Нанокомпозит пектин-Ag синтезировали в соответствии с принципами «зеленой» химии путем химического восстановления нитрата серебра под действием природного полисахарида пектина [9]. Для этого к водному раствору пектина при перемешивании на магнитной мешалке добавляли свежеприготовленный водный раствор AgNO_3 (2,0 мМ). Спустя 10 мин в реакционную смесь добавляли 3%-ный раствор гидроксида натрия и оставляли при перемешивании на 6 ч. Очистку синтезированного нанокомпозита пектин-Ag от компонентов реакционной смеси осуществили диализом в стационарном режиме против дистиллированной воды, меняя ее трижды (по 2 л) на протяжении 24 ч, с использованием целлюлозной диализной мембраны с размером пор 14 кДа (Sigma D9652-100FT). Массовое соотношение пектин : AgNO_3 в реакционной смеси составляло 25 : 1. Размер частиц определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Количество непрореагировавших катионов серебра Ag^+ после синтеза определяли в диализных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ContrAA 300, Analytik Jena AG, Германия).

Эксперименты на лабораторных животных выполнены с соблюдением принципов гуманного отношения к подопытным позвоночным животным (Хельсинки, 1986 г.).

Первоначально были поставлены острые эксперименты с наноккомпозитом пектин-Ag в которых была изучена острая токсичность. Целью изучения острой токсичности является определение переносимых, токсических и летальных доз изучаемого вещества и причин наступления гибели животных с анализом клинической картины интоксикации. Дозы для введения не должны были превышать предельно максимальные для данного вида животных [13, 14].

Острая токсичность наноккомпозитов пектин-Ag изучена на двух видах лабораторных животных обоих полов – нелинейных самок и самцов белых крыс и мышей при внутрижелудочном и внутрибрюшинных путях введения. Группе контрольных животных вводили пектин. Результаты изучения острой токсичности наноккомпозита пектин-Ag при внутрижелудочном и при внутрибрюшинном введении использовали для установления выраженности видовой чувствительности.

Для изучения острого ингаляционного воздействия использовали модель интраназального введения [15] однократно с последующим дробным введением через короткие интервалы времени (в течение 8 ч после первого введения). Наблюдение за подопытными животными (при трех различных путях поступления) осуществляли в течение 14 сут после введения препарата: в первые 30 мин после введения, через 4 ч, и затем ежедневно регистрировали особенности общего состояния животных, их поведения, потребление корма и воды, симптомы интоксикации, массу тела, наличие гибели животных и макроскопические изменения со стороны внутренних органов. По окончании эксперимента животных умерщвляли, выделяли внутренние органы, взвешивали и проводили макроскопический анализ органов, вычисляли относительные коэффициенты массы внутренних органов (ОКМ). Токсичность и опасность оценивали по ГОСТ 12.1.007-76 [16].

Изучение местного раздражающего и кожно-резорбтивного действия наноразмерного композита пектин-Ag проведено на крысах «пробирочным» методом (20-кратные аппликации по 5 раз в неделю на 2/3 длины хвоста крысы, помещенного в пробирку с композитом) [14]. Местно-раздражающее действие определяли визуально по наличию признаков раздражения кожи (эритемы и отека). О резорбтивном эффекте могли свидетельствовать смертельные эффекты и/или клинические симптомы интоксикации, а также состояние сердечно-сосудистой (частота сердечных сокращений), нервной системы (суммационно-пороговый показатель, СПП), показатели поведенческой реактивности (ориентировочные реакции, двигательная координация, эмоциональная реактивность, норковый рефлекс) животных в тесте «открытое поле», который широко используется в токсикологических экспериментах и позволяет изучать ориентировочно-исследовательское и эмоциональное

поведение животных. Кроме того, по окончании эксперимента определяли изменения массы внутренних органов по их относительному коэффициенту.

Выявление ирритативного действия проводили на кроликах согласно Инструкции 1.1.11-12-35-2004 [14].

Статистическая обработка экспериментальных данных выполнена параметрическими методами с использованием компьютерной программы STATISTICA 10. Различия в сравниваемых группах считались статистически значимыми при $p < 0,05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Макромолекулы пектина образованы остатками D-галактуроновой кислоты в пиранозной форме, соединенных α -1,4-гликозидными связями. Следовательно, в макромолекуле пектина имеется свободная полуацетальная гидроксигруппа, обуславливающая его восстановительные свойства. Они проявляются в щелочной среде, которая способствует смещению таутомерного равновесия в сторону образования открытой формы пектина со свободной концевой альдегидной группой (цикло-оксо-таутомерия). Таким образом, при синтезе наночастиц Ag пектин одновременно выступает и в роли восстановителя катионов серебра за счет концевых альдегидных групп, и высокомолекулярного стабилизатора образующихся наночастиц. Синтезированный в данной работе бионаноккомпозит представляет собой наночастицы серебра, покрытые оболочкой пектина. Средний диаметр частиц наноккомпозита пектин-Ag составляет 13 ± 7 нм, а его ζ -потенциал равен $46,0 \pm 6,1$ мВ (рис. 1). Как известно, ζ -потенциал является одним из важным параметров, характеризующих стабильность коллоидной системы. Коллоиды с высоким ζ -потенциалом (≥ 30 мВ по модулю) являются электрически стабилизированными [17]. Следовательно, синтезированные наноккомпозиты, которые представляют собой наночастицы серебра, стабилизированные оболочкой отрицательно заряженного полисахарида пектина, являются агрегационно-стабильными и их свойства при хранении будут оставаться неизменными длительное время.

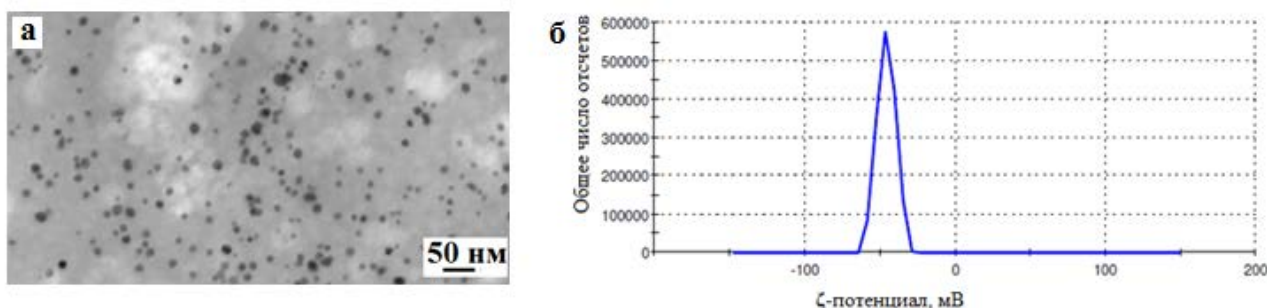


Рис. 1. ПЭМ-изображение наноккомпозита пектин-Ag и его ζ -потенциал.

Установлено, что при восстановлении катионов серебра в водных средах пектином выход реакции равен 97%, при этом концентрация наночастиц

серебра в синтезированном гидрозоле составляет 1,65 ммоль/л, а содержание пектина в нанокompозите – 7,5 мг/мл.

Острая токсичность и потенциальная опасность гидрозоля нанокompозита пектин-Ag была изучена при различных способах поступления (внутрижелудочном, внутрибрюшинном, ингаляционном) в организм экспериментальных животных.

Введение в желудок крыс и мышей гидрозоля нанокompозита пектин-Ag в возрастающих дозах от 5000 до 25000 мг/кг не приводило к гибели подопытных животных. Нанокompозит пектин-Ag не оказывал отрицательного влияния на общее состояние крыс и мышей. Поведение, подвижность, пищевая и питьевая активность среди животных подопытных и контрольной групп на протяжении эксперимента не отличались. При введении животным максимальной дозы – 25 г/кг у белых крыс отмечалось беспокойство, возбуждение. Постепенно указанные явления в поведении животных проходили и восстанавливалась прежняя активность, поэтому данные изменения могут быть интерпретированы как следствие первичной реакции организма животных на активное поступление в организм чужеродной субстанции. В течение двух недель после введения наблюдали положительный прирост массы тела у крыс и мышей. По окончании эксперимента органы крыс при макроскопическом осмотре не имели патологических особенностей и не отличались от таковых у животных контрольной группы. Анализ значений ОКМ внутренних органов белых крыс, подвергшихся воздействию максимальной тестируемой дозы, свидетельствует об отсутствии статистически значимых различий в контрольной и опытной группах (таблица 1).

Таблица 1. Масса тела и ОКМ внутренних органов белых крыс при внутрижелудочном введении максимальной тестируемой дозы (25 г/кг) гидрозоля нанокompозита пектин-Ag

Изучаемые показатели, единицы измерения	Контроль (пектин) ($M \pm m$)	Нанокompозит пектин-Ag ($M \pm m$)
Масса исходная, г	202,0 $\pm$ 28,0	200,0 $\pm$ 30,0
Масса через 14 сут, г	266,0 $\pm$ 38,2	253,0 $\pm$ 37,0
Прирост массы тела, %	31,6 $\pm$ 6,3	26,5 $\pm$ 7,2
Относительные коэффициенты массы внутренних органов, кг ⁻³ /кг		
Печень	35,50 $\pm$ 3,90	36,00 $\pm$ 1,96
Почки	6,84 $\pm$ 1,11	7,25 $\pm$ 0,87
Селезенка	6,21 $\pm$ 1,70	6,02 $\pm$ 1,92
Сердце	3,58 $\pm$ 0,32	3,64 $\pm$ 0,52
Легкие	8,41 $\pm$ 2,91	9,70 $\pm$ 2,20

Примечание: М – среднее значение показателя; m – ошибка среднего значения показателя

Установлено, что половые различия к действию гидрозоля нанокompозита пектин-Ag у животных одного вида, а также видовая чувствительность (крысы/мыши) не выражены.

Таким образом, изученный гидрозо́ль нанокompозита пектин-Ag при однократном внутрижелудочном введении в организм белых крыс и мышей в дозах от 5 до 25 г/кг не вызывал их гибели, что не позволило рассчитать среднюю смертельную дозу (LD_{50}), поэтому нанокompозит пектин-Ag по параметрам острой токсичности при однократном внутрижелудочном введении может быть классифицирован в соответствии с ГОСТ 12.1.007-76 [16] к веществам 4 класса опасности (малоопасные).

Внутрибрюшинное введение гидрозо́ля нанокompозита пектин-Ag в дозах от 500 до 15000 мг/кг не приводило к гибели подопытных животных. В интервале действующих доз от 4000 до 15000 мг/кг регистрировали проявление клинических признаков интоксикации, которые были обратимы и проходили в течение 2–3 ч после введения. Хотя величины испытуемых доз были достаточно высоки, значение LD_{50} для исследуемого нанокompозита установить не удалось, поскольку при введении препарата в максимально допустимом объеме (для белых крыс при внутрибрюшинном введении – 5,0 мл), в дозах до 15 г/кг не отмечалось гибели экспериментальных животных (таблица 2).

Таблица 2. Результаты определения острой токсичности у белых крыс при внутрибрюшинном введении гидрозо́ля нанокompозита пектин-Ag

Доза, мг/кг	Общее количество животных	Количество павших животных	Клиника интоксикации
500	6	0	Отсутствует
1000	6	0	Отсутствует
2000	6	0	Отсутствует
4000	6	0	Возбуждение, беспокойство
8000	6	0	Заторможенность, снижение реакции на внешние раздражители
10000	6	0	Заторможенность, апатичность, затрудненное дыхание
15000	6	0	Заторможенность, затрудненное дыхание, мелкая дрожь в теле

Отсутствие гибели в течение 14 дней наблюдения животных при однократном внутрибрюшинном введении белым крысам доз гидрозо́ля нанокompозита пектин-Ag в пределах от 500 до 15000 мг/кг позволяет отнести изучаемый наноразмерный композит по показателю среднесмертельной дозы (LD_{50}) к практически нетоксичным/безвредным веществам (5 класс опасности по классификации Сидорова К.К. (1977) [18] и VI классу по классификации Организации экономического сотрудничества и развития (OECD) [19].

Изучение острой ингаляционной токсичности гидрозо́ля нанокompозита пектин-Ag было проведено на модели ингаляционного введения белым крысам в дозах от 10000 мг/м³ до 50000 мг/м³ (дробное введение). Гибели животных не

было установлено, клинические проявления интоксикации отсутствовали. Результаты определения параметров острой ингаляционной токсичности нанокompозита пектин-Ag позволили установить значения среднесмертельных концентраций (CL_{50}) и классифицировать изучаемый препарат по данному параметру к веществам 4 класса опасности по ГОСТ 12.1.007-76 (вещества малоопасные) [16].

При однократных четырехчасовых аппликациях гидрозоля нанокompозита пектин-Ag на кожу спины белых крыс не выявлено признаков интоксикации животных на протяжении всего периода наблюдений. Нанокompозит пектин-Ag не вызывает проявлений раздражения кожи, таких как эритема и отек, индекс кожно-раздражающего действия на кожу (I_{cut}) равен 0 баллам, из чего можно сделать заключение, что гидрозоль нанокompозит пектин-Ag не обладает кожно-раздражающим действием.

В экспериментах на кроликах в условиях однократного воздействия на слизистые оболочки изучено раздражительное действие нанокompозита пектин-Ag. После внесения гидрозоля нанокompозита пектин-Ag в нижний конъюнктивальный свод глаз кроликов у животных возникали слабая гиперемия и слезотечение, проходящие на вторые сутки наблюдения. В последующий период наблюдения изменений со стороны конъюнктивы и других структур глаза не отмечалось. Максимальный среднегрупповой суммарный балл выраженности раздражительного действия составил 1,0. Таким образом, нанокompозит пектин-Ag индуцирует слабое раздражающее действие на слизистые оболочки глаз в условиях однократного воздействия (1 класс, согласно [14]).

Кожно-резорбтивное действие нанокompозита пектин-Ag было изучено в субхроническом эксперименте «пробирочным» методом. Проявление токсического эффекта по окончании эксперимента оценивалось по комплексу физиологических и морфофункциональных показателей, количественные значения которых представлены в таблице 3.

На протяжении эксперимента и по его окончании внешних признаков интоксикации и гибели животных не установлено. Прирост массы тела опытных животных соответствовал контрольной группе. Относительные коэффициенты массы печени, сердца, почек, селезенки, легких в опытной группе оставались на уровне контрольных величин. Показатели поведенческих реакций и СПП у животных при эпикутанном воздействии гидрозоля нанокompозита пектин-Ag были в пределах колебаний средних величин в контрольной группе, что свидетельствует об отсутствии токсического действия на организм.

Следовательно, в условиях повторного эпикутанного воздействия гидрозоль нанокompозита пектин-Ag не обладает кожно-резорбтивным действием.

Таблица 3. Физиологические и морфофункциональные показатели белых крыс при изучении гидрозоля нанокompозита пектин-Ag в «пробирочном» тесте

Изучаемые показатели, единицы измерения	Время изучения, сут	Контроль (М ± m)	Опыт (М ± m)
Прирост массы тела, %	30	50,5 ± 1,95	49,4 ± 2,12
ОКМ внутренних органов, кг ⁻³ /кг			
Легкие	30	9,39 ± 0,48	9,74 ± 0,55
Сердце	30	4,10 ± 0,35	4,15 ± 0,29
Почки	30	7,25 ± 0,61	7,12 ± 0,24
Печень	30	32,88 ± 0,68	31,69 ± 0,95
Селезенка	30	5,57 ± 0,39	5,38 ± 0,25
Частота сердечных сокращений, ударов/мин	Исходная	427,3 ± 6,21	428,5 ± 5,09
	30	426,0 ± 1,89	421,1 ± 3,08
Ректальная температура, °C	Исходная	37,9 ± 0,09	37,9 ± 0,05
	30	38,1 ± 0,04	38,0 ± 0,02
Объем хвостов, мл	Исходная	6,01 ± 0,09	6,06 ± 0,08
	30	6,03 ± 0,12	6,09 ± 0,07
Суммационно-пороговый показатель, вольт	Исходный	5,21 ± 0,07	5,23 ± 0,08
	30	5,22 ± 0,14	5,14 ± 0,11
Вертикальная стойка, усл. ед.	30	4,10 ± 0,30	3,20 ± 0,14
Норковый рефлекс, усл. ед.	30	2,20 ± 0,20	2,10 ± 0,30
Фризинг, усл. ед.	30	3,40 ± 0,20	3,20 ± 0,20
Груминг, усл. ед.	30	4,20 ± 0,30	4,10 ± 0,20
Горизонтальная активность, усл. ед.	30	18,1 ± 0,40	19,60 ± 0,40

Примечание: М – среднее значение показателя; m – ошибка среднего значения показателя

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что по параметрам острой внутрижелудочной и ингаляционной токсичности гидрозоль нанокompозита пектин-Ag относится к малоопасным веществам (4 класс опасности) в соответствии с ГОСТ 12.1.007-76 [16], видовая чувствительность не выражена. По параметрам внутрибрюшинной токсичности гидрозоль нанокompозита пектин-Ag относится к практически нетоксичным/безвредным веществам (5 класс опасности по классификации Сидорова К.К. (1977) [18] и VI классу по классификации Организации экономического сотрудничества и развития (OECD) [19]. Гидрозоль нанокompозита пектин-Ag не обладает кожно-раздражающим, резорбтивным и проявляет слабое ирритативное действие при тестировании на животных.

Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о том, что представляет интерес дальнейшее изучение токсических свойств нанокompозита пектин-Ag в суб- и хронических

экспериментах на более низких уровнях воздействия, близких к реальным, при целевом применении нанокompозита пектин-Ag, например, в медицине, ветеринарии и парфюмерно-косметической промышленности.

Список литературы:

1. ГОСТ ISO/TS 27687-2014. Нанотехнологии. Термины и определения нанообъектов. Наночастица, нановолокно и нанопластина. М: Стандартиформ, 2015. С. 1.
2. Гилевская К.С., Игнатович Ж.В., Голубева М.Б. и др. // Химико-фармацевтический журнал. 2017. Т. 51. № 10. С. 42.
3. Гилевская К.С., Красковский А.Н., Ладутько Е.И. и др. // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. 2018. Т. 62. № 4. С. 432. DOI: <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2018-62-4-432-438>.
4. Silva G.A. Introduction to nanotechnology and its applications to medicine // Surg. Neurol. 2004. V. 61. No. 3 P. 216. DOI: 10.1016/j.surneu.2003.09.036.
5. Проданчук Н.Г., Балан Г.М. // Современные проблемы токсикологии. 2009. № 3. С. 4.
6. Станишевская И.Е., Стойнова А.М., Марахова А.И., Станишевский Я.М. // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2016. № 1. С. 66.
7. Рахманин Ю.А., Хрипач Л.В., Михайлова Р.И. и др. // Гигиена и санитария. 2014. № 1. С. 45.
8. Хотимченко С.А., Гмошинский И.В., Зайцева Н.В. Оценка риска наноматериалов для здоровья населения. В сб. IV съезд токсикологов России. М., 2013. С. 530.
9. Al-Muhamma Muhamma K.A., Гилевская К.С., Куликовская В.И. и др. // Коллоидный журнал. 2015. Т. 77. № 6. С. 683. DOI: 10.7868/S0023291215060026.
10. Duran N., Silveira C.P., Duran M., Martinez D.S.T. // Journal of Nanobiotechnology. 2015. V. 13. Article number: 55. DOI: <https://doi.org/10.1186/s12951-015-0114-4>.
11. Василькевич В.М., Соболев Ю.А. Современные проблемы оценки, прогноза и управления экологическими рисками здоровью населения и окружающей среды, пути их рационального решения: материалы III Междунар. Форума Науч. совета Рос. Федерации по экологии человека и гигиене окружающей среды. М., 2018. С. 48.
12. Vasilkevich V., Bogdanov R., Bondarenko L. Proceedings of the 6th Belarus-Korea Forum Science. Innovation. Production. Minsk: BNTU, 2019. P. 33.
13. Авдеева О.И., Макаренко И.Е., Макарова М.Н. и др. // Международный вестник ветеринарии. 2015. № 1. С. 103.
14. Инструкция 1.1.11-12-35-2004. Требования к постановке экспериментальных исследований для первичной токсикологической оценки и гигиенической регламентации веществ. Утв. Министерством здравоохранения Республики Беларусь 14.12.2004. Минск, 2004. С. 38.
15. Методические указания № 5789 по экспериментальному обоснованию ПДК микроорганизмов-продуцентов и содержащих их готовых форм препаратов в объектах производственной и окружающей среды. М., 1993. С. 19.
16. ГОСТ 12.1.007-76. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. М.: Стандартиформ, 2007. С. 5.
17. Наноструктуры в биомедицине. Под ред. К. Гонсалвес, К. Хальберштадт, К. Лоренсин, Л. Наир; пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 519 с.
18. Измеров Н.Ф., Саноцкий И.В., Сидоров К.К. Параметры токсиметрии промышленных ядов при однократном воздействии: справочник. М.: Медицина, 1977. 240 с.
19. ТКП 125-2008. Надлежащая лабораторная практика. Минск, 2008. 34 с.

References:

1. GOST ISO/TS 27687-2014 [State Standard]. Nanotechnology. Terms and definitions for nano-objects. Nanoparticle, nanofibre and nanoplate. M: Standartinform, 2015. P. 1 [in Russian].

2. *Gileuskaya K.S., Ignatovich J.V., Golubeva M.B. et al.* // *Khimiko-farmatsevticheskiy zhurnal* [Pharmaceutical Chemistry Journal]. 2017. V. 51. No. 10. P. 42 [in Russian].
3. *Hileuskaya K.S., Kraskouski A.N., Ladutska A.I. et al.* // *Doklady Nacional'noj akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus]. 2018. V. 62. No. 4. P. 432 [in Russian].
4. *Silva G.A.* // *Surg. Neurol.* 2004. V. 61. No. 3. P. 216. DOI: <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2018-62-4-432-438>.
5. *Prodanchuk N.G., Balan G.M.* // *Sovremennye problemy toksikologii* [Modern problems of toxicology]. 2009. No 3. P. 4 [in Russian].
6. *Stanishevskaya I.E., Stoinova A.M., Marakhova A.I., Stanishevskiy Y.M.* // *Razrabotka i registraciâ lekarstvennykh sredstv* [Drug development & registration]. 2016. No. 1. P. 66 [in Russian]. DOI: <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2017-51-10-42-47>.
7. *Rakhmanin Yu.A., Khripach L.V., Mikhaylova R.I. et al.* // *Gigiena i sanitariya* [Hygiene and Sanitation]. 2014. No. 1. P. 45 [in Russian].
8. *Khotimchenko S.A., Gmoshinsky I.V., Zaitseva N.V.* // *Proceedings of IV Congress of Russian Toxicologists.* M., 2013. P. 530 [in Russian].
9. *Al-Muhanna M.K.A., Hileuskaya K.S., Kulikouskaya V.I. et al.* // *Kolloidnyi zhurnal* [Colloid Journal]. 2015. V. 77. No. 6. P. 677 [in Russian]. DOI: 10.1134/S1061933X15060022.
10. *Duran N., Silveira C.P., Duran M., Martinez D.S.T.* // *Journal of Nanobiotechnology.* 2015. V. 13. Article number: 55. DOI: <https://doi.org/10.1186/s12951-015-0114-4>.
11. *Vasilkevich V.M., Sobol Yu.A.* // *Proceedings of III Intern. Forum Sci. Council of Rus. Federation of Human Ecology and Environmental Health. Modern problems of assessing, forecasting and managing environmental risks to public health and the environment, ways to rationally solve them.* M., 2018. P. 48 [in Russian].
12. *Vasilkevich V., Bogdanov R., Bondarenko L.* // *Proceedings of the 6th Belarus-Korea Forum. Science. Innovation. Production.* Minsk: BNTU, 2019. P. 33 [in Russian].
13. *Avdeeva O.I., Makarenko I.E., Makarova M.N. et al.* // *Mezhdunarodnyi vestnik veterinarii* [International Journal of Veterinary Medicine]. 2015. No. 1. P. 103 [in Russian].
14. Guidelines 1.1.11-12-35-2004. Requirements for designing experimental study for initial toxicological assessment and hygienic regulation of substances. Approved by Ministry of Health of the Republic of Belarus dated 12.14.2004. Minsk, 2004. P. 38 [in Russian].
15. Methodological guidelines No. 5789 for experimental substantiation of maximum concentration limit for microorganisms-producers and finished products containing them in industrial and environmental facilities. M., 1993. P. 19 [in Russian].
16. GOST [State Standard] 12.1.007-76. Harmful substances. Classification and general safety requirements. M.: Standartinform, 2007. P. 5 [in Russian].
17. *Biomedical Nanostructures.* Editors: K. Gonsalves, K. Hal'bershtadt, K. Lorensin, L. Nair. Wiley & Sons, 2008. DOI:10.1002/9780470185834.
18. *Izmerov N.F., Sanotsky I.V., Sidorov K.K.* *Toxicometry parameters of industrial poisons in a single exposure: a reference book.* M.: Medicine, 1977. 240 p. [in Russian].
19. *TKP 125-2008.* Good laboratory practice. Minsk, 2008. 34 p. [in Russian].

Динамика распределения тяжелых металлов и мышьяка в пылевом аэрозоле и почвах Северного Таджикистана

М. Н. Рахматов^{1}, В. А. Маслов², С. Ф. Абдуллаев²*

¹Государственное образовательное учреждение «Худжандский государственный университет имени академика Бободжона Гафурова», г. Худжанд, Республика Таджикистан,

*e-mail: muhamadi.rahmatov@yandex.com

²Физико-технический институт им. С.У. Умарова АН Республики Таджикистан, г. Душанбе, Республика Таджикистан

Поступила в редакцию 21.06.2019 г.

Аннотация – Приведены результаты исследования по определению содержания тяжелых металлов (ТМ) в форме свободных элементов или оксидов, а также мышьяка в пробах атмосферного аэрозоля и почв северного Таджикистана за период с 2013 по 2019 годы. По результатам сравнительного анализа элементного состава аэрозоля и почв выявлена их межгодовая изменчивость, свидетельствующая о том, что особенности временных вариаций носят региональный характер и, в основном, определяются динамикой изменения содержания ТМ при смене воздушных масс. Анализ элементного состава проб методом рентгенофлуоресцентного анализа показал наибольшее содержание в аэрозоле стронция (376,8 ppm), цинка (2159,5 ppm), меди (118,8 ppm), оксида марганца (796,7 ppm) и ванадия (124,3 ppm) – зафиксировано в 2013 г.; оксида железа (5,3 %) и мышьяка (23,7 ppm) – в 2014 г.; никеля (66,7 ppm), хрома (112 ppm) и оксида титана (0,67%) – в 2015 г.; свинца (124,7 ppm), и кобальта (19,9 ppm) – в 2017 г. Содержание в почве элементов первого (мышьяк, свинец, цинк) и второго классов опасности (медь, никель, кобальт, хром) значительно превышает ПДК во многих районах. Обсуждаются возможные источники загрязнения ТМ, которые, в основном, имеют антропогенный характер (автомобильный транспорт, предприятия металлургической промышленности, открытые хвостохранилища и др.).

Ключевые слова: аэрозоль, элементный состав, почва, тяжелые металлы, мышьяк, источники загрязнения.

Dynamics of Distribution of Heavy Metals and Arsenic in Dust Spray and Soils of Northern Tajikistan

M. N. Rakhmatov^{1}, V. A. Maslov², and S. F. Abdullaev²*

¹Khujand State University named after academician B. Gafurov, Khujand, Republic of Tajikistan, *email: muhamadi.rahmatov@yandex.com

²S. U. Umarov Physical-Technical Institute of Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, Dushanbe, Republic of Tajikistan

Received June 21, 2019

Abstract – The article presents the results of determining content of heavy metals (or metal oxides) and arsenic in samples of atmospheric aerosol and soils of northern Tajikistan collected during 2013–2019. The results of a comparative analysis of the elemental composition of aerosol and soils highlighted their interannual variability, indicating a specific regional character of temporal variations which are mainly determined by dynamics of changes in the content of the examined substances affected by air mass changing. X-ray fluorescence technique has been used for analysis of the elemental composition of the samples and revealed the following highest concentrations of the examined substances in aerosol: strontium (376.8 ppm), zinc (2159.5 ppm), copper (118.8 ppm), manganese oxide (796.7 ppm),

and vanadium (124.3 ppm) as measured in 2013; the highest content of arsenic (23.7 ppm) – measured in 2014; nickel (66.7 ppm), chromium (112 ppm), and titanium oxide (0.67%) – in 2015; lead (124.7 ppm) and cobalt (19.9 ppm) – in 2017. The measured concentrations in soil samples for the substances belonging to the first (arsenic, lead, zinc) and second hazard class (copper, nickel, cobalt, chromium) are found to exceed the levels of the corresponding maximum permissible values for many sampling locations. Possible sources of heavy metal and arsenic pollution are discussed, which are mostly of anthropogenic origin (automobile transport, metallurgical industrial enterprises, open tailing dumps, etc.).

Keywords: aerosol, elemental composition, soils, heavy metals, arsenic, pollution sources.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в мире проявляется особый интерес к оценке загрязнения природной среды тяжелыми металлами (ТМ), которые, в отличие от других загрязнителей, не включаются в процессы естественного самоочищения, что приводит к их накоплению в биоэкологическом цикле [1, 2]. Участвуя во всех видах миграции и в биологическом круговороте, они неизбежно приводят к загрязнению важнейших жизнеобеспечивающих природных сред: воды, воздуха и пищи [3–6]. В этой связи появилось много исследований, в которых проводится изучение изменений элементного состава атмосферных аэрозолей и почв, вызванных участием ТМ в ряде важнейших процессов, протекающих в атмосфере, в том числе в Азии [7–10], России [11–13] и других странах [14–16].

Целью настоящей работы было исследование содержания ТМ в пробах атмосферного аэрозоля и почв северного Таджикистана. Полученные данные использованы для изучения миграции аэрозольных частиц, включающих тяжелые металлы, в атмосфере и почве, а также для выявления источников происхождения аэрозолей и оценки уровня загрязнения окружающей среды.

Поскольку термин «тяжелые металлы» не является однозначно общепринятым и иногда подвергается критике [1, 17], уточним, что в данной работе объектами исследования являлись одиннадцать тяжелых металлов, три из которых были в форме оксидов (а именно, определялось содержание Sr, Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Fe₂O₃, MnO, TiO₂). Кроме того, в качестве объекта исследования был выбран полуметалл – мышьяк (As) как элемент, обладающий высокой токсичностью.

ОСОБЕННОСТИ ПРИРОДНЫХ УСЛОВИЙ СЕВЕРНОГО ТАДЖИКИСТАНА

Северный Таджикистан (Согдийская область) расположен между 39°04' и 41°08' северной широты и 69°25' и 70°34' восточной долготы и занимает территорию в 25400 км². Доля сельскохозяйственной площади – менее 6%. С севера область ограничивают Кураминский хребет и горы Моголтау, с юга – Туркестанский хребет и Зеравшанские горы. Северная часть области расположена на северо-западе Ферганской долины. По Ферганской долине загрязнения атмосферы переносятся ветром, как по трубе. Основной почвенный тип почв – сероземы. На плодородных сероземах горных долин из водораздела рек Сырдарья и Зеравшан выращиваются фрукты, овощи, зерно, хлопок. Климат – континентальный, сухой и зависит от высоты над уровнем моря. Лето без осадков, зима теплая. Население – около двух с половиной миллионов человек, и только четверть из них горожане.

В недрах горных хребтов добываются уголь, нефть, медь, золото, свинец, серебро, олово, висмут, железо, сурьма, ртуть, фосфориты, и другие материалы. Разработка месторождений урана, дававших сырье в первые десятилетия атомной программы СССР, уже прекращена, но осталось незакрытое Дегмайское хвостохранилище, откуда пыль разносится по окрестностям. Замкнутые горные долины не позволяют загрязнениям далеко распространяться, но в Ферганской долине для ветра границ нет.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Пробы атмосферного аэрозоля и почв были отобраны силами лаборатории физики атмосферы ФТИ им. С.У. Умарова АН РТ на территории Согдийской области в период с 2013 до 2019 гг. Сбор проб почвы в 2011 году производился вдоль автотрассы от Айнинского района до Худжанда. Всего проанализировано 248 проб (104 пробы аэрозоля и 144 пробы почв), собранных в административных центрах или других селениях перечисленных ниже районов северного Таджикистана. Далее будем описывать результаты исследования, называя только центр района. Центры районов, где производился отбор проб:

1. Ашт ($40^{\circ}39'$ с.ш., $70^{\circ}22'$ в. д.), это самый северный район, лежащий в Ферганской долине.

2. Истиклол ($40^{\circ}34'$ с.ш., $69^{\circ}38'$ в.д.) находится рядом с богатым месторождением полиметаллических руд и хвостохранилищем. Город Истиклол расположен вдоль горы Курама, входящей в систему Тянь-Шань и находящейся к северу от города, в 34 км от города Худжанд.

3. Город Худжанд ($40^{\circ}17'$ с.ш., $69^{\circ}37'$ в.д.) расположен на территории Ферганской долины между отрогами Туркестанского хребта на юге и горами Моголтау на севере, на берегу реки Сырдарьи ниже Кайраккумского водохранилища, в 35 км от узбекского города Бекабада. Город расположен в 200 км к северо-востоку от Душанбе.

4. Спитамен ($40^{\circ}08'$ с.ш., $69^{\circ}22'$ в. д.), расположен в 28 км юго-западнее г. Худжанда.

5. Зафарабад ($40^{\circ}09'$ с.ш., $68^{\circ}48'$ в.д.) расположен в 106 км западнее г. Худжанда. Зафарабадский район расположен между Туркестанским хребтом и Ферганской долиной. На севере, западе и юго-западе граничит с Сырдарьинской и Джизакской областями Узбекистана.

6. Город Истаравшан ($39^{\circ}54'$ с.ш., $69^{\circ}03'$ в.д.) расположен в 90 км юго-западнее г. Худжанда.

7. Деваштич ($39^{\circ}57'$ с. ш., $69^{\circ}08'$ в. д.) расположен в 64 км юго-западнее города Худжанд.

8. Шахристан, ($39^{\circ}46'$ с. ш. $68^{\circ}49'$ в. д.) расположен в 102 км юго-западнее г. Худжанда. Шахристанский район на западе граничит с Республикой Узбекистан.

9. Айнинский район расположен в долине реки Зеравшан. В районе имеются месторождения сурьмы, ртути, угля, других минералов. Анзобский горно-обогадительный комбинат и угольная шахта расположены на северном

склоне Гиссарского хребта, являясь источниками загрязнения атмосферного воздуха. В поселке действует горно-обогатительный комбинат, занимающийся добычей свинцовой руды и переработкой свинцово-серебряного концентрата.

10. Поселок Адрасман расположен на юго-западных склонах Кураминского хребта. Адрасманский горно-обогатительный комбинат осуществляет добычу и переработку свинцовой руды на обогатительной фабрике с получением свинцово-серебряного концентрата.

11. Отдельно рассматривались также пробы почв, отобранные на территории Дегмайского радиоактивного хвостохранилища. Оно расположено в Гафуровском (ранее Ходжентском) районе, на расстоянии 1,5 км от ближайшего населенного пункта и на расстоянии 10 км от г. Худжанд на высоте 485 м. н. у. м. Общая площадь его – более 90 га, в нем содержится более 36 млн. т отходов переработки урановых руд, а также 5,7 млн т отходов переработки руд, содержащих ванадий.

Более подробное описание мест отбора проб, включая координаты и время сбора, приведено в [7, 18]. Отбор и подготовку проб для анализа проводили в соответствии с нормативными документами [19–21]. Отбор проб аэрозоля проводился двумя способами: путем естественного осаждения пыли на поверхность полиэтиленовой пленки размером 10 x 10 м², либо естественным осаждением частиц аэрозоля на пластмассовые ванночки размером 85 x 45 см². Отбор проб почвы проводился из верхнего слоя почвы на глубине 1–2 см. При отборе проб фиксировались координаты мест сбора проб, производилась их упаковка в стеклянные сосуды, маркировка и транспортировка в лаборатории для дальнейшего изучения. Пробы очищались в лабораторных условиях от инородного материала и размельчались до порошкообразного вида, затем просеивались через сито с сеткой 1 мм, упаковывались в стеклянный сосуд для хранения и исследований.

Концентрации элементов в пробах определяли в лабораторных условиях методом рентгенофлуоресцентного анализа. Измерения проводились на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре «Спектроскан МАКС-G» (ООО «СПЕКТРОН», Россия) [22–25]. Статистический анализ результатов измерений выполнялся в среде пакета прикладной статистики стандартных программ Excel. В частности, был выполнен корреляционный анализ для оценки взаимосвязи содержания элементов в аэрозоле и почвах северного Таджикистана.

Концентрации элементов с высоким содержанием в земной коре приведены в процентах, остальные даются в миллионных долях (ppm). Содержание оксидов марганца, железа и титана определялись прибором автоматически по установленной программе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунках 1 и 2 представлены карты точек отбора проб атмосферного аэрозоля (рис. 1) и почв (рис. 2). На картах указаны места отбора проб, количество отобранных проб, а также максимальные для исследованной области значения средних концентраций веществ первого класса опасности (Zn,

Pb, As), обнаруженные в соответствующих точках. Сначала мы рассмотрим результаты анализа проб аэрозоля и почвы по отдельности, а затем проведем их сравнительный анализ.

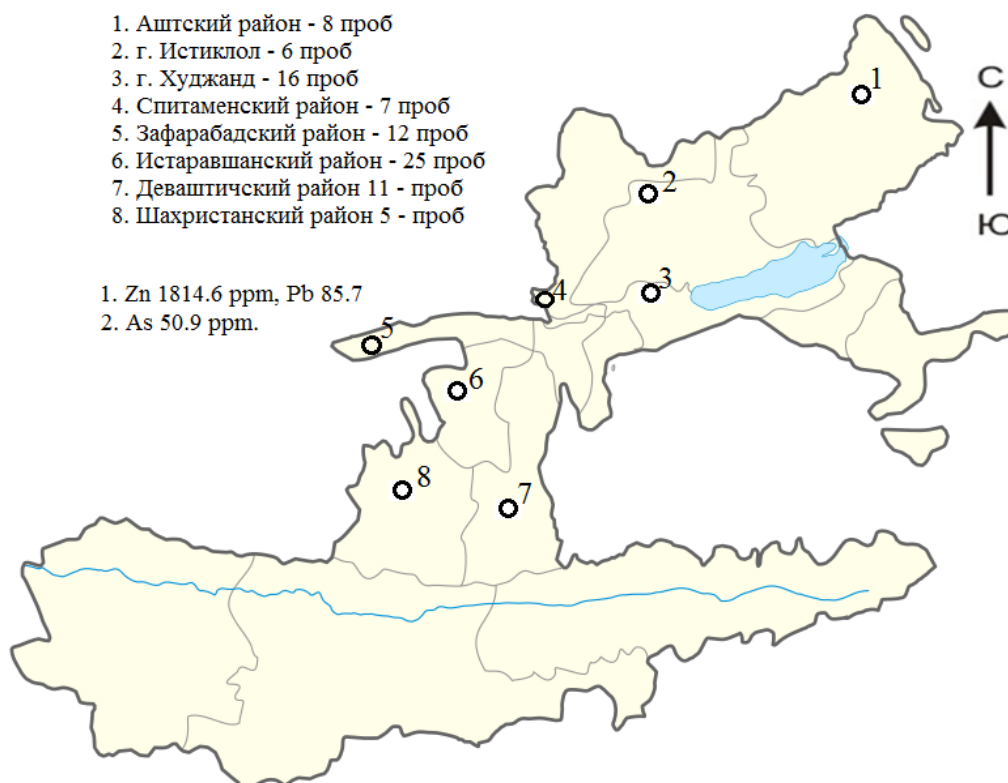


Рис. 1. Места отбора проб атмосферного аэрозоля в Северном Таджикистане за период 2013–2019 гг. с указанием максимальных обнаруженных значений средних концентраций веществ первого класса опасности.

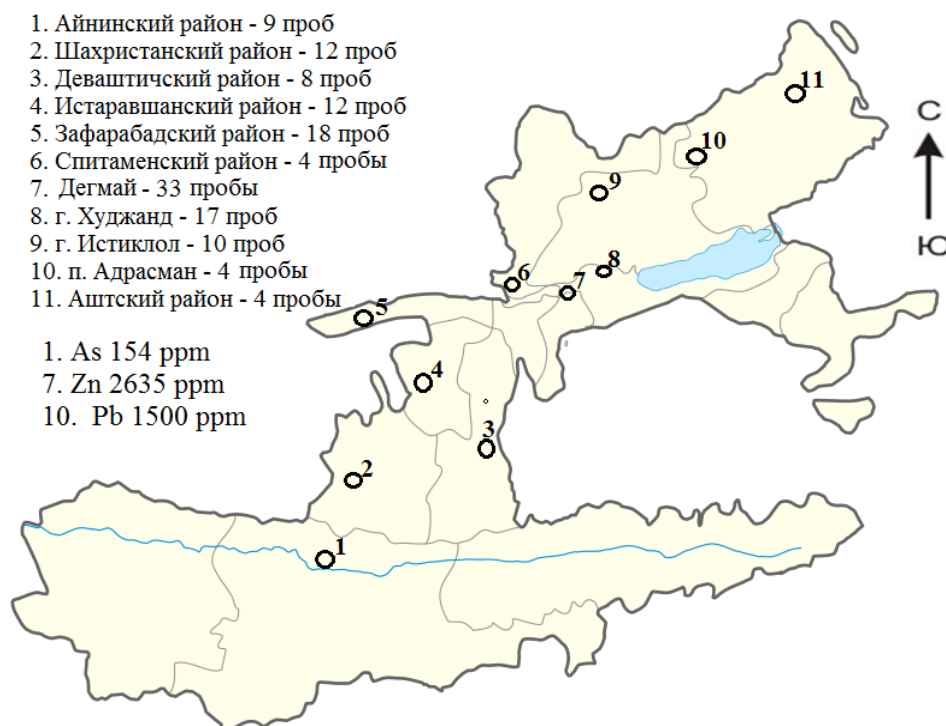


Рис. 2. Места отбора проб почв Северного Таджикистана в 2011–2019 гг. с указанием максимальных обнаруженных значений средних концентраций веществ первого класса опасности.

АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ ТМ И МЫШЬЯКА В ПРОБАХ АЭРОЗОЛЯ

С октября 2013 г. по апрель 2019 г. были отобраны 104 пробы атмосферного аэрозоля. Регистрируемые прибором элементы были обнаружены почти во всех отобранных пробах. Критерием загрязненности служил уровень предельно допустимых концентраций (ПДК) или ориентировочно допустимых концентраций (ОДК) ТМ в почве, а при его отсутствии (например, для стронция или оксида железа) – сопоставление с данными по другим странам. Оценки проводились по пиковым значениям и по средним для каждого района за весь период наблюдения.

Результаты измерений приведены в таблице 1. В таблице для каждого вещества выделено самое высокое по области значение его средней концентрации в пробах аэрозоля. Как и следовало ожидать, наиболее распространенные в земной коре ТМ в составе их оксидов (оксиды железа и титана) были найдены в наибольшем количестве также и в составе аэрозоля. А вот распределение этих элементов по районам области оказалось весьма неоднородным и отличающимся даже в десятки раз.

Это можно объяснить, как местными геологическими особенностями, так и дальним трансграничным переносом, а также и антропогенными факторами. Особенно это касается северных приграничных районов (Аштский, Зафарабадский), для которых преобладающее направление ветров от западной части Ферганской долины создает постоянную угрозу воздушного переноса загрязнений.

Таблица 1. Среднее по районам содержание ТМ, их оксидов и мышьяка в пробах аэрозоля

С, ppm	Пробы атмосферного аэрозоля							
	Юг			Запад		Центр	Север	
	Шахрис- тан	Девашти- ч	Истарав- шан	Зафара- бад	Спита- мен	Худжа- нд	Истикла- л	Ашт
Sr	164,7	149,1	194,3	187,4	152,9	198,6	164,9	142
Pb	13,4	80,9	32,9	51,7	22	73,6	28,4	85,7
As	2	16,1	15,9	16,5	7,9	17,5	50,9	16,3
Zn	82,3	1074	1645,1	963,7	142,9	728,8	507,8	1814,6
Cu	44,8	42,2	63,9	74,9	43,4	56,9	45,2	42,9
Ni	36,4	38,2	44,4	47,7	32	44,6	29,4	78,4
Co	3,8	27,7	8,3	12,5	8,8	6,8	9,5	21,5
Fe ₂ O ₃ , %	4,7	4,4	4,5	4,4	3,6	5,1	4,5	4,7
MnO	133,6	295,8	310	348,6	226,2	295	145,3	983,2
Cr	87,8	99,6	96,2	98	96,1	92,5	93,7	92,4
V	67	56,7	61,4	67,4	50,2	62,2	59,8	56,1
TiO ₂ , %	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,25	0,03	0,3

Примечание: жирным шрифтом выделены самые высокие по области значения для каждого вещества

Межгодовой ход средних по области концентраций исследованных веществ в пылевом аэрозоле (рис. 3) показывает, что наибольшее содержание стронция (376,8 ppm), цинка (2159,5 ppm), меди (118,8 ppm), окиси марганца

(796,7 ppm) и ванадия (124,3 ppm) – было обнаружено в 2013 г. Наиболее высокое содержание мышьяка (23,7 ppm) отмечено в 2014 г., никеля (66,7 ppm), хрома (112 ppm) и титана (0,67 %) – в 2015 г., свинца (124,7 ppm), кобальта (19,9 ppm) – в 2017 г.

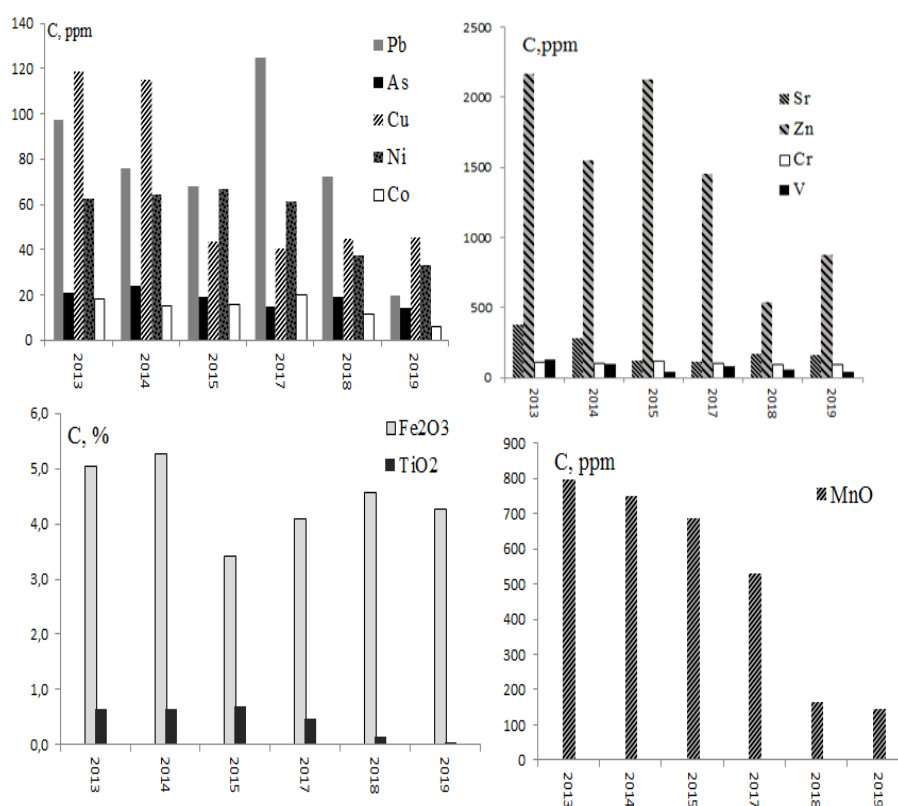


Рис. 3. Межгодовой ход среднего по области содержания ТМ, их оксидов и мышьяка в атмосферном аэрозоле за период с 2013 по 2019 гг.

АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ ТМ И МЫШЬЯКА В ПРОБАХ ПОЧВЫ

На территории области за период с 2011 по 2019 гг. были отобраны 144 пробы почв. Данные по максимальным и средним (по районам) концентрациям всех исследованных элементов и соединений, обнаруженных в пробах почвы районов Согдийской области Таджикистана, приведены в таблице 2.

Средняя по району концентрация исследованных веществ, видимо, более объективно характеризует уровень загрязнения территории. Особую важность имеют данные о содержании **элементов первого класса опасности** (свинец, мышьяк, цинк). Содержание мышьяка превышает ПДК во всех районах Согдийской области. Самая высокая средняя концентрация мышьяка отмечена в Айни (250 ppm), максимальная концентрация зафиксирована в Дегмае (392 ppm). Превышение уровня ПДК свинца по средним значениям наблюдалось в Дегмае (521,5 ppm) и Адрасмане (1500 ppm), самый высокий уровень загрязнения зарегистрирован в почвах Дегмая (2826 ppm). Данные табл. 2 показывают, что наибольшая средняя по району концентрация свинца превышает его ПДК/ОДК в почве в 47 раз, мышьяка – в 77, цинка – в 34, кобальта – в 5, хрома – в 129 раз.

Таблица 2. Распределение по районам средних/максимальных концентраций ТМ, их оксидов и мышьяка в пробах почв северного Таджикистана и ПДК/ОДК металлов в почве

Место отбора	Sr, ppm	Pb, ppm	As, ppm	Zn, ppm	Cu, ppm	Ni, ppm
ПДК/ОДК ¹	н/у ²	32 ppm	2 ppm	100 ppm	55 ppm	85 ppm
Айни	178/297	28/49	154/250	199/319	44,8/45,7	38/53
Шахристан	142/184	17 /35	30/100	119/257	45/48	42/58
Деваштич	167/187	12/18	7/22	71/77	45 /46	38/44
Истаравшан	141/288	19/33	41/177	217/1135	45/46	40/56
Зафарабад	203/416	20/63	35,4/198	124/283	45/47	39/ 84
Спитамен	169/182	14/23	12/18	171/185	46/46,4	42/45
Дегмай	139/390	522/ 2826	87/ 392	2635/20964	45/57	38/50
Худжанд	152/198	34/246	15/41,5	125/393	44/46	109/1389
Адрасман	173/173	1500/1945	129/179	551/685	43,9/44	32/33
Истиклол	155/175	19/73	8/26	158/302	45/46,7	33/46
Ашт	175/199	25/130	8/26	256/1538	44,8/47	29/47
Место отбора	Co, ppm	Fe ₂ O ₃ , %	MnO, ppm	Cr, ppm	V, ppm	TiO ₂ ,%
ПДК	5 ppm	н/у	2374 ppm	6 ppm ³	150 ppm	0,8%
Айни	26/44	4/5	885/1514	107/ 112	81/208	0,69/0,98
Шахристан	12/36	4/5	391/1467	98/110	58/93	0,3/1,12
Деваштич	4/9	4,8/5,4	144,9/145,4	94/94	64/91	0,05/0,07
Истаравшан	14/33	3,9/4,8	458/1032	98/109	67/96	0,43/1
Зафарабад	10/28	4/5,3	340/ 1514	97/106	76/139	0,27/0,87
Спитамен	3/3	5,3/5,32	146/146,3	94/94	68/96	0,01/0,02
Дегмай	15/2	3/8	581/845	105/111	90/272	0,56/0,88
Худжанд	8,6/14	4/ 12,34	231/1139	776/6286	82/406	0,8/4,2
Адрасман	5/6	5/5	147,98/148	93,59/93,6	82/84	-
Истиклол	7/11	4/6	134/146	88/98	54/71	0,12/0,38
Ашт	9/14	5/7	146,2/148,2	93,7/94,3	65/99	0,06/0,11

Примечания: ¹ значения ПДК соответствуют стандартам России [26, 27]; ПДК для марганца (1500 ppm) и титана (0,048%) пересчитаны в соответствующие ПДК для оксидов; ² н/у – не установлено; жирным шрифтом выделены максимальные по области концентрации элементов, ³ ПДК подвижных форм.

Еще одним эталоном для сравнения является среднее содержание элемента в земной коре (кларк). Анализ отношения среднего содержания ТМ и мышьяка в почвах к его кларку показал, что содержание Zn в почвах в 20 раз выше кларка (50 мг/кг). Содержание в почве As – в 8,5 раз, содержание Cu – в 2,5 раз, Pb – в 13,5 раза выше кларка. Самые высокие концентрации цинка – средняя по району (3384,1 ppm) и максимальная по области (7274 ppm) зафиксированы в Дегмае.

Содержание элементов второго класса опасности (медь, никель, кобальт, хром) в почве во многих районах также превышает уровень ПДК/ОДК. В Худжанде обнаружено самое высокое значение средней (109,1 ppm) и максимальной (1389,2 ppm) концентрации никеля, что превышает уровень допустимых концентраций в 1,3 и 16 раз, соответственно. Там же

зафиксирована самая высокая средняя (775,8 ppm) и максимальная (6286,5 ppm) концентрация хрома, это выше уровня ПДК в 129 раз и 1000 раз, соответственно.

Содержание меди и кобальта в почвах слабо отличается от среднего значения по области, что, видимо, является особенностью почв области.

Межгодовой ход средней концентрации элементов/их оксидов в почве (рис. 4) показывает, что максимальное содержание стронция (223 ppm), никеля (42 ppm) и оксида марганца (805 ppm) зафиксированы в 2013 г. Наибольшее содержание мышьяка (141,2 ppm) отмечено в 2014 г. Высокое содержание хрома (109,5 ppm) – в 2016 г., свинца (242,4 ppm), цинка (764,3 ppm), кобальта (54,3 ppm), оксида железа (4,7%), ванадия (379 ppm), оксида титана (2,2%) – в 2017 г., наиболее высокие концентрации меди (46 ppm) – в 2019 г. Амплитудные значения концентраций некоторых элементов в несколько раз превышают минимальные.

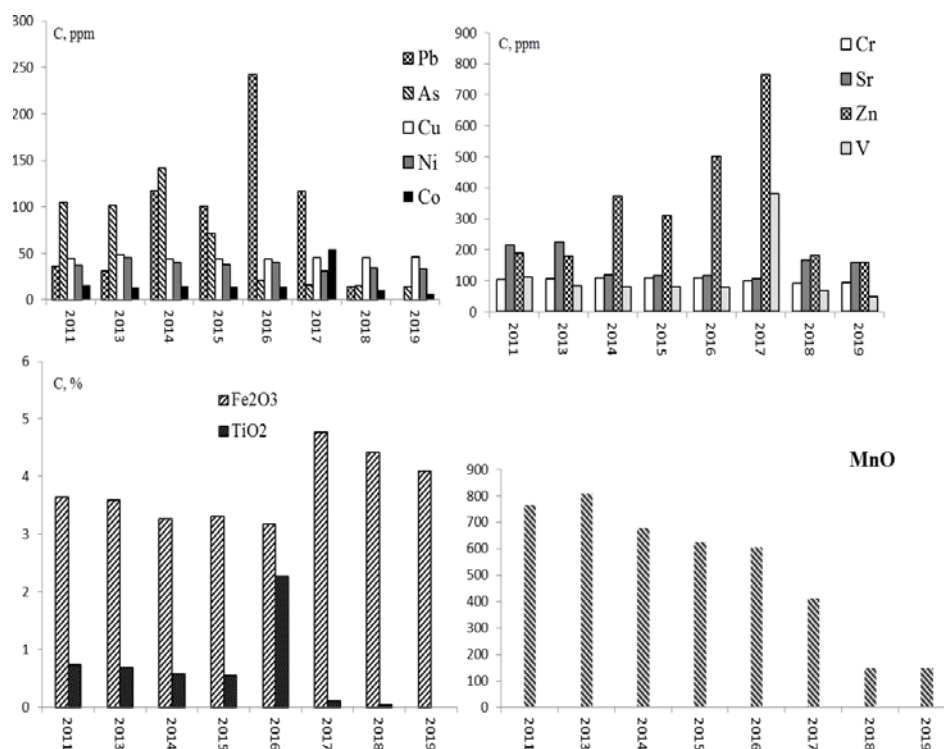


Рис. 4. Межгодовой ход среднего содержания элементов/их оксидов в почвах Северного Таджикистана за период 2011–2019 гг.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ ТМ И МЫШЬЯКА В АЭРОЗОЛЕ И В ПОЧВЕ

Оказалось, что содержание некоторых исследованных веществ в пробах атмосферного аэрозоля и в пробах почв существенно отличается.

Как видно из рис. 1, в пробах атмосферного аэрозоля из Ашта зафиксированы самые высокие концентрации цинка (1814,6 ppm) – в 7 раз выше, чем в почве, свинца (85,7 ppm) – в 4 раза выше, чем в почве, никеля (78 ppm) – в 3 раза выше, чем в почве.

В Табошаре (ныне Истиклол) зарегистрировано максимальное содержание в пробах аэрозоля цинка (164,9 ppm) – в 3 раза выше, чем в почве, а содержание мышьяка (50,9 ppm) – в 6 раз выше.

В городе Худжанд из 16 отобранных проб аэрозоля содержание Sr (198,6 ppm) было в 1,3 раза больше, чем в пробах почв, содержание Zn (728,8 ppm) – в 6 раз больше, чем в почве. Также было обнаружено повышенное содержание V (67,4 ppm) – в 1,2 раза больше, чем в почве. В западной части Согдийской области (Зафарабадский район, село Фарманкураган) вблизи от границы с Узбекистаном обнаружено высокое содержание MnO (262,2 ppm) (см. рис. 1. точка 4) – в 1,3 раза выше, чем в пробах почв. Содержание хрома (96,1 ppm) в аэрозоле почти не отличалось от его содержания в почве. В аэрозоле обнаружено более высокое содержание, чем в почве следующих ТМ: Pb (51,7 ppm) – в 2,5 раза выше, Zn (963,7 ppm) – в 8 раз, Cu (74,9 ppm) – в 1,6 раза, Cr (98 ppm) – в 1,1 раза.

На карте юго-восточной части области, включая Шахристанский, Истаравшанский и Деваштичский районы, указаны максимальные значения концентрации элементов в аэрозольных частицах. В Истаравшане содержание стронция (194,3 ppm) в 1,4 раза, цинка (1645,1 ppm) в 7,6 раза выше, чем в почве. В Деваштиче в пробах аэрозоля содержание свинца (80,9 ppm) примерно в 7 раз, цинка (779,7 ppm) в 11 раз выше, чем в почве.

Концентрации тяжелых металлов в пробах аэрозоля выше, чем в пробах почв в юго-западной части области. Например, в Деваштиче содержание цинка в аэрозоле превышает его содержание в почве более чем в 11 раз, в Истаравшане содержание цинка было в 7,6 раза, а в Зафарабаде в 8 раз выше, чем в почве.

На рис. 5 в логарифмических координатах изображена линия, аппроксимирующая соотношение содержания (оксидов) тяжелых металлов и мышьяка в почве и аэрозоле, она соответствует коэффициенту корреляции $r = 0.94$. Веществ, расположенных выше линии (Zn, MnO, Sr и Cr), больше в частицах атмосферного аэрозоля, а элементов, расположенных ниже прямой (Pb, Ni, As), больше в почве. Расположение точки, соответствующей исследованному веществу, на прямой означает его одинаковое содержание в атмосферном аэрозоле и в почве.

ВОЗМОЖНЫЕ ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Для выявления возможных источников происхождения (оксидов) тяжелых металлов и мышьяка в атмосфере по элементному составу необходимо проанализировать наличие как внутренних, так и внешних антропогенных загрязнений в местах отбора проб. На территории Согдийской области Таджикистана значительное влияние на состояние атмосферного воздуха могут оказывать цементные заводы, ТЭЦ и хвостохранилища обогатительных производств. Кроме того, на территории Узбекистана поблизости от границы расположен целый ряд крупных промышленных предприятий, выбросы которых широко распространяются по территории северного Таджикистана.

Юго-западная часть Согдийской области, включающая Истаравшанский, Деваштичский и Зафарабадский районы, граничит с Ташкентской, Джизакской и Сырдарьинской областями Республики Узбекистан.

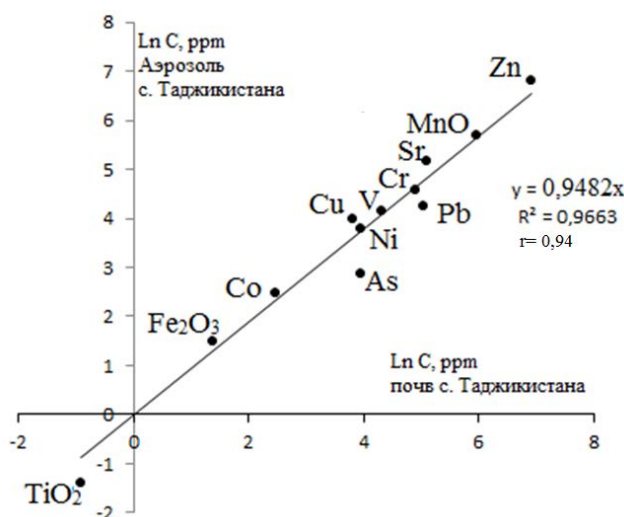


Рис. 5. Тренд корреляции содержания элементов/их оксидов в почве и в атмосферном аэрозоле Северного Таджикистана.

В этих областях Узбекистана действует большое количество химических предприятий, основным источником цинка является дым. Кроме того, на территории Сырдарьинской области находится крупнейшая в Азии ТЭС. В Джизакской области действует большое количество шахт, в которых добываются полиметаллические руды, содержащие свинец, цинк, железо и другие металлы.

Источником цинка часто является черная металлургия из-за выбросов из печей в виде пыли и дыма. При эксплуатации автотранспорта в атмосферу и почву также выделяется ряд ТМ: кобальт, медь, железо, марганец, свинец, никель, титан, цинк, никель и хром [28].

На территории приграничного Зааминского района Узбекистана, в основном, открытым способом ведется разработка месторождений золота, бурого угля, меди, мрамора, гранита и сланцев. Функционируют предприятия по переработке мрамора, по производству кирпича, бетонных плит и другие дающие газовые и аэрозольные выбросы в атмосферу.

Зафарабадский район расположен между Туркестанским хребтом и Ферганской долиной. На севере, западе и юго-западе он граничит с Сырдарьинской и Джизакской областями Узбекистана, на юге с Истаравшанским районом, на востоке с Спитаменским районом Согдийской области. В городе Бекабаде Ташкентской области (непосредственно возле города проходит граница с Зафарабадским районом) расположен Узбекский металлургический комбинат, который может быть источником загрязнения цинком атмосферы этого района.

Можно предположить еще одну причину загрязнения проб аэрозоля тяжелыми металлами. На севере, северо-западе, востоке и юго-востоке Аштский район граничит с Ташкентской, Наманганской и Ферганской областями Узбекистана, в которых действуют крупные промышленные предприятия. Кроме того, в этих областях расположены ТЭЦ, которые являются крупными стационарными источниками загрязнения.

Можно предположить, что высокое содержание цинка, свинца, никеля и марганца в аэрозоле Аштского района связано с их природным содержанием в породах Кураминского хребта. Возможно также, что причиной этой аномалии является влияние транспорта или воздушный перенос загрязнений из соседних государств.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблицах 3 и 4 приведены характеристики проб почв и проб атмосферного аэрозоля. Параметры, полученные при статистической обработке результатов измерений пробы почв и аэрозоля, производилась с помощью пакета стандартных программ Excel. Для выборки величин x вычислялись средние ($\langle C \rangle$), минимальные ($C_{\min}$), максимальные ($C_{\max}$) значения содержания элементов в пробах пылевого аэрозоля и почв. Соответственно, среднеквадратичное отклонение (σ), коэффициент вариации ($V = \sigma / \langle C \rangle$), погрешность ($S_n = \sigma / n$), интегральный индекс загрязнения ($IPI = 0.98x / x_{\min}$), геохимический индекс загрязнения ($I = 2x / 3x_{\min}$), N – количество проб, отношение концентраций ($D = C_{\max} / C_{\min}$), $t_c = \sigma / \sqrt{n}$ (критерий Стьюдента), $\delta = (t_c \cdot \sigma / \sqrt{n})$ – доверительный интервал.

Таблица 3. Статистические данные проб аэрозоля (104 пробы за 2013–2019 гг.)

Параметр	Sr	Pb	As	Zn	Cu	Ni	Co	Fe ₂ O ₃	MnO	Cr	V	TiO ₂
$\langle C \rangle$	174,4	61,3	18,2	1056	56	41	10,1	4,5	305	96,3	63,3	0,5
$C_{\max}$	523	740	236	9719	299	109	58,3	11	1008	138	194	0,8
$C_{\min}$	88	4,3	1,1	65,2	16,5	17,7	2,5	2,0	89,1	63,6	16,9	0,1
σ	72	130	27	1724	10	15	10	1,3	274	10	27	0,2
V	0,4	2	1,5	1,6	0,2	0,36	1	0,3	0,1	0,1	0,4	0,4
S_n	0,7	1,3	0,34	19	0,1	0,15	0,1	0,01	2,65	0,09	0,26	0,005
I	0,39	3,43	3,43	2,83	1,16	0,62	1,41	0,55	1,16	0,01	1,32	1,77
D	5,91	201,4	210	64,8	18,1	6,15	23,10	5,46	10,6	2,16	11,5	8,05
t_c	2,87	2,87	3	2,91	2,88	2,9	2,85	2,87	2,88	2,87	2,88	3,37
δ	0,36	0,22	0,15	0,96	0,21	0,18	0,09	0,06	0,48	0,27	0,22	0,06

Таблица 4. Статистические данные проб почв (144 пробы за 2013–2019 гг.)

Параметр	Sr	Pb	As	Zn	Cu	Ni	Co	Fe ₂ O ₃ %	MnO	Cr	V	TiO ₂ %
$\langle C \rangle$	164,5	134,8	51	994,8	37	109	11,7	4	394	98	90	0,5
$C_{\max}$	416,0	2826,4	392,11	2096	85,1	84,0	44,0	12,3	1514	112	208	4,2
$C_{\min}$	45,0	3,03	0,26	27,8	33,0	10,2	0,63	2,08	88	63,4	3	0,05
σ	65	432	72,4	2677	2	9	9	1,3	339	9	33	0,08
V	0,4	3,2	0,6	19	0,01	0,25	1	0,3	1	0,09	0,47	1
S_n	0,4	2,96	0,55	22,2	0,0	0,1	0,06	0,01	2	0,05	0,18	0,01
IPI	3,6	43,6	189	35	1,3	3,5	18	2	4	1,5	23	9
I	1,3	4,9	7	5	-0,1	1,3	3,64	0,37	2	0,04	3,97	3,15
D	9,2	933	1495	753	2,6	8,2	69,9	5,9	17	1,8	69	81
Кларк	300	10	5	50	20	40	10	3,8	850	200	150	4,2
t_c	2,7	2,70	2,75	2,7	2,7	2,7	2,7	2,70	3	2,70	2,72	3,03
δ	14,5	96,4	17,5	721,8	0,8	1,7	1,9	0,3	67	1,8	6	0,2
ПДК/ОДК	-	32	2	100	55	85	5	-	2373	6	150	0,8

В табл. 5 представлены рассчитанные коэффициенты корреляции между концентрациями исследованных веществ в пробах атмосферного аэрозоля. Обнаружена значимая корреляция между концентрациями Sr и Cu (0.8), между V и TiO₂ (0.7), между As и Fe₂O₃ (0.5). Между концентрациями других тяжелых металлов значимая корреляция (не меньше 0.5) не обнаружена.

В табл. 6 представлены коэффициенты корреляции между концентрациями исследованных веществ в пробах почв. Обнаружена значимая корреляция между Pb и As (0.7), между As и Co (0.6), между As и MnO (0.5), между Co и MnO (0.72), между MnO и TiO₂ (0.6), между V и TiO₂ (0.6).

Таблица 5. Коэффициент корреляции между концентрациями исследованных веществ в пробах атмосферного аэрозоля

TM	Sr	Pb	As	Zn	Cu	Ni	Co	Fe ₂ O ₃	Mn	Cr	V	TiO ₂
Sr		-0,06	0,08	0,1	0,8	-0,1	-0,1	0,32	0,04	0,11	0,49	0,27
Pb			0,1	0,12	0,09	-0,003	0,47	0,06	0,22	0,37	0,31	0,46
As				0,08	0,14	-0,03	0,1	0,5	0,12	0,14	0,02	0,06
Zn					0,25	-0,02	0,2	-0,01	0,13	0,25	0,22	0,31
Cu						-0,02	0,09	0,32	0,2	0,4	0,6	0,52
Ni							0,01	-0,17	-0,04	0,0001	0,38	-0,06
Co								-0,08	0,26	0,31	0,3	0,37
Fe ₂ O ₃									-0,03	0,08	0,08	0,07
MnO										0,2	0,31	0,5
Cr											0,5	0,45
V												0,7
TiO ₂												

Таблица 6. Коэффициент корреляции между концентрациями исследованных веществ в пробах почв

TM	Sr	Pb	As	Zn	Cu	Ni	Co	Fe ₂ O ₃	MnO	Cr	V	TiO ₂
Sr		-0,2	0,2	-0	0	-0,1	0,2	-0,1	0	-0,1	0,1	-0,1
Pb			0,7	0	-0,1	0	0,1	-0,1	0,2	0,0	0,1	0,1
As				-0	-0,3	0	0,6	-0,2	0,5	0,0	0,2	0,3
Zn					-0,3	0	0,1	-0,2	0,2	0,0	0,1	0,1
Cu						-0,4	-0,1	0	-0,2	0,0	0,3	-0,5
Ni							0	0	0,2	0,0	0	0,7
Co								-0,3	0,7	0,0	0,2	0,4
Fe ₂ O ₃									-0,3	0,0	-0,2	-0,2
MnO										-0,1	0,2	0,6
Cr											-0,1	0
V												0,6
TiO ₂												

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования выявили высокий уровень концентрации некоторых тяжелых металлов, их оксидов и мышьяка в пробах пылевого аэрозоля и почв в Согдийской области Таджикистана. Создана первичная карта элементного состава почв и аэрозолей северного Таджикистана. Обнаружены территории с опасно высоким уровнем загрязнения тяжелыми металлами/мышьяком. Показано, что некоторые тяжелые металлы (стронций, цинк, хром) переносятся преимущественно воздушным путем, через атмосферу.

По результатам исследования можно заключить, что основными источниками тяжелых металлов и мышьяка в атмосферном воздухе и почве является автомобильный транспорт, предприятия металлургической промышленности (в частности, по переработке урановых отходов) и открытые хвостохранилища в данном регионе. Периодически возникающие сильные ветры способствуют распространению частиц тяжелых металлов из их источников по всей Ферганской долине. За счет ветрового переноса аэрозоля от этих объектов тяжелые металлы распространяются по всему региону, а площадь загрязненных территорий постепенно увеличивается. Результаты исследования указывают на высокий уровень трансграничного переноса загрязнений и на необходимость дальнейших комплексных исследований этой проблемы.

Список литературы:

1. *Duffus J.H.* "Heavy metals" a meaningless term? (IUPAC Technical Report) // *Pure and Applied Chemistry*. 2002. V. 74. P. 793. DOI: <http://dx.doi.org/10.1351/pac200274050793>.
2. *The European Atmospheric Emissions Inventory of Heavy Metals and Persistent Organic Pollutants for 1990. UBA-TNO Report. Bonn, 1991. P. 158.*
3. *Бондарев Л.Г.* Микроэлементы – благо и зло. М.: Знание, 1984. С. 144.
4. *Health Aspects of Air Pollution – answers to follow- up questions from CAFÉ. Report on a WHO working group meeting Bonn, Germany, 15-16 January, 2004.*
5. *Хотимченко С.А., Гмошинский И.В., Тутельян В.А.* // *Гигиена и санитария*. 2009. № 5. С. 7.
6. *Сенотрусова С.В., Христофорова Н.К.* Загрязнение атмосферы и состояние здоровья населения промышленных городов. СПб.: Астерион, 2004. 246 с.
7. *Назаров Б.И., Абдуллаев С.Ф., Маслов В.А.* Атмосферный аэрозоль Центральной Азии. Душанбе: Дониш, 2017. 416 с.
8. *Муртазаев Х.* Радиационно-экологические особенности природных сред Северного Таджикистана. Худжанд: Меъроч, 2014. 164 с.
9. *Zheng L., Zhou Z., Rao M. et al.* // *Environ. Geochem. Health*. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00428-x>.
10. *Рахматов М.Н., Абдуллаев С.Ф., Маслов В.А., Расулзода Х.Х.* // *Ученые записки ХГУ*. 2018. № 3(46). С. 56.
11. *Рапуга В.Ф., Смоляков Б.С., Куценогий К.П., Смирнова А.И., Ярославцева Т.В.* // *Сибирский экологич. журнал*. 2000. № 1. С. 97.
12. *Виноградова А.А., Котова Е.И., Топчая В.Ю.* // *География и природные ресурсы*. 2017. № 1. С. 108. DOI: 10.21782/GIPR0206-1619-2017-1(108-116).
13. *Снежко С.И., Шевченко О.Г.* // *Ученые записки Российского государственного гидрометеорологического университета*. 2011. № 18. С. 57.

14. Ji Y., Feng Y., Wu J., Zhu T., Bai Z., Duan C. // Journal of Environmental Sciences. 2008. V. 20. No. 5. P. 571. DOI: 10.1016/S1001-0742(08)62096-3.
15. Wood J.M. // Science. 1974. V. 183 P. 1049. DOI: 10.1126/science.183.4129.1049.
16. Rahman Z., Singh V.P. // Environ. Monit. Assess. 2019. V. 191 (7). P. 419. DOI: 10.1007/s10661-019-7528-7.
17. Водяницкий Ю.Н. // Почвоведение. 2012. № 3. С. 368.
18. Абдуллаев С.Ф., Маслов В.А., Расулзода Х.Х., Рахматов М.Н. // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. 2018. № 1. С. 77.
19. РД 52.04.186-89. Руководство по контролю атмосферы. Введение 1991-07-01. Л.: Гидрометеиздат, 1989. 615 с.
20. ГОСТ 17.4.2.01-81. Охрана природы (ССОП). Почвы. Номенклатура показателей санитарного состояния (с Изменением N 1). М.: Стандартиформ, 2008.
21. ГОСТ 17.4.4.02-84. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. М.: Стандартиформ, 2008.
22. Абдуллаев С.Ф., Назаров Б.И., Маслов В.А. и др. // Оптика атмосферы и океана. 2013. Т. 26. № 3. С. 187.
23. Абдуллаев С.Ф., Маслов В.А., Назаров Б.И. и др. // Оптика атмосферы и океана. 2014. Т. 27. № 3. С. 207.
24. Абдуллаев С.Ф., Маслов В.А., Назаров Б.И. и др. // Оптика атмосферы и океана. 2015. Т. 28. № 2. С. 143.
25. Абдуллаев С.Ф., Маслов В.А., Назаров Б.И. и др. // Оптика атмосферы и океана. 2015. Т. 28. № 3. С. 246.
26. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041-06. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006.
27. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2511-09. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009.
28. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 238 с.

References:

1. Duffus J.H. "Heavy metals" a meaningless term? (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry. 2002. V. 74. P. 793. DOI: <http://dx.doi.org/10.1351/pac200274050793>.
2. The European Atmospheric Emissions Inventory of Heavy Metals and Persistent Organic Pollutants for 1990. UBA-TNO Report. Bonn, 1991. P. 158.
3. Bondarev L.G. Microelements – benefits and harms. М.: Znanie, 1984. P.144 [in Russian].
4. Health Aspects of Air Pollution – answers to follow- up questions from CAFE // Report on a WHO working group meeting Bonn, Germany, 15-16 January, 2004.
5. Khotimchenko S.A., Gmoshinsky I.V., Tutelyan V.A. // Gigiena i sanitariya [Hygiene and Sanitation]. 2009. No. 5. P. 7 [in Russian].
6. Senotrusova S.V., Khristoforova N.K. Atmospheric pollution and state of health of population of industrial cities. SPb.: Asterion, 2004. 246 p. [in Russian].
7. Nazarov B.I., Abdullaev S.F., Maslov V.A. Atmospheric aerosol of Central Asia. Dushanbe: Donish, 2017. 416 p. [in Russian].
8. Murtazaev Kh. Radiation-ecological features of natural environments of Northern Tajikistan. Khujand: Meroch, 2014. 164 p. [in Russian].
9. Zheng L., Zhou Z., Rao M. et al. // Environ. Geochem. Health. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00428-x>.

10. *Rakhmatov M.N., Abdullaev S.F., Maslov V.A., Rasulzoda Kh.Kh.* // Uchyonye zapiski KhGU [Bulletin of KhSU]. 2018. No. 3 (46). P. 56 [in Russian].
11. *Rapuga V.F., Smolyakov B.S., Kutsenogiy K.P., Smirnova A.I., Yaroslavtseva T.V.* // Sibirskii ekologicheskii zhurnal [Siberian ecological journal]. 2000. No. 1. P. 97 [in Russian].
12. *Vinogradov A.A., Kotova E.I., Topchaya V.Yu.* // Geografiya i prirodnye recursy [Geography and natural resources]. 2017. No. 1. P. 108. DOI: 10.21782/GIPR0206-1619-2017-1(108-116) [in Russian].
13. *Snezhko S.I., Shevchenko O.G.* // Uchyonye zapiski Ross. gosud. gidromet. univ. [Bulletin of Russian State Hydrometeorological University]. 2011. No. 18. P. 57 [in Russian].
14. *Ji Y., Feng Y., Wu J., Zhu T., Bai Z., Duan C.* // Journal of Environmental Sciences. 2008. V. 20. No. 5. P. 571. DOI: 10.1016/S1001-0742(08)62096-3.
15. *Wood J.M.* // Science. 1974. V. 183 P. 1049. DOI: 10.1126/science.183.4129.1049.
16. *Rahman Z., Singh V.P.* // Environ. Monit. Assess. 2019. V. 191 (7). P. 419. DOI: 10.1007/s10661-019-7528-7.
17. *Vodyanitskii Yu.N.* // Eurasian Soil Science. 2012. V. 45. No. 3. P. 321. DOI: 10.1134/S1064229312030131.
18. *Abdullaev S.F., Maslov V.A., Rasulzoda Kh.Kh., Rakhmatov M.N.* // Vestnik Tajikskogo natsionalnogo universiteta [Bulletin of Tajik National University]. 2018. No. 1. P. 77 [in Russian].
19. RD [Regulatory Document] 52.04.186-89. Guide for controlling atmosphere. Introduction 1991-07-01. L.: Gidrometeoizdat, 1989. 615 p. [in Russian].
20. GOST [State Standard] 17.4.2.01-81 Nature protection. Soils. Nomenclature of sanitary conditions indices (as amended by N 1). M.: Standartinform, 2008 [in Russian].
21. GOST [State Standard] 17.4.4.02-84 Nature protection. Soils. Methods for sampling and preparation of soils for chemical, bacteriological, helminthological analysis. M.: Standartinform, 2008 [in Russian].
22. *Abdullaev S.F., Nazarov B.I., Maslov V.A. et al.* // Atmospheric and Oceanic Optics. 2013. V. 26. No. 5. P. 396. DOI: 10.1134/S1024856013050023.
23. *Abdullaev S.F., Maslov V.A., Nazarov B.I. et al.* // Optika i atmosfera okeana [Atmospheric and Oceanic Optics]. 2014. V. 27 No. 3. P. 207 [in Russian].
24. *Abdullaev S.F., Maslov V.A., Nazarov B.I. et al.* // Optika i atmosfera okeana [Atmospheric and Oceanic Optics]. 2015. V. 28. No. 2. P. 143 [in Russian].
25. *Abdullaev S.F., Maslov V.A., Nazarov B.I. et al.* // Optics of the atmosphere and the ocean. 2015. V. 28. No. 4. P. 347. DOI: 10.1134/S1024856015040028.
26. Hygienic standards GN 2.1.7.2041-06. Maximum permissible concentrations (MPC) for chemicals in soil. M.: Federal Hygiene and Epidemiology Centre, 2006 [in Russian].
27. Hygienic standards GN 2.1.7.2511-09. Approximate permissible concentrations of chemicals in soil. M.: Federal Hygiene and Epidemiology Centre, 2009 [in Russian].
28. *Vinogradov A.P.* Geochemistry of rare and trace elements. M.: Izd. AN SSSR, 1957. 238 p. [in Russian].

Мониторинг хлорорганических пестицидов в грудном молоке женщин Кыргызстана

Р. М. Тойчуев, А. У. Тойчуева*

Институт медицинских проблем Южного отделения Национальной академии наук
Кыргызской Республики, г. Ош, Кыргызская Республика,
*e-mail: impnankr@gmail.com

Поступила в редакцию 31.10.2019 г.

Аннотация – Статья посвящена актуальной проблеме химической безопасности, до сих пор не исследованной должным образом – последствиям широкого применения пестицидов в исторический период 1970–80-х гг. на территории республик бывшего СССР, что до сих пор оказывает негативное влияние на экологическую ситуацию. Приведены результаты выполненных анализов на наличие стойких органических загрязнителей – хлорорганических пестицидов (ХОП) в грудном молоке 108 женщин, проживающих в сельской местности на юге Кыргызстана в разных экологических зонах. В пробах грудного молока 37 из 108 обследованных женщин обнаружены четыре вида ХОП: дихлородифенилэтилен (ДДЭ) и три изомера гексахлорциклогексана – α -ГХЦГ, β -ГХЦГ и γ -ГХЦГ. Доля лиц с ХОП в грудном молоке составляла от 0 до 100% в различных группах, максимальная обнаруженная суммарная концентрация ХОП достигала 0,29 мг/л. Результаты рассмотрены в связи с данными о наличии источников загрязнения в местах бывшего применения пестицидов. Источником загрязнения ХОП в условиях юга Кыргызстана могут быть территории, расположенные на высоте свыше 3500 м над уровнем моря, которые в прошлом были очагами чумы и где в 1980-е годы были проведены дустации норки возбудителей инфекции сурков с использованием ДДТ (дихлородифенилтрихлорэтан). Кроме того, вторичными источниками загрязнения ХОП являются бывшие агроаэроплощадки и склады ядохимикатов, находившиеся в активном использовании более 30 лет назад. Полученные и литературные данные проанализированы с целью разработки мероприятий, направленных на реабилитацию окружающей среды и защиту здоровья населения.

Ключевые слова: хлорорганические пестициды, стойкие органические загрязнители, грудное молоко, источники загрязнения, снижение риска.

Monitoring of Organochlorine Pesticides in Breast Milk of Women of Kyrgyzstan

R. M. Toichuev, and A. U. Toichueva*

Institute of Medical Problems, South Branch of the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic, Osh, Kyrgyz Republic, *e-mail: impnankr@gmail.com

Received October 31, 2019

Abstract – The current study highlights a challenging issue of chemical safety, which has not yet been adequately studied, i.e. far-reaching after-effects of widespread use of pesticides in the historical period of the 1970–80s on the territory of the former USSR republics, which still has an adverse impact on the environment. Results of analyses for the presence of persistent organic pollutants – organochlorine pesticides (OCPs) in breast milk of 108 women living in rural areas of southern Kyrgyzstan in different ecological zones are presented. Four types of OCPs have been found in the breast milk samples obtained from 37 of 108 women, i.e. dichlorodiphenylethylene (DDE) and three isomers of hexachlorocyclohexane – α -HCH, β -HCH, and γ -HCH. The proportion of women with OCPs detected in the breast milk

varied in the range from 0 to 100% with the maximum total pesticide concentration reaching 0.29 mg/L. The results are discussed in terms of data available for sources of pollution at the sites of the former pesticide use. Possible sources of OCP pollution in southern Kyrgyzstan can be associated with territories located at an altitude of more than 3,500 m above sea level, which have been former foci of plague and where marmot holes have been treated with DDT (dichlorodiphenyltrichloroethane) as an infection pathogen-fighting agent, in the 1980s. Additionally, the secondary sources of OCP pollution can be attributed to the former pesticides storehouses, agro-air strips, etc., which have been intensively used more than 30 years ago. The obtained and published literature data are analyzed for the purpose of developing measures aimed at rehabilitation of the environment and human health protection.

Keywords: organochlorine pesticides, persistent organic pollutants, breast milk, sources of pollution, risk reduction.

ВВЕДЕНИЕ

Последствия широкого применения пестицидов, средств защиты растений, в исторический период 1970-80-х гг. на территории бывшего СССР, а также опасность источников вторичного загрязнения среды в местах их прежнего хранения (склады, аэродромы и т.п.) до сих пор не исследованы должным образом. Среди средств, применяемых в тот период, большую долю составляли хлорорганические пестициды (ХОП), которые, как известно, относятся к группе стойких органических загрязнителей, представляющих серьезную опасность для окружающей среды и здоровья человека, производство которых запрещено или ограничено Стокгольмской конвенцией о стойких органических загрязнителях, а запасы подлежат ликвидации [1].

Несмотря на то, что со времени последнего применения хлорорганических пестицидов в Кыргызстане прошло почти 40 лет, их до сих пор обнаруживают в окружающей среде и биоте этих территорий. Недавно в республике была проведена предварительная оценка загрязнения пестицидами, на первом этапе которой был произведен сбор исторической информации о местах бывшего использования, захоронения и свалок пестицидов. На втором этапе был проведен анализ почв воды в местах загрязнения, результаты которого показали присутствие таких ХОП, как ДДТ (дихлородицифенилтрихлорэтан), ДДЭ (дихлородицифенилэтилен) и гексахлорциклогексан в концентрациях, представляющих риск для здоровья людей и сельскохозяйственных животных [2, 3]. Так, концентрация ДДТ в почве 7 обследованных мест отбора проб колебалась в интервале от 0 до 1240 мг/кг, ДДЭ – от 0,156 до 60, 1 мг/кг, гексахлорциклогексана – от 0,09 до 268 мг/кг, при этом максимальные значения превышали установленные предельные значения для этих соединений [2].

Наибольшая опасность была выявлена на юге Кыргызстана, поскольку там до сих пор остаются 183 места бывших складов ядохимикатов, 45 агроаэроплощадок и 2 ядохимикатных могильника. Особенно интенсивное загрязнение обнаружено в почвах бывших хлопковых и табачных плантаций, где в свое время применялись огромные количества пестицидов, в том числе, ХОП [2]. Поля тогда опрыскивали с воздуха, тем самым загрязняя и расположенные вблизи пастбища. Население, проживающее на этих землях, стало выращивать на этой территории овощи, фрукты, бахчевые, зернобобовые, кормовые и другие культуры для получения продуктов питания, в том числе, для реализации на рынке. На этих же территориях пасется скот и выращиваются кормовые культуры, т.е. происходит постоянное загрязнение

продуктов животного происхождения остатками пестицидов, что способствует их загрязнению и включению в трофические цепи.

Если учесть, что в пищевой цепи конечным звеном является человек, то в этом аспекте для выявления загрязнения окружающей среды и оценки степени опасности для человека, в первую очередь, новорожденных и грудных детей, актуальными и информативными являются исследования грудного молока кормящих матерей. С другой стороны, грудное молоко (ГМ) матери является самым ценным продуктом питания для новорожденных и детей, никакой продукт в полной мере грудное молоко не заменяет. Поэтому мониторинг содержания вредных веществ в ГМ женщин может выявить скрытые точки и степень опасности загрязнения окружающей среды ХОП, в том числе, для населения, прежде всего, беременных женщин, рожениц и новорожденных детей [4, 5]. Грудное молоко отличается неинвазивным характером отбора проб и является удобным интегральным показателем, уже несколько десятков лет используемым для мониторинга различных видов загрязнения и оценки их влияния на здоровье женщин и новорожденных и детей.

Кроме того, поскольку предварительная оценка уже выявила риск воздействия ХОП на здоровье населения, необходимо разработать рекомендации по выращиванию культур на этих полях, а также предложить способы защиты здоровья населения.

Целью работы было выявить содержание хлорорганических пестицидов в грудном молоке женщин, проживающих в различных зонах Кыргызской республики, и определить степень опасности ХОП для населения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование проведено в южных хлопкосеющих областях Кыргызстана, т.е. в зонах с интенсивным загрязнением пестицидами, использованными для борьбы против вредителей хлопчатника. Данные предварительной оценки загрязнения ХОП почвы и воды на юге Кыргызстана приведены в работе [2], там же собраны известные данные о случаях обнаружения ХОП в продуктах питания и их концентрациях. В качестве контроля в исследовании принимали участие женщины, проживающие в экологически чистых горных зонах.

Обследованию подвергалось грудное молоко (ГМ) 108 женщин, в возрасте от 18 до 45 лет, имеющих детей от 10 дней до 11 мес. 29 дней, проживающих в разных зонах, в данное время не имеющих непосредственный контакт с ядохимикатами. В зависимости от загрязнения окружающей среды пестицидами обследованные лица были распределены на 4 группы, поделенные, в свою очередь, на подгруппы а) и б) в зависимости от источника ХОП.

В I группу вошло 20 женщин, проживающих в условно экологически чистой горной зоне в Алайском районе. Условно – потому, что в зоне имеется 300 тыс. га территории, на которой в прошлом были зарегистрированы очаги чумы, для обработки которых применялись ядохимикаты. Население употребляет местные продукты питания растительного и животного происхождения.

В подгруппу а) вошли 3 женщины, проживающие в селе Булолу, расположенном вблизи бывших очагов чумы, где до 1982 г. был использован ДДТ для обработки нор сурков против блох как переносчиков чумы. Домашние животные на протяжении всех этих лет паслись и давали потомство вблизи этих мест. В качестве продуктов растительного питания население использовало собственный огород. В подгруппу б) вошли 17 женщин, проживающих вдали от бывших очагов чумы на расстоянии 4–7 км, там животные паслись в 8–10 км от бывших очагов чумы.

Во II группу вошли 32 женщины, проживающие в экологически чистой горной зоне в Кара-Кульжинском районе. Из них в подгруппу а) вошли 16 женщин, употреблявших местные продукты питания, а подгруппу б) составили 16 женщин, покупающие продукты питания с центрального базара, т.е. привозные.

В III группу вошли 24 женщины, проживающие в хлопкосеющей зоне, в селе Бурганды Ноокенского района. Из них в подгруппу а) вошли 9 женщин, проживающих в селе Ууру-Жар, расположенном в 1–2 км от грунтового агроаэропорта, функционировавшего до 1985 г., потом превращенного в пахотное поле, там до 1994 г. выращивали хлопок, потом перешли на выращивание фруктов, овощей, бахчевых, кормовых сельскохозяйственных культур. В этой местности поверхность земли имеет склоны, т.е. почва, а вместе с ней ХОП, смываются поливной водой и дождевыми потоками. В подгруппу б) вошли 24 женщины, проживающие в селах, расположенных на расстоянии от 4 до 6 км выше агроаэропорта.

IV группу составили 32 женщины, проживающие в хлопкосеющей зоне того же района в с/у (с/у – сельская управа) Сакалды, где до 1989 г. функционировал стационарный агроаэропорт и ядохимикатные склады. В настоящее время агроаэропорт и склады (рис. 1) разрушены, бесхозны. Местность ровная, дождевые воды осаждаются, поливная вода частично смывает почву, в том числе и ХОП. В подгруппу а) вошли 15 женщин, проживающих в населенном пункте, расположенном на расстоянии 2–3 км от агроаэропорта и у разрушенных складов. Сейчас здесь выращиваются хлопок и овощи, фрукты, кормовые культуры. В подгруппу б) вошли 17 женщин, проживающих в той же с/у в селе Аримжан, расположенном в 5–6 км от аэропорта и склада.

На рисунке 1 показан вид современного состояния бывшего агроаэропорта и заброшенного склада ядохимикатов в сельской управе Сакалды Ноокенского района Жалал-Абадской области, вблизи этих объектов находятся места проживания участниц, включенных в IV группу обследованных женщин.



а

б

в

г

Рис. 1. Разрушенная асфальтовая полоса бывшего агроаэропорта (а – в) и заброшенное здание бывшего ядохимикатного административного здания (г) в сельской управе Сакалды Ноокенского района.

Грудное молоко для микробиологических и токсикологических исследований брали согласно методической рекомендации ЦНИИЭ МЗ, МНИИЭиМ, ЦОЛИУВ, НИИ педиатрии и детской хирургии [6]. Для анализа брали утреннюю переднюю (первоначальную) и заднюю (остаточную) порцию грудного молока у 108 кормящих женщин, ГМ собирали в количестве 10 мл в стерильную одноразовую пробирку с крышкой, в контейнере доставляли в лабораторию в течение периода от 30 до 80 мин.

Определение содержания в ГМ хлорорганических пестицидов проводили согласно методической рекомендации [7] на газовом хроматографе «Свет -500 М», (г. Дзержинск, Россия, 1990 г. выпуска, модернизированный, с программным обеспечением). Определяли содержание следующих пестицидов: гексахлорциклогексан (ГХЦГ) (изомеры α -, β -, γ -, δ -ГХЦГ), дихлородифенилтрихлорэтан (ДДТ), изомеры дихлордифенилдихлорэтана (ДДД) и дихлордифенилэтилен (ДДЭ), алдрин, дилдрин, гептахлор.

Статистическую обработку полученных результатов проводили с применением методов вариационной статистики, рекомендованных для медико-биологических исследований, на ПК Pentium CoreDuo. Результаты обработаны при помощи пакетов MS Access 2003 и MS Excel 2007 для Windows XP, BIOSTAT.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В грудном молоке обследованных лиц были обнаружены следующие виды ХОП: изомеры гексахлорциклогексана: α -ГХЦГ, γ -ГХЦГ, β -ГХЦГ, ДДЭ. Другие же виды ХОП – δ -ГХЦГ, ДДТ, гептахлор, алдрин и дилдрин – в обследованных пробах ГМ не выявлены. Количество обследованных лиц и количество лиц с обнаруженными ХОП в пробах ГМ, а также доля лиц наличием ХОП в пробах ГМ по группам и подгруппам приведены в таблице 1.

Таблица 1. Наличие ХОП в грудном молоке женщин, проживающих в различных районах Кыргызстана

Группы/подгруппы	Название местности и зоны, где были взяты анализы ГМ	Число обследованных лиц	Число лиц с ХОП в пробах	Доля лиц с ХОП, %
I	Алайский район, условно экологически чистая зона	20	3	15,0
а	из них вблизи бывших очагов чумы	3	2	66,7
б.	вдали от бывших очагов чумы	17	1	5,88
II	Кара-Кульжинский район, горная местность, экологически чистая зона	32	4	12,5
а	лица, употреблявшие только местные продукты питания	16	1	6,25
б	группа женщин, часть продуктов питания покупающих с базара	16	3	18,75
III	с/у Бургонду, хлопкосеющая зона	24	6	25,0
а	из них проживающие в с. Ууру-Жар вблизи бывшего агроаэропорта	9	3	33,33
б	из других сел, расположенных вдали от бывшего агроаэропорта	15	3	20,00
IV	с/у Сакалды, хлопкосеющая зона (имеются бывшие агроаэропорт и склад, функционировавшие до 1989 г.)	32	24	80,0
а	из них проживающих в с. Сакалды вблизи бывшего агроаэропорта	15	15	100,0
б	проживающих в селе Аримжан, на расстоянии 5 км от бывшего агроаэропорта	17	9	52,94
5	Всего	108	37	

Из таблицы 1 видно, что у 100% женщин, проживающих вблизи разрушенного агроаэропорта и складов, функционировавших до 1989 г., в ГМ были выявлены ХОП. Однако доля лиц с ХОП в ГМ составила всего 5,88%, когда женщины проживали вдали (на расстоянии 6–7 км) от бывших очагов чумы и употребляли продукты питания, выращенные на своем огороде и полученные от домашних животных с выпасом вдали от бывших очагов чумы, т.е. вдали от зон, загрязненных ХОП. Следовательно, полученные данные косвенным образом свидетельствуют о том, что, несмотря на то, что прошло более 30 лет, ХОП сохранились в почве в неизменном виде.

Таким образом, в условиях юга Кыргызстана на наличие хлорорганических пестицидов в ГМ женщин, возможно, оказывают влияние ранее загрязненные почвы в местах бывших очагов чумы, агроаэропортов и ядохимикатных складов. Если в экологически чистых зонах в ГМ было обнаружено по одному виду ХОП, то в случае мест проживания вблизи разрушенных ядохимикатных складов и агроаэропортов в ГМ было выявлено до 4-х видов ХОП. Подробные данные по конкретным видам выявленных ХОП в ГМ женщин из четырех обследованных групп приведены в таблице 2.

Таблица 2. Количество проб с выявленными видами ХОП в ГМ женщин в зависимости от зоны проживания

Группы	Число положительных проб	Число случаев обнаружения разных видов ХОП	По видам выявленных ХОП			
			α -ГХЦГ	γ -ГХЦГ	β -ГХЦГ	ДДЭ
I	3	3	-	-	-	3
II	4	4	-	-	-	4
III	6	15	6	4	2	3
IV	24	54	12	9	9	24
Всего	37	76	18	13	11	34

Из таблицы 2 видно, что в I и II группе был обнаружен только ДДЭ. В III и IV группах, т.е. у женщин, проживающих вблизи бывших ядохимикатных складов и агроаэропортов, были выявлены по четыре вида ХОП. Среди 30 положительных проб с ХОП в III и IV группе, ДДЭ был выделен у 27–90,0% лиц, α -ГХЦГ – у 18–60,0%, γ -ГХЦГ – у 13–43,3% и самый низкий процент был выявлен для β -ГХЦГ у 11–36,67% лиц. Обнаружение ДДЭ во всех группах, возможно, связано с устойчивостью ДДЭ во внешней среде, а также с возможной трансформацией ДДТ в организме животных в менее токсичный продукт его метаболизма – ДДЭ, поскольку в I группе женщин ХОП могли поступать в ГМ через продукты питания животного происхождения.

Суммарно, из 37 проб с выявленными ХОП в 34 случаях был обнаружен ДДЭ, что составило 91,89%, в 18 случаях – α -ГХЦГ (48,64%), в 13 случаях – γ -ГХЦГ (35,1%), в 11 – β -ГХЦГ (29,73%).

Таким образом, в ГМ женщин всех групп был выявлен ДДЭ, что составляет 91,89% от общего числа проб с выявленными ХОП и 31,48%, от общего числа обследованных лиц, т.е. ДДЭ оказался самым распространенным соединением. При этом, если в условно экологически чистой зоне в пробах ГМ наблюдался только ДДЭ, то среди проживающих в местах, загрязненных ХОП, в ГМ женщин кроме ДДЭ были обнаружены также α -ГХЦГ, γ -ГХЦГ и β -ГХЦГ. В этом случае ДДЭ также был наиболее распространенным среди проанализированных веществ (90,0%), а самый низкий процент имел β -ГХЦГ 29,73%.

Кроме того, в пробах ГМ III и IV группы, т.е. у женщин, проживающих в местах, загрязненных ХОП, одновременно были найдены по 3 вида ХОП. Данные по количеству выявленных ХОП из одной пробы грудного молока приведены в таблице 3.

Таблица 3. Количество ХОП, выявленных в одной пробе грудного молока по группам

Группы	Число положительных проб	Количество выявленных ХОП						Всего положительных анализов
		1 вид		2 вида		3 вида		
		Количество	В*, %	Количество	В, %	Количество	В, %	
I	3	3	100,0	-		-		3
II	4	4	100,0	-		-		4
III	6	0	0	3	50,0	3	50,0	15
IV	24	3	12,5	12	50,0	9	37,5	54
Всего	37	10	27,0	15	40,5	12	32,4	76

Примечание: Для одной пробы грудного молока выполняли несколько анализов 2–3 методами; *В – содержание в пробе, %

Если в I и II группах из пробы ГМ было выделено по 1-му виду ХОП, то в III и IV группах, т.е. вблизи бывших агроаэропортов и складов – по 3 вида, найденных в 50,0% и 37,5% проб, соответственно, или в одной пробе ГМ было выявлено 2,5 и 2,25 вида ХОП. По-видимому, это связано с тем, что загрязненная почва в местах бывших агроаэропортов и складов может быть опасна для здоровья населения и, следовательно, должна подлежать ремедиации. В развитии патологии заболеваний, кроме вида ХОП, немаловажную роль играет его концентрация. Поэтому были анализированы концентрации различных видов ХОП, выявленных в ГМ, по отдельности и их суммарное содержание. Сравнительные данные по видам и концентрации ХОП, выявленных в ГМ женщин всех групп, приведены в таблице 4.

Из таблицы видно, что самая высокая суммарная концентрация ХОП в ГМ ($0,29 \pm 0,02$ мг/л) выявлена у женщин, проживающих вблизи бывших очагов чумы и употреблявших продукты питания животного происхождения (предпоследний этап в пищевой цепи человека), но этот показатель из-за малого числа случаев (3 случая выявленных ХОП), скорее всего, является недостоверным. На втором месте по общей концентрации ХОП в ГМ оказалась подгруппа женщин, проживающих вблизи разрушенного агроаэропорта и склада, концентрация составляла $0,033329 \pm 0,0082$ мг/л, $P < 0,001$. На третьем месте были женщины, проживающие вблизи бывшего агроаэропорта в с. Ууру-Жар – у них концентрация составила $0,0112 \pm 0,0034$ мг/л, ($P < 0,05$); такая высокая концентрация ХОП, может быть связана с употреблением продуктов питания растительного происхождения: овощи, бахчевые, выращенные на полях бывшего агроаэропорта. Самая низкая концентрация была обнаружена в ГМ женщин, проживающих в горной местности, в Кара-Кульжинском районе, экологически чистой зоне, употреблявших местные продукты питания, включая продукты животного происхождения (хотя у части обследованных лиц, приобретающей продукты питания с центрального базара, все же была выявлена концентрация ХОП в ГМ, равная 0,006мг/л).

Таблица 4. Вид и суммарная концентрация содержания обнаруженных видов ХОП в грудном молоке женщин, проживающих в различных зонах в зависимости от источника ХОП

Группа/подгруппа	Название местности, зоны	Число ХОП	Обнаруженные виды ХОП, мг/л					
			α -ГХЦГ	γ -ГХЦГ	β -ГХЦГ	ДДЭ	Сумма	P <
I	Алайский район, горная местность, условно экологически чистая зона	3	-	-	-	$0,19 \pm 0,004$	$0,19 \pm 0,004$	0,1
а	из них вблизи бывших очагов чумы	2				$0,29 \pm 0,02$	$0,29 \pm 0,02$	0,12
б	вдали от бывших очагов чумы	1				$0,0007 \pm 0,00$	$0,0007 \pm 0,00$	
II	Кара-Кульжинский район, горная местность, экологически чистая зона	4	-	-	-	$0,006 \pm 0,0012$	$0,006 \pm 0,00$	0,2
а	Лица, употреблявшие только местные продукты питания	1				$0,0003 \pm 0,00$	$0,0003 \pm 0,00$	0,1
б	Покупающие продукты питания с центрального базара	3				$0,00733 \pm 0,0012$	$0,00733 \pm 0,0012$	0,5
III	с/у Бургонду, хлопкосеющая зона	6	6 случ. $0,0039 \pm 0,0005$	4 случ. $0,0035 \pm 0,0004$	2 случ. $0,0011 \pm 0,0002$	3 случ. $0,0057 \pm 0,0007$	$0,0096 \pm 0,00064$	0,05
а	из них проживающие в с. Ууру-Жар вблизи бывшего агроаэропорта	3	3 случ. $0,0048 \pm 0,00205$	4 случ. $0,00445 \pm 0,00056$	2 случ. $0,0022 \pm 0,0004$	$0,0083 \pm 0,002$	$0,0112 \pm 0,0034$	0,5
б	из других сел, расположенных вдали от бывшего агроаэропорта	3	3 случ. $0,003 \pm 0,00023$	$0,00245 \pm 0,0004$	$0,0012 \pm 0,0005$	$0,00445 \pm 0,0008$	$0,0008 \pm 0,0002$	0,5
IV	с/у Сакалды, хлопкосеющая зона (агроаэропорт и склад, функционировавшие до 1989 г.)	24	12 случ. $0,0021 \pm 0,0002$	9 случ. $0,0097 \pm 0,0002$	9 случ. $0,0051 \pm 0,0002$	24 случ. $0,0244 \pm 0,007$	$0,033329 \pm 0,0082$	0,001
а	из них проживающих в с/у Сакалды вблизи бывшего агроаэропорта	15	6 случ. $0,0025 \pm 0,0007$	6 случ. $0,01033333 \pm 0,0003$	6 случ. $0,00568333 \pm 0,00021$	15 случ. $0,033413 \pm 0,0054$	$0,044877 \pm 0,012$	0,05
б	проживающих в с. Аримжан, на расстоянии 5 км от бывшего агроаэропорта	9	6 случ. $0,0017 \pm 0,0003$	3 случ. $0,0086 \pm 0,0011$	3 случ. $0,00393333 \pm 0,0012$	9 случ. $0,0116 \pm 0,0056$	$0,0166667 \pm 0,0064$	0,05
	Всего	37						

ОБСУЖДЕНИЕ

Мы провели сравнение полученных результатов с данными, опубликованными в литературе по содержанию ХОП в ГМ кормящих матерей.

В работе белорусских авторов [8] определялись уровни содержания хлорорганических пестицидов в грудном молоке у 90 родильниц г. Минска в период с 1999 по 2002 годы. Найденная концентрация ХОП составила для ГХЦГ 0,006 мг/л, ДДТ и его метаболитов – 0,016 мг/л, что близко к полученным нами данным для жительниц экологически чистых зон. Однако, если сравнить эти данные с нашими результатами для лиц, проживающих в местах бывшего применения пестицидов (вблизи бывших очагов чумы, мест бывших складов ХОП и агроаэроплощадок), получается, что найденные нами максимальные концентрации значительно превышают данные работы [8] (для ГХЦГ –превышение в 1,7 раз, для ДДТ и метаболитов – приблизительно в 18 раз). В работе [8] также показано, что снизить уровень ДДТ и его метаболитов в ГМ помогает коррекция рационов питания беременных и кормящих женщин биологически активными добавками.

Исследования, проведенные в работе [9], описывают результаты анализов проб ГМ, собранных в 2002-2003 гг. на сроке 2-6 недель после родов у 238 первородящих женщин, живущих в Гонконге и Южном Китае. Авторы выявили следующие средние уровни ХОП: α -ГХЦГ 0,6, β -ГХЦГ 940, γ -ГХЦГ 1,8 нг/г жира, при этом даже максимальная концентрация ГХЦГ на несколько порядков ниже соответствующего результата наших исследований.

Проведенные в 2012 [10] и 2016 [11] гг. исследования в Казахстане выявили хлорорганические пестициды в пробах грудного молока до 0,0007 мг/л, что значительно ниже всех обнаруженных нами концентраций ХОП.

Авторы работы [12] провели анализ ГМ на содержание ХОП в 2002-2003 гг. в Гонконге и обнаружили, что средний уровень ДДТ в ГМ составлял 1,50 мг/кг жира. В работе [13] выполнен анализ проб ГМ 25 матерей в Таиланде в декабре 1998 г. и показано, что среднее содержание остатков ДДТ составило 14,96 мг/кг молочного жира. Эти данные близки к полученным нами показателям для жительниц экологически чистых зон, но на несколько порядков ниже обнаруженных нами концентраций ДДЭ в неблагополучных местах проживания женщин.

В работе [14] анализировали пробы ГМ 84 кормящих матерей, проживающих в сельских районах Фландрии (Бельгия) в 2009-2010 гг.. Обнаруженная концентрация ДДТ составила 0,03 нг/кг молочного жира, т.е. найденная нами концентрация ХОП, по сравнению с их данными, была выше даже в случае проживания женщин вдали от мест бывшего применения пестицидов.

Тадевосян [15] исследовал содержание ХОП в грудном молоке женщин Армении в течение 2006-2008 гг. ХОП были обнаружены на более низком уровне, чем в наших исследованиях: γ -ГХЦГ – 0,76; 0,65 и 2,96 мкг/л, ДДЭ – 5,3; 2,11 и 2,75 мкг/л, соответственно. Таким образом, по сравнению с нашими данными, концентрация ХОП в ГМ женщин Армении была на 1-2 порядка ниже.

Авторы исследования [16] определили содержание ХОП в грудном молоке женщин штата Массачусетс, США в 2004 г. Средние значения найденных концентраций ДДТ и ГХЦГ составили 64,5 и 18,9 нг/г жира, соответственно, что также ниже всех полученных нами данных.

По данным работы [17], среднее содержание ХОП в 104 пробах ГМ женщин провинций Ван и Маниса (Турция) в 1995-1996 гг. составило для α -ГХЦГ, β -ГХЦГ, γ -ГХЦГ, ДДЭ и ДДТ 0,060, 0,380, 0,017, 2,013 и 0,100 мг/кг жира, соответственно, что на несколько порядков ниже обнаруженных в нашей работе максимальных концентраций ГХЦГ и ДДЭ.

Согласно исследованиям, проведенным в [18], концентрации ДДТ, ДДЭ и β -ГХЦГ в грудном молоке женщин Гонконга и Гуанчжоу (Китай) были следующими: п,п'-ДДТ (Гонконг: 0,39; Гуанчжоу: 0,70), п,п'-ДДЭ (2,48; 2,85) и β -ГХЦГ (0,95; 1,11) мкг/г, также ниже наших данных на несколько порядков.

В работе [19] анализировали содержание ХОП в 206 пробах ГМ, собранных у 87 городских жительниц 4-х городов Южной Кореи в 2011 г. Обнаруженное общее содержание ХОП варьировало от значений ниже предела количественного определения до 559 нг/г жира, средний уровень составил 144 нг/г жира. Авторы отмечают, что найденный ими уровень ХОП в ГМ был относительно ниже, чем соответствующие данные известных исследований среди населения Европы, Африки и Азии. Отметим, что их уровень также ниже уровня, полученного в нашем исследовании, причем на несколько порядков.

Обнаруженные нами в пробах ГМ максимальные уровни ГХЦГ и ДДЭ превышали также опубликованные в литературе уровни этих соединений в ГМ жительниц России [20, 21].

При обсуждении полученных результатов следует учитывать, что, как показала предварительная оценка загрязнения почвы [2], несмотря на более чем 30-ти летнюю давность использования хлорорганических пестицидов в Кыргызской республике, они, возможно, остаются в почве на месте их бывшего использования. Это косвенно подтверждают анализы ГМ, проведенные в этой работе. По нашему мнению, наиболее вероятными источниками загрязнения хлорорганическими пестицидами ГМ обследованных женщин, проживающих в указанных селах южного Кыргызстана, можно считать территории бывших очагов чумы и места бывших агроаэроплощадок и складов ядохимикатов. Об этом говорит тот факт, что самая высокая концентрация ХОП в пробах ГМ была выявлена у женщин, проживающих в горной местности вблизи бывших очагов чумы, расположенной выше 3500 м высоты над уровнем моря, где в 1980-е годы были проведены мероприятия дустации с использованием ДДТ норка сурков как средства борьбы против блох-переносчиков чумы. По всей вероятности, даже спустя 36 лет после применения ХОП, эти стойкие органические загрязнители сохранились в окружающей среде и поступили различными путями в ГМ женщин, их обнаруженная максимальная концентрация составила 0,29 мг/л.

Пути поступления ХОП в организм могут быть различными, но основное воздействие происходит через продукты питания. Следует отметить, что на исследованных территориях ХОП в организм женщин могли поступать через

продукты питания животного происхождения, например, с коровьим молоком [22] или с мясом [23] животных, пасущихся вблизи бывших очагов чумы. Хотя в этих местах в 1982 г. был применен в большом количестве ДДТ, но в пробах ГМ был выявлен ДДЭ, возможно, такая картина связана с употреблением местным населением продуктов питания животного происхождения, т.к. по данным А.И. Штенберга [24], в животном организме доказано превращение ДДТ в менее токсичный ДДЭ, продукт метаболизма ДДТ. Другая причина ДДЭ может быть связана с его устойчивостью во внешней среде. Более детального исследования требует изучение процесса разложения ДДТ с учетом высоты над уровнем моря, т.к. возможно, превращение ДДТ в ДДЭ обусловлено кислородной недостаточностью в условиях высокогорья. Другим немаловажным аспектом является то, что в местах бывшего расположения агроаэроплощадок и складов ядохимикатов в пробах ГМ обследованных лиц было обнаружено высокое содержание ХОП, причем одновременно было найдено несколько видов ХОП, что является прямой угрозой для здоровья населения. В этих районах почва подлежит ремедиации биологическими способами, адаптированными к этой местности. В перспективе необходимо комплексное исследование почвы, воды, растительности, животной продукции и людей, проживающих в этих зонах, для разработки комплексных мер защиты окружающей среды и биосреды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследования выявили хлорсодержащие стойкие органические загрязнители в ГМ кормящих матерей, проживающих в сельской местности на юге Кыргызстана. В ГМ 37 из 108 обследованных женщин обнаружено присутствие ХОП, среди которых идентифицированы дихлородифенилэтилен (ДДЭ) и три изомера гексахлорциклогексана – α -ГХЦГ, β -ГХЦГ и γ -ГХЦГ. Высказаны предположения о возможных путях поступления ХОП в организм женщин и возможных источниках загрязнения, связанных с последствиями использования несколько десятилетий назад на территории юга Кыргызстана хлорорганических пестицидов. Полученные результаты являются косвенным подтверждением того, что ХОП остаются в окружающей среде и продолжают негативно влиять на окружающую среду и здоровье населения.

Сравнение полученных данных с результатами аналогичных исследований, опубликованных в литературе, показало, что если найденные нами уровни содержания ХОП у женщин, проживающих вдали от мест бывшего применения ХОП, в большинстве случаев близки к аналогичным уровням, обнаруженным в других исследованиях, то у женщин, проживающих вблизи мест бывшего применения пестицидов, выявленный уровень содержания ХОП в ГМ, как правило, выше соответствующих опубликованных показателей, причем во многих случаях он превышен на несколько порядков, хотя исследования некоторых авторов были проведены ранее, т.е. 10–15 лет назад.

Полученные результаты подчеркивают необходимость постоянного мониторинга загрязнения с непосредственным анализом, как сред (почва, вода)

в исследуемых районах, так и используемых продуктов питания, и сопоставление состава загрязнителей сред и кормов с таковым в молоке.

Тем не менее, исходя из результатов проведенного исследования, можно дать следующие предварительные рекомендации для населения, проживающего в исследованной местности:

- на местах бывших агроаэропортов и разрушенных складов ядохимикатов запретить фермерам выращивание фруктов, овощей, зернобобовых, бахчевых, кормовых культур, а также и выпас животных на расстоянии вблизи 4–5 км от этих объектов;
- государственной охране окружающей среды рекомендуется провести ремедиацию почвы путем зимне-весенних промываний почвы, посадки деревьев, используемых затем местными жителями только в качестве строительного материала;
- население, проживающее вблизи мест бывших агроаэропортов и складов ядохимикатов, отнести к группе риска и у женщин провести обследования ГМ на содержание ХОП, в случае их обнаружения произвести соответствующие профилактические мероприятия;
- в научном аспекте следует изучить действия в организме человека ХОП, поступающих через желудочно-кишечный тракт, с учетом характера питания и образа жизни населения, провести поиск средств на основе местных сырьевых ресурсов для выведения ХОП из желудочно-кишечного тракта.

Список литературы:

1. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях. http://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/pdf/pollutants.pdf (дата обращения: 30.10.2019).
2. *Toichuev R.M., Zhilova L.V., Makambaeva G.B. et al.* Assessment and review of organochlorine pesticide pollution in Kyrgyzstan // *Environmental Science and Pollution Research*. 2017. V. 25. No. 32. P. 31836. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0001-7>.
3. Национальный план выполнения Кыргызской Республикой Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях, утвержденный распоряжением Правительства КР от 3 июля 2006 года за No371-р.
4. *Paizildaev T.* Contamination of breast milk with organochlorine pesticides in the Osh Province of the Kyrgyz Republic // *Proceedings of 29th Annual Sci. Conf. International Society of Environmental Epidemiology (ISEE 2017)*. Sydney, Australia, 2017.
5. *Toichuev R.M., Zhilova L.V., Payzildaev T.R. et al.* Organochlorine pesticides in placenta in Kyrgyzstan and the effect on pregnancy, childbirth, and newborn health // *Environmental Science and Pollution Research*. 2018. V. 25. No. 32. P. 31885. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0962-6>.
6. Бактериологический контроль грудного молока. Метод. рек. ЦНИИЭ МЗ, МНИИЭиМ, ЦОЛИУВ, НИИ педиатрии и детской хирургии. М., 1984. 34 с.
7. Методические указания по избирательному газохроматографическому определению хлорорганических пестицидов в биологических средах (моче, крови, жировой ткани) и в грудном женском молоке. МУ № 3151-84. М., 1990.

8. *Малевич Ю.К., Симонова Е.В.* Хлорорганические пестициды и их влияние на качественный состав грудного молока родильниц // Белорусский медицинский журнал. 2003. № 3. С. 86.
9. *Hedley A.J., Hui L.L., Kypke K. et al.* Residues of persistent organic pollutants (POPs) in human milk in Hong Kong // *Chemosphere*. 2010. V. 79. No. 3. P. 259. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.01.047.
10. *Каракушикова А.С., Тогузбаева К.К., Мырзахметова Ш.К. и др.* Оценка влияния экологического фактора на состояние здоровья сельского населения // Вестник КазНМУ. 2014. № 3(3). С. 23.
11. *Тогузбаева К.К., Ниязбекова Л.С., Сейдуанова Л.Б. и др.* Влияние экологического фактора на состояние здоровья сельского населения // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 4-2. С. 507.
12. *Hui L.L., Hedley A.J., Kypke K. et al.* DDT levels in human milk in Hong Kong, 2001-02 // *Chemosphere*. 2008. V. 73. No. 1. P. 50. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.05.045.
13. *Stuetz W., Prapamontol T., Erhardt J.G., Classen H.G.* Organochlorine pesticide residues in human milk of a Hmong hill tribe living in Northern Thailand // *Sci. Total Environ*. 2001. V. 273 (1-3). P. 53. DOI: 10.1016/S0048-9697(00)00842-1.
14. *Croes K., Colles A., Koppen G. et al.* Persistent organic pollutants (POPs) in human milk: a biomonitoring study in rural areas of Flanders (Belgium) // *Chemosphere*. 2012. V. 89. No. 8. P. 988. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.06.058.
15. *Тадевосян Н.С.* Мониторинг отдельных хлорорганических пестицидов в организме сельских жительниц Армении и показатели физического развития новорожденных и детей первого года жизни // Вестник КГМА И.К. Ахунбаева. 2016. № 5. P. 159.
16. *Johnson-Restrepo B., Addink R., Wong C. et al.* Polybrominated diphenyl ethers and organochlorine pesticides in human breast milk from Massachusetts, USA // *J. Environ. Monit*. 2007. V. 9. No. 11. P. 1205. DOI: 10.1039/B711409P.
17. *Cok A., Bilgili M., Ozdemir H. et al.* Organochlorine Pesticide Residues in Human Breast Milk from Agricultural Regions of Turkey, 1995-1996 // *Bull. Environ. Contam. Toxicol*. 1997. V. 59. P. 577. DOI: 10.1007/s001289900518.
18. *Wong C.K.C., Leung K.M., Poon B.H.T. et al.* Organochlorine Hydrocarbons in Human Breast Milk Collected in Hong Kong and Guangzhou // *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 2002. V/ 43. No. 3. P. 0364. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00244-002-1210-7>.
19. *Lee S., Kim S., Lee H.K. et al.* Contamination of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in breast milk in Korea: Time-course variation, influencing factors, and exposure assessment // *Chemosphere*. 2013. V. 93. P. 1578. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.08.011>.
20. *Мамонтова Е.А., Тарасова Е.Н., Кузьмин М.И. и др.* Содержание стойких органических загрязнителей в грудном молоке жительниц Иркутской области // Гигиена и санитария. 2010. № 1. С. 35.
21. *Sergeyev O., Shelepchikov A., Denisova T. et al.* POPs in human milk in Chapaevsk, Russia, five years following cessation of chemical manufacturing and decade of remediation program, pilot study // *Organohalogen Compounds*. 2008. V. 70. P. 1946.
22. *Madykova J.A.* Contamination of cow's milk with organochlorine pesticides in the Osh Province, Kyrgyzstan // *Proceedings of 29th Annual Sci. Conf. International Society of Environmental Epidemiology (ISEE 2017)*. Sydney, Australia, 2017.
23. *Toichuev R.M.* Adverse effects of pesticide deposit sites Ak-Chabyr and Tash-Baka located in Bazar-Korgon and Suzak districts of Zhalal-Abad region (Kyrgyz Republic) on the population health and biota // *Proceedings of the 11th HCH and Pesticides International forum*, 7-9 September 2011, Azerbaijan.
24. *Штенберг А.И.* Остаточное содержание пестицидов в продуктах питания. М.: Медицина, 1973. 181с.

References:

1. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants.
http://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/pdf/pollutants.pdf (accessed: 30.10.2019).
2. *Toichuev R.M., Zhilova L.V., Makambaeva G.B. et al.* Assessment and review of organochlorine pesticide pollution in Kyrgyzstan // *Environmental Science and Pollution Research*. 2017. V. 25. No. 32. P. 31836. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0001-7>.
3. National Plan on Implementation of Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants by the Kyrgyz Republic. Approved government resolution No. 371-r of the Kyrgyz Republic. Bishkek 3rd July, 2006 [in Russian].
4. *Paizildaev T.* Contamination of breast milk with organochlorine pesticides in the Osh Province of the Kyrgyz Republic // *Proceedings of 29th Annual Sci. Conf. International Society of Environmental Epidemiology (ISEE 2017)*. Sydney, Australia, 2017.
5. *Toichuev R.M., Zhilova L.V., Payzildaev T.R. et al.* Organochlorine pesticides in placenta in Kyrgyzstan and the effect on pregnancy, childbirth, and newborn health // *Environmental Science and Pollution Research*. 2018. V. 25. No. 32. P. 31885. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0962-6>.
6. Bacteriological control of breast milk. Methodological Recommendations. M., 1984. 34 p. [in Russian].
7. Guidelines for selective gas chromatographic determination of organochlorine pesticides in biological media (urine, blood, adipose tissue) and in breast milk. Procedural details No. 3151-84. M., 1990 [in Russian].
8. *Malevich Yu.K., Simonova E.V.* // *Belorusskii meditsynskii zhurnal* [Belorussian medical journal]. 2003. No. 3. P. 86 [in Russian].
9. *Hedley A.J., Hui L.L., Kypke K. et al.* Residues of persistent organic pollutants (POPs) in human milk in Hong Kong // *Chemosphere*. 2010. V. 79. No. 3. P. 259. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2010.01.047](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.01.047).
10. *Karakushikova A.S., Toguzbaeva K.K., Myrzakhetova Sh.K. et al.* // *Vestnik Kaz. NMU* [Bulletin Kaz. Nat. Med. Univ.]. 2014. No. 3(3). P. 23 [in Russian].
11. *Toguzbaeva K.K., Niyazbekova L.S., Seiduanova L.B. et al.* // *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy* [Int. J. Appl. Fundam. Research]. 2016. No. 4-2. P. 507 [in Russian].
12. *Hui L.L., Hedley A.J., Kypke K. et al.* DDT levels in human milk in Hong Kong, 2001-02 // *Chemosphere*. 2008. V. 73. No. 1. P. 50. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2008.05.045](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.05.045).
13. *Stuetz W., Prapamontol T., Erhardt J.G., Classen H.G.* Organochlorine pesticide residues in human milk of a Hmong hill tribe living in Northern Thailand // *Sci. Total Environ*. 2001. V. 273 (1-3). P. 53. DOI: [10.1016/S0048-9697\(00\)00842-1](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00842-1).
14. *Croes K., Colles A., Koppen G. et al.* Persistent organic pollutants (POPs) in human milk: a biomonitoring study in rural areas of Flanders (Belgium) // *Chemosphere*. 2012. V. 89. No. 8. P. 988. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2012.06.058](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.06.058).
15. *Tadevosyan N.S.* // *Vestnik KGMA im. Akhunbaev* [Bulletin of AkhunbaevKyrgyz State Medical Academy]. 2016. No. 5. P. 159 [in Russian].
16. *Johnson-Restrepo B., Addink R., Wong C. et al.* Polybrominated diphenyl ethers and organochlorine pesticides in human breast milk from Massachusetts, USA // *J. Environ. Monit*. 2007. V. 9. No. 11. P. 1205. DOI: [10.1039/B711409P](https://doi.org/10.1039/B711409P).
17. *Cok A., Bilgili M., Ozdemir H. et al.* Organochlorine Pesticide Residues in Human Breast Milk from Agricultural Regions of Turkey, 1995-1996 // *Bull. Environ. Contam. Toxicol*. 1997. V. 59. P. 577. DOI: [10.1007/s001289900518](https://doi.org/10.1007/s001289900518).
18. *Wong C.K.C., Leung K.M., Poon B.H.T. et al.* Organochlorine Hydrocarbons in Human Breast Milk Collected in Hong Kong and Guangzhou // *Archives of Environmental Contamination*

and Toxicology. 2002. V/ 43. No. 3. P. 0364. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00244-002-1210-7>.

19. *Lee S., Kim S., Lee H.K. et al.* Contamination of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in breast milk in Korea: Time-course variation, influencing factors, and exposure assessment // *Chemosphere*. 2013. V. 93. P. 1578. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.08.011>.
20. *Mamontova E.A., Tarasova E.N., Kuz'min M.I. et al.* // *Gigiena i sanitariya* [Hygiene and sanitation]. 2010. No. 1. P. 35 [in Russian].
21. *Sergeyev O., Shelepchikov A., Denisova T. et al.* POPs in human milk in Chapaevsk, Russia, five years following cessation of chemical manufacturing and decade of remediation program, pilot study // *Organohalogen Compounds*. 2008. V. 70. P. 1946.
22. *Madykova J.A.* Contamination of cow's milk with organochlorine pesticides in the Osh Province, Kyrgyzstan // *Proceedings of 29th Annual Sci. Conf. International Society of Environmental Epidemiology (ISEE 2017)*. Sydney, Australia, 2017.
23. *Toichuev R.M.* Adverse effects of pesticide deposit sites Ak-Chabyr and Tash-Baka located in Bazar-Korgon and Suzak districts of Zhalal-Abad region (Kyrgyz Republic) on the population health an biota // *Proceedings of the 11thHCH and Pesticides International forum*, 7-9 September 2011, Azerbaijan.
24. *Shtenberg A.I.* Residual content of pesticides in food products. M.: Meditsyna, 1973. 181 p. [in Russian].

Моделирование процесса пылеобразования при проведении работ по ликвидации накопленного экологического ущерба

А. В. Кошелев, Ю. А. Елеев, В. Ф. Головков, В. В. Афанасьев*

Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии», Москва, Россия,
*e-mail: dir@gosniiokht.ru

Поступила в редакцию 14.10.2019 г.

Аннотация – Исследована способность к пылеобразованию различных материалов в условиях, имитирующих проведение работ на объектах накопленного экологического ущерба, в частности, утилизации зданий и сооружений, в которых осуществлялась производственная деятельность, а также реабилитации прилегающих территорий. В связи с тем, что пыль реабилитируемых техногенных объектов может содержать остаточные количества стойких загрязнителей, она представляет реальную опасность для человека, так как даже при их содержании на уровне ПДК могут проявляться так называемые эффекты сверхмалых доз. Изучено распределение образующейся пыли по дисперсности, в том числе с учетом частиц размером менее 5 мкм, которые наиболее активно улавливаются человеком при дыхании и способны проникать в альвеолы легких. Установлено, что для большинства исследованных строительных материалов и видов грунта доля образования пыли с фракцией частиц размером менее 5 мкм достаточно высока, по способности к образованию этой фракции пыли строительные материалы располагаются в следующем ряду: влажный песок > сухой песок > суглинок > сухой кирпич > бетон > асфальт.

Ключевые слова: источники пылеобразования, накопленный экологический ущерб, экологическая реабилитация, пылеподавление.

Modeling of Dust Formation During Elimination of Accumulated Environmental Damage

A. V. Koshelev, Yu. A. Yeleyev, V. F. Golovkov, and V.V. Afanas'ev*

Federal State Unitary Enterprise "State Research Institute of Organic Chemistry and Technology",
Moscow, Russia,*e-mail: dir@gosniiokht.ru

Received October 14, 2019

Abstract – The ability of dust formation for a variety of materials has been investigated in conditions simulating operational procedures at the objects of accumulated environmental damage, in particular, during disposal of buildings and installations used previously for manufacturing activities as well as in the process of rehabilitation of the surrounding areas. Taking into consideration the fact that the dust formed at the rehabilitated industrial facilities may contain residual amounts of persistent pollutants, this dust can pose a real threat for human health given the fact that even at such pollutants presence at MPC level they can exhibit a so-called 'ultra-low dose' effect. We have studied the distribution of generated dust as a function of degree of dispersion, including the particle size smaller than 5 microns which are the most actively caught by human lungs when breathing and which are able to penetrate into the air vesicles. The most kinds of the examined construction materials and types of soil are found to have a high enough level of dust fraction with the particle size smaller than 5 microns. The materials can be placed in the following order basing on their ability to form this fraction of dust: wet sand > dry sand > clay > dry brick > concrete > asphalt.

Keywords: sources of dust, accumulated environmental damage, environmental remediation, dust suppression.

ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с «Основами государственной политики в области экологического развития Российской Федерации на период до 2030 года» и Федеральной целевой программой «Ликвидация накопленного экологического ущерба» на 2014–2025 годы, задачи по экологической реабилитации крупнейших техногенных объектов страны определены в качестве первоочередных.

Для их выполнения потребуется разработка технологических решений по утилизации зданий и сооружений, в которых осуществлялась производственная деятельность, а также реабилитации прилегающих территорий. Однако любые работы по переоборудованию или разделке зданий, выемке грунта, транспортировке строительных отходов и грунта непременно связаны с пылеобразованием. Учитывая, что пыль реабилитируемых техногенных объектов может содержать остаточные количества стойких загрязнителей (СЗ), проблема пылеподавления является вдвойне актуальной [1]. При этом количество содержащегося в пыли СЗ особого значения иметь не будет, так как при длительном воздействии пыли, даже содержащей СЗ на уровне ПДК, могут проявляться так называемые эффекты сверхмалых доз [2, 3].

Очевидно, что при разработке перечня необходимых мероприятий в первую очередь необходимо учитывать источники пыли и количество пыли, образующейся при проведении тех или иных операций.

Если источники пыли обусловлены особенностями объекта и видом планируемых работ, и их определение, как правило, трудности не представляет, то факторы, влияющие на процесс образования и ее количество – величина со многими неизвестными.

Известны исследования по анализу источников пылеобразования для фаянсового производства, которые обобщены в работе [4]. По данным авторов этой работы, в узлах перегрузки шамота запыленность пылегазового потока составляет $4,7 \text{ г/м}^3$. При обработке пресс-порошка уровень запыленности пылегазового потока у вращающихся печей составляет $7,5\text{--}15,9 \text{ г/м}^3$, у ленточных транспортеров – $1,9\text{--}4,5 \text{ г/м}^3$, у элеватора – $8,5\text{--}26,2 \text{ г/м}^3$.

Приведенные выше примеры дают представление об уровне запыленности, которая может сопровождать работы, например, по вскрытию штукатурки или разрушению кирпичной кладки зданий.

Даже если ориентироваться на минимальное значение запыленности воздуха при возможных видах работы, например, – $1,9 \text{ г/м}^3$ при транспортировке строительных отходов на ленточном транспортере, – это значение достаточно велико, чтобы признать необходимость предусматривать специальные меры пылеподавления, особенно с учетом возможного содержания на пыли следов СЗ. Поэтому защита от пыли становится определяющим мероприятием в системе безопасности проведения работ по восстановлению техногенных территорий, а также, впоследствии, при работе с образующимися отходами.

Вместе с тем процессы пылеобразования и характеристика образующейся пыли при проведении этих работ во многом будут определять эффективность

принимаемых мероприятий по защите от ее воздействия на работающий персонал. Однако ранее таких исследований для перечисленных выше видов работ не проводилось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

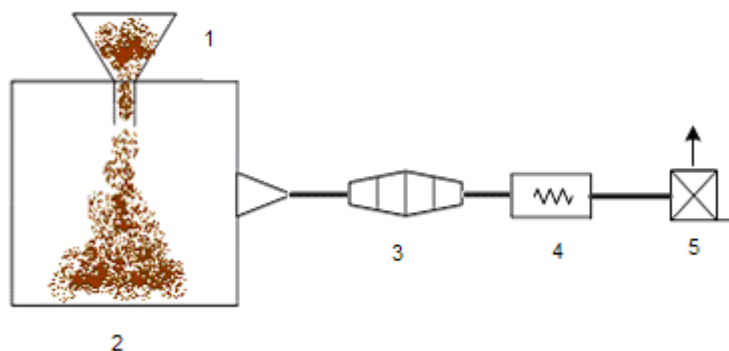
Нами была исследована способность к пылеобразованию различных материалов в условиях, имитирующих проведение работ, связанных с их перемещением. Также было изучено распределение образующейся пыли по дисперсности, так как частицы размером менее 5 мкм наиболее активно улавливаются человеком при дыхании и способны проникать в альвеолы легких [5–8]. В случае присутствия на этих частицах сорбированных СЗ, такая пыль будет представлять наибольшую опасность. Поэтому ее содержание в общем объеме образующейся пыли представляет особый интерес.

В качестве объектов исследования были взяты грунты (песок, суглинок), кирпич, бетон и асфальт как наиболее типичные материалы при проведении работ по ликвидации накопленного экологического ущерба. Характеристика исследованных образцов приведена в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика образцов, исследованных на способность к пылеобразованию

№ образца	Наименование образца	Характеристика образца	Масса образца, кг
1	Песок	Частицы размером от 0,2 до 1,5 мм Влажность 0,8%	1,023
2	Песок увлажненный	Частицы размером от 0,2 до 1,5 мм Влажность 8,8%	1,008
3	Суглинок	Частицы размером от 1,0 до 10 мм Влажность 13,6%	0,985
4	Строительный кирпич	Куски размером 20–50 мм Влажность 0,2%	1,015
5	Строительный кирпич увлажненный	Куски размером 20–50 мм Влажность 10,1%	1,005
6	Строительный бетон	Куски размером 20–50 мм Влажность 4,6%	1,009
7	Асфальт	Куски размером 20–50 мм Влажность 0,3%	1,010

Для количественного определения пылеобразования, а также распределения частиц по размерам (фракциям) была сконструирована специальная установка, схема которой приведена на рисунке.



1. Дозирующая воронка с образцом грунта.
2. Камера объемом 500 л.
3. Импактор для разделения частиц по размерам.
4. Фильтр Петрянова для улавливания мелкой фракции частиц.
5. Аспиратор для отбора проб воздуха, содержащего частицы.

Рис. 1. Принципиальная схема установки для количественного определения пылеобразования и распределения частиц по размерам.

Методика определения пылеобразования заключалась в следующем. Образец предварительно подготовленного исследуемого образца (см. таблицу 1) загружался в дозирующую воронку и в течение 1 мин ссыпался в камеру. Отбор пробы воздуха осуществлялся аспиратором (5) на импактор Андерсена (3) и фильтр Петрянова (4) в зависимости от типа материала через 1, 10, 15, 25, 30 и 40 мин. Скорость аспирации составляла 10 л/мин.

Распределение частиц по размерам определялось с помощью каскадного импактора Андерсена, разделяющего частицы по размерам на фильтрах (ф1-ф4) и на фильтре Петрянова. На первом фильтре (ф1) улавливались частицы размером более 10 мкм, на втором (ф2) – от 5 до 10 мкм, на третьем (ф3) – от 2 до 5 мкм, на четвертом (ф4) – от 0,8 до 2 мкм. Частицы размером менее 0,8 мкм улавливались на фильтре Петрянова. Количество материала с определенным размером частиц на каждом фильтре определялось весовым методом на аналитических весах марки «Sartorius BP 301S» с пределом измерения 0,1 мг.

Перед каждым экспериментом определялась влажность исходного материала методом сушки при 100-105°C в термостате до постоянного веса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты, полученные при определении количества образующейся пыли для исследуемых материалов приведены в таблице 2.

Как следует из данных, приведенных в таблице 2, исследованные виды грунта и строительных материалов по способности к пылеобразованию в первую минуту эксперимента можно расположить в следующем ряду: сухой кирпич > суглинок > сухой песок = бетон > асфальт. При увлажнении способность к пылеобразованию как грунта (песок), так и строительного

материала (кирпич), резко снижается. Вместе с тем в условиях эксперимента присутствие пыли в воздухе обнаруживается даже через 30 - 40 мин, что может свидетельствовать о достаточной стабильности пылевого облака.

Таблица 2. Результаты исследования грунта (песок, суглинок) и строительных материалов на предмет пылеобразования

Образец	Количество пыли, образующееся через время от начала эксперимента (мин), в % от массы исходного образца					
	1	10	15	25	30	40
Песок № 1	0,0224				0,0036	
Песок № 2	$1,09 \cdot 10^{-4}$					
Суглинок №3	0,036			0,0015		$2,5 \cdot 10^{-4}$
Кирпич № 4	0,05		0,0033		0,00108	
Кирпич № 5	$4,97 \cdot 10^{-5}$					
Бетон № 6	0,0212	0,00243				
Асфальт № 7	0,0051	$2 \cdot 10^{-4}$				

Результаты распределения частиц пыли по размерам приведены в таблице 3. Из данных таблицы 2 видно, что относительное количество образующейся пыли невелико – не превышает 0,05% от массы образца (для кирпича, образец №4). Однако, учитывая общий объем возможных отходов, образующихся при восстановлении территорий и объектов по уничтожению химического оружия, количество пыли будет достигать значительных величин. Например, при общем объеме отходов 200 000 т количество пыли только при их перемещении, исходя из полученных нами данных, может составить 100 т.

Таким образом, при проведении работ с грунтом и строительными конструкциями можно ожидать образования значительных количеств пыли, способной длительное время находится в воздухе, что, несомненно, требует учета при разработке системы безопасности для проведения работ с загрязненными отходами.

Как следует из данных, приведенных в таблице 3, исследованные виды грунта и строительных материалов по способности к образованию наиболее опасной фракции пыли размером частиц менее 5 мкм располагаются в следующем ряду: влажный песок > сухой песок > суглинок > сухой кирпич > бетон > асфальт.

Увеличение у образца влажного песка доли пыли с фракцией частиц менее 5 мкм можно объяснить их высокой гидрофобностью. Поэтому смачивание приводит к снижению общего количества пыли, но за счет более крупных фракций. На этом фоне доля пыли с фракцией частиц менее 0,5 мкм возрастает.

Таблица 3. Результаты исследования фракционного состава пыли грунта (песок, суглинок) и строительных материалов

Образец	Распределение частиц пыли, масс. %, в диапазонах размеров, мкм					Общее количество пыли менее 5 мкм, масс. %
	> 10	5-10	2-5	0,8-2	< 0,8	
Песок №1	31,2	41,4	22,4	1,7	3,3	27,4
Песок №2	7,7	25,6	43,6	20,5	2,6	66,7
Суглинок №3	55,6	31,0	6,4	4,2	2,8	13,4
Кирпич №4	58,0	31,2	8,8	1,0	1,0	10,8
Кирпич №5	99,0	1,0	-	-	-	
Бетон №6	58,4	35,0	4,6	1,0	1,0	6,6
Асфальт №7	76,0	20,0	2,0	2,0	-	4,0

Следует отметить, несмотря на то, что суммарное количество пыли этой фракции в данном случае крайне мало ($1,09 \cdot 10^{-4}$ масс. % от исходного образца через 1 мин после начала эксперимента, данные таблицы 2), однако при общих больших объемах отходов, как отмечалось ранее, ее количество может быть значительным.

Из остальных материалов наибольшее количество пыли с фракцией частиц менее 5 мкм образует сухой песок (27%), пылевое облако которого более устойчиво по сравнению с другими образцами ($3,6 \cdot 10^{-3}$ масс.% от исходного образца через 30 мин после начала эксперимента, данные таблицы 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для большинства исследованных строительных материалов и видов грунта (исключая асфальт) доля образования пыли с фракцией частиц размером менее 5 мкм достаточно высока.

Учитывая, что влажные образцы, по сравнению с сухими, обладают меньшей способностью к пылеобразованию (в случае песка – в 200 раз, а в случае кирпича – в 1000 раз), необходимо предварительно, до начала работ, смачивать поверхности, строительные материалы и грунт, особенно в летнее и сухое время. Также целесообразно предусматривать душевание водой мест проведения работ, связанных с потенциальным пылеобразованием (выемка загрязненного грунта, его перетаривание, скол штукатурки, дробление железобетонных изделий и т.п.). При этом для уменьшения доли мелких частиц (менее 5 мкм) целесообразно добавлять в воду поверхностно-активные вещества.

Список литературы:

1. Кошелев А.В., Головков В.Ф., Богоявленская Ю.С., Суровцев В.В., Корольков М.В. Комплексная санация техногенного грунта при ликвидации накопленного экологического ущерба. В сборнике научных трудов под ред. Е.И. Тихомировой: Экологические проблемы промышленных городов. Саратов: СГТУ, 2015. Т. 1. С. 178.
2. Голденков В.А., Дикий В.В., Лизунова Г.В. // Российский химический журнал (Журнал Росс. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. XLVI. № 6. С. 39.
3. Лошадкин Н.А., Голденков В.А., Дикий В.В. и др. // Российский химический журнал (Журнал Росс. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. XLVI. № 6. С. 46.
4. Красовицкий Ю.В., Малинов А.В., Дуров В.В. Обеспыливание промышленных газов в фаянсовом производстве. М.: Химия, 1994. 265 с.
5. Conley J., Yang H., Wilson T. et al. // Antimicrob. Agents Chemother. 1997. V. 41. No. 6. P. 1288.
6. D'akov S.I., Bubnov V.P., Lebedeva I.K. et al. // Антибиотики и химиотерапия. 2000. Т. 45. №. 6. С. 17.
7. Hybertson B.M., Left J.A., Beehler C.J., Barry P.C., Repine J.E. // Free Rad. Biol. Med. 1995. V. 18. No. 3. P. 537. DOI: 10.1016/0891-5849(94)00180-r.
8. Moren F. Aerosol Dosage Forms and Formulations. In: Aerosols in Medicine. Principles, Diagnosis and Therapy. Ed. by F. Moren, M.T. Newhouse and M.B. Dolovitch. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1985. P. 261.

References:

1. Koshelev A.V., Golovkov V.F., Bogoyavleskaya Yu.S., Surovtsev V.V., Korol'kov M.V. Comprehensive rehabilitation of technogenic soil with elimination of accumulated environmental damage. In: Ecological problems of industrial cities. Ed. by E.I. Tikhomirova. Saratov: Saratov State Technical University, 2015. V. 1. P. 178 [in Russian].
2. Goldenkov V.A., Dikiy V.V., Lizunova G.V. // Ross. Khim. Zhurnal [Russian Chemical Journal]. 2002. V. XLVI. No. 6. P. 39 [in Russian].
3. Loshadkin N.A., Goldenkov V.A., Dikiy V.V. et al. // Ross. Khim. Zhurnal [Russian Chemical Journal]. 2002. V. XLVI. No. 6. P. 46 [in Russian].
4. Krasovitskiy J.V., Malinov A.V., Durov V.V. Dedusting of industrial gases in the production of faience. M.: Khimiya, 1994. 265 p. [in Russian].
5. Conley J., Yang H., Wilson T. et al. // Antimicrob. Agents Chemother. 1997. V. 41. No. 6. P. 1288.
6. D'akov S.I., Bubnov V.P., Lebedeva I.K. et al. // Antibiot. Khimioter. [Antibiotics and chemotherapy]. 2000. V. 45. No. 6. P. 17.
7. Hybertson B.M., Left J.A., Beehler C.J., Barry P.C., Repine J.E. // Free Rad. Biol. Med. 1995. V. 18. No. 3. P. 537. DOI: 10.1016/0891-5849(94)00180-r.
8. Moren F. Aerosol Dosage Forms and Formulations. In: Aerosols in Medicine. Principles, Diagnosis and Therapy. Ed. by F. Moren, M.T. Newhouse and M.B. Dolovitch. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1985. P. 261.

Бесщелочная окислительная демеркаптанизация углеводородов

*Ю. А. Гаврилов, И. В. Плетнева**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, *e-mail: inna.pletneva1@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.10.2019 г.

Аннотация – В процессах нефтедобычи и переработки всегда остро стоял вопрос удаления или перевода в нетоксичные формы легколетучих сернистых примесей (H_2S , CH_3SH , C_2H_5SH). В настоящее время в связи с истощением запасов малосернистой нефти и значительным ростом потребления ее сернистых и высокосернистых видов эта проблема приобретает все большую актуальность. Возможными вариантами ее решения являются усовершенствование и модернизация существующих подходов и технологий, разработка и реализация новых. Например, интерес может представлять технология неэкстракционной (бесщелочной) демеркаптанизации, в основе которой лежит прямое каталитическое окисление H_2S и RSH до нетоксичных и устойчивых ди- и полисульфидных форм непосредственно в углеводородной среде, исключая стадию их экстракции щелочными растворами, а также утилизации образующихся в больших объемах сернисто-щелочных стоков. Приведены результаты лабораторных испытаний по оценке активности гомогенных катализаторов на основе комплексов меди в реакции окисления H_2S и RSH кислородом воздуха в нефти и темных нефтяных фракциях, а также основные результаты опытно-промышленных испытаний, проведенных по демеркаптанизации газоконденсатного мазута Астраханского газоперерабатывающего завода и нефти месторождения Алибекмола. По сравнению с известными способами предлагаемая технология отличается отсутствием токсичных сернисто-щелочных стоков, что обеспечивает безопасность, как на стадии очистки, так и при транспортировке и хранении нефти и нефтепродуктов.

Ключевые слова: демеркаптанизация, меркаптаны, сероводород, нефть, мазут, каталитическое окисление, снижение токсичности.

Alkaline-Free Oxidative Demercaptanization of Hydrocarbons

*Yu. A. Gavrilov, and I. V. Pletneva**

N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, *e-mail: inna.pletneva1@yandex.ru

Received October 1, 2019

Abstract – A problem of removal of volatile sulfur impurities (H_2S , CH_3SH , C_2H_5SH , etc.) from hydrocarbon raw materials or their conversion into non-toxic forms has always been challenging for industrial processes of oil production and refining. Currently, due to the depletion of low-sulfur oil resources and a significant increase in the oil consumption with (high) sulfur content, this problem has gained an increasing importance. Possible solutions include approaches for improving and modernizing existing technologies along with the development and implementation of novel procedures. A representative example of the relevant technology is non-extraction (alkaline) demercaptanization, which is based on the direct catalytic oxidation of H_2S and RSH into non-toxic and stable di- and polysulfide forms directly in a hydrocarbon medium, thereby excluding the stage of their extraction with alkaline solutions, as well as the stage of disposal of large volumes of sulfur-alkaline waste. The paper presents results of laboratory studies aimed at evaluating activities of homogeneous catalysts based on copper complexes which have been applied for oxidation of H_2S and RSH by

atmospheric oxygen in oil and dark oil fractions media, as well as general results of pilot scale testing conducted on demercaptanization of gas condensate fuel oil derived from the Astrakhan gas processing plant and oil samples from Alibekmola field. Compared with conventional procedures, the proposed technology is characterized by the absence of toxic sulfur-alkaline effluents, which ensures safety, both at the steps of oil refining and during transportation and storage of oil and oil products.

Keywords: demercaptanization, mercaptans, hydrogen sulfide, petroleum, fuel oil, catalytic oxidation, toxicity reduction.

ВВЕДЕНИЕ

Природные углеводороды (нефти, газовые конденсаты и др.) представляют собой многокомпонентные смеси органических соединений различной природы. Токсические свойства сырья и продуктов переработки определяются в основном содержанием в них ароматических (бензол, толуол и др.) и гетероорганических соединений, из которых с экологической точки зрения наиболее опасны производные серы [1]. Типичными представителями сернистых соединений, входящих в состав природных углеводородов, являются: сероводород, различные меркаптаны, элементная сера, сульфиды и дисульфиды, соединения тиофенового ряда. Доля различных соединений в компонентном составе углеводородного сырья определяется конкретным месторождением [2, 3]. Промысловая подготовка нефти, проводимая на месторождениях перед ее транспортировкой, является многостадийным процессом, включающим стадии: сепарации (удаление растворимых в нефти газов), стабилизации (удаление легких жидких фракций), обезвоживания, удаления хлористых солей и демеркаптанизации (удаление или перевод в нетоксичные формы легких сернистых примесей, являющихся наиболее экологически опасными) [4, 5].

Предельно допустимые концентрации (ПДК) в воздухе рабочей зоны составляют: для сероводорода – 10 мг/м^3 , метилмеркаптана – $0,8 \text{ мг/м}^3$, этилмеркаптана – 1 мг/м^3 [6]. При транспортировке, перевалке и хранении сырья, в котором присутствуют эти примеси, возникают экологические проблемы. Исследования, проведенные компанией Baker Petrolite, показали, что даже концентрация 1 мг/кг (1 ppm) H_2S в нефти, в зависимости от условий транспортировки, может соответствовать концентрации 50 мг/кг и более сероводорода в герметичной емкости над жидкой фазой [7]. Содержание сероводорода в мазуте делает проблему экологической опасности еще острее. Так, высокие эксплуатационные температуры ($70\text{--}100^\circ\text{C}$) приводят к значительному росту концентрации H_2S в газовой фазе над жидкостью, в результате содержание сероводорода может достигать $80\text{--}400 \text{ мг/кг}$, что близко к его летальной концентрации (713 мг/кг). Исследования компании Nalco показали, что при концентрации сероводорода в жидкой фазе $9,2 \text{ мг/кг}$, содержание в газовой фазе возрастает до 2070 мг/кг [8]. В связи с этим в странах ЕС, согласно ISO 8217:2010, содержание сероводорода в мазуте не должно превышать 2 ppm .

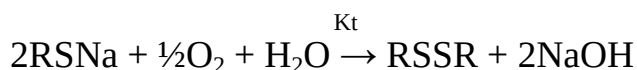
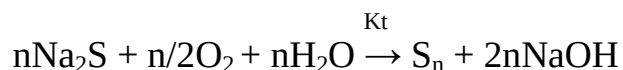
Кроме того, указанные соединения обладают кислотными свойствами, что проявляется в их коррозионной активности, и их высокое содержание приводит к значительному уменьшению срока эксплуатации нефтехимического

и нефтеналивного оборудования. Следствием коррозии могут являться аварийные выбросы нефтесырья при его транспорте по трубопроводам, разрушении резервуаров временного содержания (РВС) и железнодорожных цистерн, что приводит к загрязнению окружающей среды высокотоксичными соединениями.

Для настоящего периода развития промышленности нефтедобычи и переработки, наряду с увеличением объемов потребления, характерно постоянное возрастание содержания в составе нефти общей серы, включая такие высокотоксичные примеси, как H_2S , CH_3SH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$. Так, за последние 20 лет относительное содержание серы в добываемой нефти выросло на 30% в США и на 50% в РФ.

Рост числа и обострение экологических проблем, вызванных указанными выше факторами, требуют совершенствования существующих и разработки новых технологий удаления низкомолекулярных примесей серы при промысловой подготовке нефтесырья и получении нефтепродуктов.

В настоящее время известны два наиболее широко применяемых промышленных способа снижения количества серосодержащих примесей в нефтяном сырье: метод окислительной щелочной демеркаптанализации [4, 9, 10] и применение различных реагентных поглотителей. В основе первого метода лежит экстракция легколетучих сернистых примесей водно-щелочными растворами, в ходе которой происходит образование сульфидов и меркаптидов. Регенерацию прореагировавшей щелочи осуществляют путем каталитического окисления кислородом в присутствии фталоцианинов кобальта до ди-, полисульфидов и свободной щелочи:



Несмотря на сравнительную эффективность этого метода, низкую стоимость и доступность экстрагирующего реагента, для него характерны существенные недостатки: второй класс опасности реагента (щелочей) и образование больших объемов сернисто-щелочных стоков, требующих утилизации. Следует отметить, что сернисто-щелочные стоки, кроме указанных компонентов, содержат в значительных количествах (превышающих ПДК в воде) нафтеновые кислоты, ароматические (бензол, толуол и др.) и различные гетероорганические соединения, что существенно повышает токсичность этих отходов.

Механизм действия реагентного метода основан на стехиометрическом взаимодействии сульфгидрильных групп с альдегидами, продуктами их взаимодействия с аминами, производными триамина и др. [5, 7]. Этот способ эффективен в удалении сероводорода и метилмеркаптана, однако в отношении сернистых примесей от C_2 и выше он малопродуктивен. Существенный минус реагентного метода – высокая токсичность. В состав большинства поглотителей входит формальдегид [11], одно из наиболее токсичных соединений,

относящееся ко второму классу опасности и являющееся канцерогеном по определению Всемирной организации здравоохранения. Согласно гигиеническим нормативам ГН 2.1.6.1338-03, максимальная разовая ПДК формальдегида равна $0,035 \text{ мг/м}^3$, среднесуточная – $0,003 \text{ мг/м}^3$.

Альтернативной технологией удаления сернистых примесей является процесс бесщелочной окислительной демеркаптанизации, основанный на переводе H_2S и меркаптанов в нетоксичные формы (ди- и полисульфиды) кислородом воздуха непосредственно в углеводородных средах [12–14]. Реакции окисления, протекающие в углеводородном сырье, значительно ускоряются в присутствии металлокомплексных катализаторов на основе переходных металлов [15–18]. Эта технология исключает стадию щелочной экстракции и, следовательно, необходимость утилизации токсичных сернисто-щелочных стоков. Кроме того, положительной стороной данного метода является значительно меньший расход реагента в сравнении с традиционными поглотителями. Эффективность подобных каталитических систем была установлена в лабораторных условиях на модельных смесях тиолов и углеводородов, что показано, например, в работе [14].

Однако в предыдущих работах не рассматривалось влияние сероводорода и состава природных углеводородов (нефти и мазута) на характер течения процесса окисления легких сульфгидрильных примесей.

В связи с этим представлялось целесообразным исследование процесса бесщелочной окислительной демеркаптанизации углеводородного сырья (сернистой нефти и темных нефтяных фракций) в лабораторных условиях, а также проведение опытно-промышленных испытаний на месторождениях и объектах переработки углеводородов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез металлокомплексных катализаторов на основе аминоктанолов и солей меди Cu(II) проводили растворением заданных количеств сульфата и ацетата меди в водно-аминоктанольном растворе при температуре 40°C , постоянном перемешивании и дробном введении предварительно смешанных порошков солей.

В качестве реагентов использовали пентагидрат сульфата меди (99+%) и моногидрат ацетата меди (98+%, Sigma-Aldrich, США), 2-аминоктанол (МЭА) (ос.ч., Лаверна, Россия). Дополнительная очистка реагентов не проводилась. Для приготовления водно-аминоктанольного раствора использовали дистиллированную воду. Улучшение совместимости с углеводородами достигали введением в раствор катализатора неионогенного ПАВ – кокамид диэтаноламин (95+%, торговое название Авахан F, ООО «Компания Вереск», Россия).

Готовили два типа катализатора (К-1 и К-2) с различным содержанием солей меди. Типичный раствор катализатора К-1 имел следующий состав: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 10% масс., $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 8% масс. (что соответствует общему содержанию меди 5,1% масс.), МЭА 62%, H_2O 20%, 0,75 г ПАВ/100 г раствора катализатора. Катализатор К-2 с меньшей концентрацией солей металлов (2,8%

масс.) при постоянной концентрации воды получали добавлением к раствору К-1 необходимого количества раствора МЭА/Н₂О (содержание 2-аминоэтанола – 80% масс.).

Исследование процесса бесщелочной демеркаптанизации в лабораторных условиях проводили на следующих объектах: стабильная сернистая нефть (1,14–1,8% масс. S) месторождения Алибекмола (Республика Казахстан) с содержанием Н₂S 135 ppm, СН₃SH 23 ppm, С₂Н₅SH 122 ppm и 1230 ppm общих меркаптанов; топливо газоконденсатное – мазут марки 100 ГКТ, не прошедшее реагентную обработку, с содержанием Н₂S 32 ppm, СН₃SH 24 ppm, С₂Н₅SH 86 ppm. Образцы мазута с содержанием Н₂S 54 ppm готовили введением в мазут не более 4% масс. раствора Н₂S в дизельном топливе. Для приготовления раствора Н₂S в дизельном топливе использовали поверочную газовую смесь Н₂S + N₂ (ООО «Мониторинг») с содержанием сероводорода 24,9% об.

Реакцию каталитического окисления сероводорода и легких меркаптанов кислородом воздуха в среде нефти и мазута проводили в термостатированных герметичных стеклянных реакторах объемом 0,8 л при соотношении V_г/V_ж = 0,3–0,6, при постоянном перемешивании и давлении газовой фазы. Отбор проб проводили в заданные моменты времени, объем стандартной пробы составлял 10,0 ± 0,2 мл. В случае мазута жидкую фазу отбирали термостатированной пипеткой. Анализ нефти на содержание общих меркаптанов проводили согласно ГОСТ 52030-2003 методом потенциометрического титрования аммиаком азотнокислого серебра. Присутствие водорастворимых кислот и щелочей (ВКЩ) определяли по ГОСТ 6307-75. Содержание Н₂S, метил- и этилмеркаптана в жидкой и паровой фазе выполняли методом ГЖХ на хроматографе «Кристалл-4000» с колонкой Optima 5 (Macherey-Nagel, Германия) 25 м x 0,32 мм, газ-носитель гелий. Управление хроматографом осуществлялось программой «Хроматек Аналитик». При анализе мазута применяли его раствор в толуоле, 1 : 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований в лабораторных условиях

Как было сказано выше, заключительной стадией промышленной подготовки нефти, перед ее закачкой в трубопровод, является стадия демеркаптанизации.

Ранее в работе [12] нами была проведена лабораторная оценка активности катализаторов на основе хлоридов меди(I, II) в реакции окисления сероводорода, метил- и этилмеркаптанов кислородом воздуха в среде сернистой нефти. Эксперименты показали, что высокая степень демеркаптанизации достигалась при концентрации катализатора 0,21 г/л, отсутствие Н₂S и СН₃SH наблюдалось при времени взаимодействия менее 6 ч, а остаточное содержание наиболее трудноокисляемого в этом ряду этилмеркаптана составило 34 ppm при времени контакта 20 ч (характерное время пребывания нефти в РВС при промышленной подготовке). Однако применение хлоридов меди может привести к коррозии оборудования под действием хлористого водорода, образующегося в результате гидролиза соли,

поэтому использование катализаторов на основе хлоридов в промышленных условиях нецелесообразно. По этой причине были синтезированы и испытаны аналогичные катализаторы на основе сульфата и ацетата меди.

В таблице 1 приведены результаты демеркаптанзации нефти в присутствии каталитической системы К-1. Они достаточно близки к результатам, полученным ранее на этом же объекте в присутствии катализатора на основе хлоридов меди при таком же массовом содержании металла, что указывает на отсутствие заметного влияния природы кислотного остатка на активность каталитической системы [12]. Так, при концентрации 0,21 г/л остаточное содержание этилмеркаптана составило 35,3 ppm при норме РФ на содержание C_2H_5SH 40 ppm (табл. 1). Интерес представляла также оценка возможности проведения демеркаптанзации при более низком содержании солей металлов. При содержании меди 2,8% масс. (катализатор К-2) и концентрации катализатора 0,22 г/л наблюдаемое остаточное содержание этилмеркаптана при времени контакта 20 ч составило 47,0 ppm, а отсутствие сероводорода и метилмеркаптанов наблюдалось уже через 6 ч. Это говорит о том, что глубокая степень демеркаптанзации по сероводороду и метилмеркаптану достигается и при низком содержании переходного металла в катализаторе, необходимую же степень очистки от этилмеркаптана в присутствии катализатора К-2 можно достичь при начальном содержании этилмеркаптана в исходном сырье менее 100 ppm, при увеличении концентрации этилмеркаптана требуется повысить концентрацию катализатора.

Таблица 1. Влияние концентрации катализатора окисления на степень превращения сероводорода и легких меркаптанов в среде нефти

$C_{\text{кат}},$ г/л	$t,$ ч	$H_2S,$ ppm	$CH_3SH,$ ppm	$C_2H_5SH,$ ppm	г $H_2S/$ г кат	г $S_{\text{общ}}/$ г кат
0,14	3	0	6,0	81,0	0,94	1,58
	6	0	2,6	61,4		
	20	0	0	48,2		
0,21	3	0	5,0	62,3	0,62	1,10
	6	0	0	48,0		
	20	0	0	35,3		
0,36	3	0	0	47,1	0,37	0,71
	6	0	0	14,7		
	20	0	0	9,5		

Примечание: Катализатор К-1 (содержание меди 5,1% масс.). Начальное содержание: H_2S 135 ppm, CH_3SH 23 ppm, C_2H_5SH 122 ppm, общие меркаптаны 1230 ppm. $T = 55^\circ C$. Нефть месторождения Алибекмола.

Другим объектом, прошедшим лабораторные испытания по демеркаптанзации, была тяжелая фракция переработки нефти – газоконденсатный мазут, полученный на стадии висбрекинга. Этот объект существенно отличается от нефти по своим реологическим свойствам, что в первую очередь характеризуется более высокой вязкостью даже при температуре $90^\circ C$. Эти обстоятельства усложняли процесс проведения лабораторных и промышленных испытаний. В таблице 2 приведен ряд

результатов, полученных при лабораторных испытаниях катализаторов окисления сероводорода и меркаптанов в среде мазута. Видно, что полное удаление сероводорода наблюдалось уже при времени контакта 2 ч и температуре 90°C. Содержание этилмеркаптана снизилось до 6,2 ppm при его начальном содержании 86 ppm и времени взаимодействия 4 ч. Увеличение концентрации катализатора приводило к ускорению процессов и отсутствию этилмеркаптана через 4 ч, а при концентрации 0,135 г/л – этилмеркаптан не детектировался уже через 2 ч. Снижение температуры до 80°C практически не сказывалось на эффективности катализаторов при поглощении сероводорода при его начальной концентрации 32 ppm, но отмечалось значительное снижение активности по метил- и этилмеркаптану. Так, при времени контакта 4 ч остаточное содержание этилмеркаптана составляло 8–9 ppm (Табл. 2, эксперимент *).

Таблица 2. Влияние концентрации катализатора окисления на степень превращения сероводорода и легких меркаптанов в среде газоконденсатного мазута

Расход, г/л	Время, ч	T, °C	H ₂ S, ppm	CH ₃ SH, ppm	C ₂ H ₅ SH, ppm	ВКЩ
0,045	2	90	отсутствует	4,5	21,4	отсутствуют
	4		отсутствует	отсутствует	6,2	отсутствуют
0,09	2	90	отсутствует	отсутствует	11,6	отсутствуют
	4		отсутствует	отсутствует	отсутствует	отсутствуют
0,135	2	90	отсутствует	отсутствует	отсутствует	отсутствуют
	4		отсутствует	отсутствует	отсутствует	отсутствуют
0,09	2	80	отсутствует	10,5	38,7	отсутствуют
	4		отсутствует	отсутствует	8,9	отсутствуют
* 0,09	2	90	5,4	4,3	9,5	отсутствуют
	4		отсутствует	отсутствует	отсутствует	отсутствуют

Примечание: Катализатор К-1 (содержание меди 5,1 % масс.). Начальное содержание: H₂S 32 ppm, CH₃SH 24 ppm, C₂H₅SH 86 ppm, общие меркаптаны 1370 ppm. * – H₂S 58 ppm, CH₃SH 23 ppm, C₂H₅SH 83 ppm, общие меркаптаны 1320 ppm. V_г/V_ж = 0,3; ВКЩ – водорастворимые кислоты и щелочи.

Одной из основных характеристик, определяющих кондиционность мазута, является отсутствие водорастворимых кислот и щелочей (ВКЩ). Как видно из таблицы 2, в изученном интервале концентраций применяемых катализаторов, их появление не наблюдалось, что могло бы происходить при окислении компонентов мазута и следов органических оснований.

Следует отметить, что приведенные результаты были получены на индивидуальном образце мазута. В то же время, в реальных условиях концентрации сернистых примесей могут существенно изменяться в пределах, определяемых технологией процесса. По этой причине был проведен эксперимент с более высоким содержанием в образце сероводорода (58 ppm, табл. 2, *). Как видно из приведенных данных, остаточное содержание сероводорода составило 5,4 ppm при времени взаимодействия 2 ч, а полное отсутствие H₂S было отмечено через 4 ч. Кроме того, увеличение концентрации

H_2S не оказывало существенного влияния на кинетику превращения метил- и этилмеркаптана. Сравнение результатов табл. 1 и табл. 2 показывает, что активность катализаторов в среде мазута выше. Это, по-видимому, связано с более высокими температурами проведения процесса (90°C) в сравнении с температурой очистки нефти.

Результаты опытно-промышленных испытаний

Проведенные лабораторные испытания окисления тиолов в углеводородных средах показали принципиальную возможность очистки (удаления легких сернистых примесей) таких объектов, как газоконденсатный мазут и сернистая нефть. Были определены составы катализаторов и диапазоны их рабочих концентраций, необходимые для обеспечения нужной степени очистки. Однако условия проведения лабораторных и промышленных испытаний значительно отличаются. В основном это связано с переходом от статического режима проведения процесса к динамическим условиям непрерывных промышленных процессов. Другими осложнениями, возникающими при переходе от лабораторных испытаний к промышленному применению, являются изменение концентрации примесей и трудности при достижении равномерного распределения катализатора в сырьевых потоках. С целью выяснения влияния указанных факторов и определения возможности применения разрабатываемой технологии были проведены опытно-промышленные испытания разработанной технологии на месторождении Алибекмола (Казахстан) и Астраханском газоперерабатывающем заводе (АГПЗ).

На рисунке 1 приведена типичная технологическая схема узла щелочной демеркаптанизации нефти (УДН), которая была использована после незначительных изменений, необходимых для испытания процесса бесщелочной демеркаптанизации.

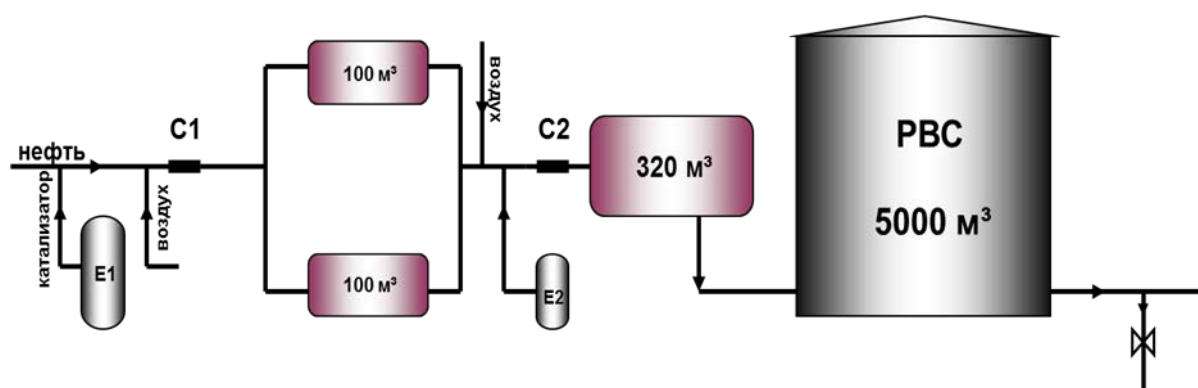


Рис. 1. Технологическая схема процесса окислительной бесщелочной демеркаптанизации нефти на месторождении. (Средний расход нефти $170 \text{ м}^3/\text{ч}$; средний расход катализатора $36,8 \text{ кг/ч}$; средний расход воздуха $160 \text{ м}^3/\text{ч}$; температура 55°C . E1, E2 – емкости с катализатором, C1 – диффузор-конфузорный смеситель, C2 – шнековый смеситель).

Процесс проводился следующим образом: катализатор непрерывно подавался из емкости Е1 в поток нефти, параллельно с ним происходила подача воздуха, и газожидкостная смесь перемешивалась в диффузор-конфузорном смесителе С1 [19], далее она поступала в емкостные отстойники общим объемом 520 м³, дополнительно вводился воздух и производилось перемешивание в шнековом смесителе С2. Периодически осуществлялся контроль содержания примесей при выходе нефти из УДН и, в случае больших отклонений, дополнительно вводился катализатор из емкости Е2. Средний расход катализатора при установившемся режиме в ходе всего испытания не превышал 260–280 г/т, при таком расходе и времени пребывания нефти в УДН, равном 3 ч, сероводород и метилмеркаптан практически отсутствовали, тогда как содержание этилмеркаптана лежало в пределах 10–60 ppm (рис. 2). Дальнейшая очистка нефти (окисление этилмеркаптана) проходила в РВС.

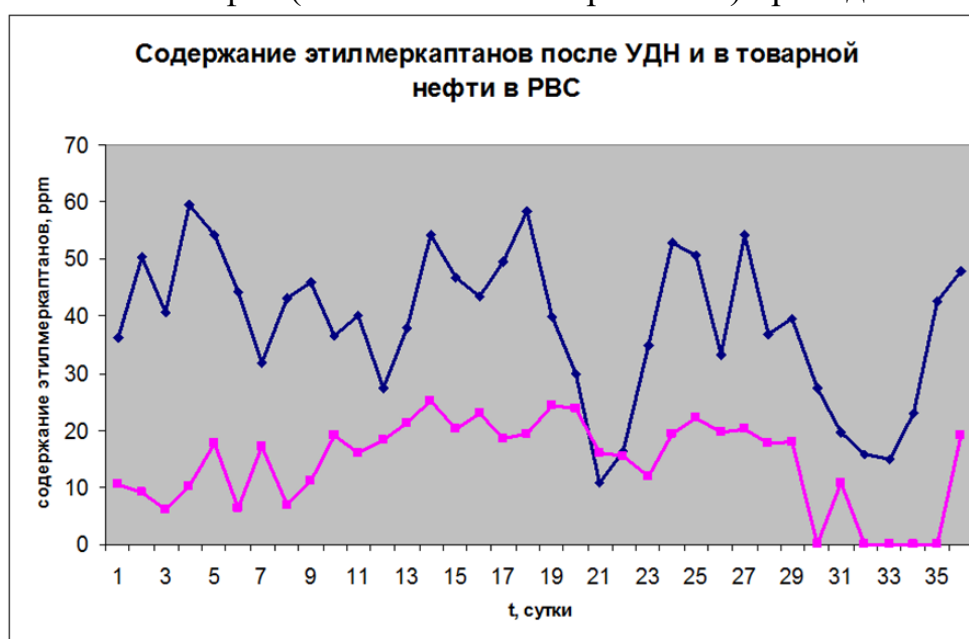


Рис. 2. Мониторинг содержания этилмеркаптанов после УДН и в товарной нефти в РВС.

На рисунке 2 приведены результаты мониторинга остаточного содержания этилмеркаптанов. Анализы проводились на выходе из УДН и после хранения в РВС перед отгрузкой товарной нефти. Как видно из представленных данных, остаточное содержание этилмеркаптана подвержено значительным колебаниям, что обусловлено различием начального состава нефти. Так, пиковая концентрация этилмеркаптана на входе в УДН достигала в ряде случаев величины 130–140 ppm при его средней концентрации за время испытаний 94 ppm, соответственно, средние содержания сероводорода и метилмеркаптана были равны 110 и 14 ppm. В ходе испытаний за 4,5 мес было подготовлено 444100 т товарной нефти с содержанием сероводорода и метилмеркаптана 0 ppm и этилмеркаптана 12 ppm, что полностью соответствует ГОСТам России и Казахстана.

Технологическая схема демеркаптанзации газоконденсатного мазута (рис. 3) принципиально не отличается от схемы промышленной очистки нефти.

Единственным существенным отличием являлась организация более интенсивного смешения катализатора с мазутом, что связано с высокой вязкостью сырья. Это достигалось использованием инжекторов и диффузор-конфузорных смесителей. Время пребывания мазута в мазутопроводе до попадания в РВС составляло 3–3,5 ч. На первых стадиях испытаний были найдены оптимальные средние расходы катализатора (75 г/т) и воздуха (0,4 нм³ на 1 м³ мазута). За 5 сут было очищено 5000 т мазута, в котором было следующее исходное среднее содержание компонентов: H₂S 34,5 ppm, CH₃SH 26,3 ppm, C₂H₅SH 72,2 ppm. По данным проведенного хроматографического анализа жидкой и газовой фазы (над мазутом), указанные примеси отсутствовали в товарном мазуте, что соответствует не только российскому ГОСТу 10585-2013, но и более жестким нормам ЕС (2 ppm). Анализ очищенного мазута на водорастворимые кислоты и щелочи показал их полное отсутствие.

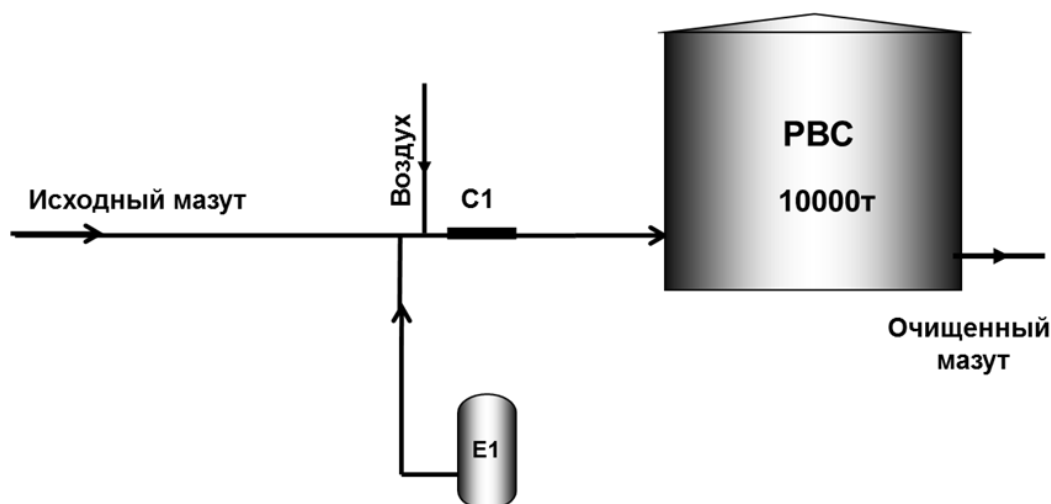


Рис. 3. Технологическая схема процесса окислительной бесщелочной демеркаптанизации газоконденсатного мазута АГПЗ. (Средний расход мазута 50 м³/ч; средний расход катализатора 3,35 кг/ч; средний расход воздуха 20 м³/ч; температура 90°C; Е1 – емкость с катализатором, С1 – диффузор-конфузорный смеситель).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы металлокомплексные катализаторы на основе 2-аминоэтанола, сульфата меди (II) и ацетата меди (II) с различным содержанием меди, которые были применены для исследования в лабораторных условиях реакции окисления сероводорода и низших меркаптанов кислородом воздуха в среде нефти и мазута.

Проведены опытно-промышленные испытания, продемонстрировавшие возможность успешного применения разработанных катализаторов в неэкстракционной технологии демеркаптанизации в промышленных процессах нефтеподготовки и переработки нефтяного сырья. Следует подчеркнуть, что существенным преимуществом указанной технологии перед действующими является отсутствие токсичных экологически опасных отходов. Так, количество

сернисто-щелочных стоков, образующихся в ходе экстракционной щелочной демеркаптанизации, зависящее от содержания легких сернистых примесей и лежит в пределах 2,0–3,0 л/т. При дебите нефти, например, 1 млн. т. в год, объем образующихся опасных стоков составляет 2000–3000 м³, что требует их утилизации или экологически неприемлемой техники закачки в пласт.

Применение разработанной технологии позволит значительно снизить расход или полностью отказаться от введения в нефть активных токсичных реагентов. Например, в реагентном методе для очистки мазута поглотителями на основе триазина требуется 10 г реагента на 1 г H₂S (легкие меркаптаны удаляются в незначительной степени) [7]. Эффективность реагентов на основе триазина может быть повышена до 6,0 реагента на 1 г H₂S за счет добавления 20% формальдегида, но он является экологически опасным и канцерогенным веществом. Тогда как при разработанной каталитической очистке расход катализатора на 1 г H₂S составляет всего 1–2 г, причем может быть достигнуто полное удаление легких меркаптанов.

Приведенные результаты показывают, что применение предлагаемой технологии позволит снизить экологическую опасность как на стадии очистки нефти и нефтепродуктов, так и при транспортировке и хранении.

Работа выполнялась в соответствии с генеральным соглашением о сотрудничестве и принципах взаимоотношений ИХФ РАН и ООО «НПП «НефтеСинтез».

ACKNOWLEDGEMENT

The work was carried out in accordance with the general agreement on cooperation and relationship principles between Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences and SPE “NefteSintez” LLC.

Список литературы:

1. Скурлатов Ю.И., Дука Г.Г., Мизити А. Введение в экологическую химию. М.: Высшая школа, 1994. 400 с.
2. Вольцов А.А., Ляпина Н.К., Парфенова М.А. и др. // Нефтехимия. 1985. № 5. С. 699.
3. Мазгаров А.М., Корнетова О.М. Сернистые соединения углеводородного сырья. Учебно-методич. пособие. Казань: Казанский университет, 2015.
4. Борисенкова С.А., Вильданов А.Ф., Мазгаров А.М. // Росс. химический журнал (Журнал Росс. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 1995. Т. 39. № 5. С. 87.
5. Ветрова Т.К., Морозов В.А., Дорогочинская В.А. и др. // Химия и технология топлив и масел. 2011. № 6. С. 25.
6. Инструкция по безопасному ведению работ при разведке и разработке нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений с высоким содержанием сероводорода. М.: Госгортехнадзор России, 2000. 41 с.
7. Турукалов М.Б. // Нефтегазовая вертикаль. 2009. № 11. С. 56.
8. Ситдикова А.В., Садретдинов И.Ф., Алябьев А.С., Ковин А.С., Кладов В.С. // Нефтегазовое дело. 2012. № 2. С. 479.
http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/SitdikovaAV/SitdikovaAV_2.pdf (дата обращения 01.10.2019).
9. Ситтиг М. Процессы окисления углеводородного сырья. М.: Химия, 1970. 300 с.

10. *Вержичинская С.В., Мостовая У.Л., Тройников А.Д., Яровая О.В.* // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. С. 53.
11. *Огородников С.К.* Формальдегид. Л.: Химия, 1984. 280 с.
12. *Гаврилов Ю.А., Плетнева И.В., Силкина Е.Н.* // Известия АН. Сер. хим. 2013. № 7. С. 1590.
13. Патент 018297 ЕА, 2013.
14. *Гантман М.Г.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2008.
15. *Rezvani A.M., Aghbolagh Z.S., Monfared H.H., Khandan S.* // J. Ind. Eng. Chem. 2019. V. 52. P. 42. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.03.021>.
16. *Angelescu E., Zavoianu R., Pavel O.D. et al.* // Rev. Chim. 2007. V. 58. No. 11. P. 1104.
17. *Rezvani A.M., Zono F.M.* // J. Ind. Eng. Chem. 2015. V. 22. P. 83. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.06.028>.
18. *Rezvani A.M., Shaterian M., Akbarzadeh F., Khandan S.* // Chem. Eng. J. 2018. V. 333. P. 537. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.184>.
19. *Захаров В.П., Берлин А.А., Монаков Ю.Б., Дебердеев Р.Я.* Физико-химические основы протекания быстрых жидкофазных процессов. М.: Наука. 2008. 348 с.

References:

1. *Skuratov Yu.I., Duka G.G., Miziti A.* Introduction to environmental chemistry. M.: Vysshaya shkola, 1994. 400 p. [in Russian].
2. *Voltsov A.A., Lyapina N.K., Parfenova M.A. et al.* // Petroleum Chemistry USSR. 1985. No. 5. P. 699 [in Russian].
3. *Mazgarov A.M., Kornetova O.M.* Sulfur compounds of hydrocarbon raw materials. Manual. Kazan: Kazan Univ., 2015 [in Russian].
4. *Borisenkova S.A., Vildanov A.F., Mazgarov A.M.* // Rossiiskii khimicheskii zhurnal [Russian chemical journal]. 1995. V. 39. No. 5. P. 87 [in Russian].
5. *Vetrova T.K., Morozov V.A., Dorogochinskaya V.A. et al.* // Chemistry and technology of fuels and oils. 2012. V. 47. No. 6. P. 446. DOI: 10.1007/s10553-012-0322-7.
6. Instructions for the safe conduct of work during exploration and development of oil, gas and gas condensate fields with high content of hydrogen sulfide. M.: Gosgortekhnadzor Rossii, 2000. 41 p. [in Russian].
7. *Turukalov M.B.* // Neftegazovaya vertikal [Oil and gas vertical]. 2009. No. 11. P. 56. [in Russian].
8. *Sitdikova A.V., Sadretdinov I.F., Alyabiev A.S., Kovin A.S., Kladov V.S.* // Electronic scientific journal "Oil and Gas Business". 2012. No. 2. P. 490
http://ogbus.ru/files/ogbus/eng/authors/SitdikovaAV/SitdikovaAV_2e.pdf (accessed 01.10.2019).
9. *Sittig M.* Combining oxygen and hydrocarbons for profit. Houston, TX: Gulf, 1962.
10. *Verzhichinskaya S.V., Mostovaya U.L., Troinikov A.D., Yarovaya O.V.* // Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii [Advances in chemistry and chemical technology]. 2012. V. 26. No. 5. P. 53 [in Russian].
11. *Oгородников С.К.* Formaldehyde. L.: Khimiya, 1984. 280 p. [in Russian].
12. *Gavrilov Yu.A., Pletneva I.V., Silkina E.N.* // Russian Chemical Bulletin. 2013. V. 62. No. 7. P. 1590. DOI: 10.1007 / s11172-013-0229-4.
13. Патент 018297 ЕА, 2013.
14. *Gantman M.G.* Ph. D. Thesis (Chemistry). Moscow, MSU, 2008 [in Russian].
15. *Rezvani A.M., Aghbolagh Z.S., Monfared H.H., Khandan S.* // J. Ind. Eng. Chem. 2019. V. 52. P. 42. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.03.021>.
16. *Angelescu E., Zavoianu R., Pavel O.D. et al.* // Rev. Chim. 2007. V. 58. No. 11. P. 1104.
17. *Rezvani A.M., Zono F.M.* // J. Ind. Eng. Chem. 2015. V. 22. P. 83. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.06.028>.

18. *Rezvani A.M., Shaterian M., Akbarzadeh F., Khandan S.* // Chem. Eng. J. 2018. V. 333. P. 537. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.184>.
19. *Zakharov V.P., Berlin A.A., Monakov Yu.B., Deberdeev R.Ya.* Physicochemical fundamentals for fast liquid-phase processes. М.: Nauka, 2008. 348 p. [in Russian].

Радиационные и фотохимические методы дехлорирования полихлорбифенилов (обзор)

З. И. Искендерова

Институт Радиационных Проблем, Национальная Академия Наук Азербайджана, г. Баку,
Азербайджанская республика, e-mail: zenfira_iskenderova@mail.ru

Поступила в редакцию 15.10.2019 г.

Аннотация – В обзоре анализируются результаты исследований и разработок, посвященных применению радиационно-химических и фотохимических методов для дехлорирования опасных химических соединений – полихлорированных бифенилов (ПХБ). ПХБ широко выпускались ранее для применения в качестве диэлектрических жидкостей в трансформаторах и конденсаторах или в качестве присадок к трансформаторным маслам, которые до сих пор продолжают использоваться. В настоящее время ПХБ признаны стойкими органическими загрязнителями и, согласно Стокгольмской конвенции, должны быть обезврежены, а их запасы подлежат утилизации. В обзоре обобщена информация об исследованиях, в которых с помощью радиации и фотохимического воздействия выполняется очистка от ПХБ трансформаторных масел, гидравлических масел и некоторых видов жидких отходов. Рассмотрено воздействие на полихлорбифенилы различных видов ионизирующего излучения и ультрафиолетового излучения, в том числе в присутствии растворителей, щелочи и различных окисляющих добавок. Приведены энергетические выходы разложения, рассмотрены механизмы и скорости реакций деградации, степени разложения, продукты реакций. Сделанные выводы могут быть использованы в качестве практических рекомендаций по обезвреживанию систем, содержащих ПХБ, указанными методами.

Ключевые слова: полихлорированные бифенилы, дехлорирование, трансформаторное масло, гамма-излучение, УФ-излучение.

Radiation and Photochemical Methods of Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls (Review)

Z. I. Iskenderova

Institute of Radiation Problems, National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku,
Republic of Azerbaijan, e-mail: zenfira_iskenderova@mail.ru

Received October 15, 2019

Abstract – The review examines research and development progress referring to application of radiation-chemical and photochemical methods for dechlorination of hazardous chemical compounds – polychlorinated biphenyls (PCBs). PCBs have been widely produced previously as dielectric fluids used in transformers and condensers, or as additives for transformer oils, which are still being in use. Currently, PCBs have been recognized as persistent organic pollutants and, according to the Stockholm Convention on POPs, are required detoxification and disposal of their stockpiles. The review summarizes studies applying radiation and photochemical procedures for degradation of PCBs which are contained in transformer oils, hydraulic oils, and some types of liquid wastes. An effect of ionizing radiation and ultraviolet radiation on polychlorinated biphenyls is considered, including degradation protocols involving the presence of solvents, alkali and various kinds of oxidizing agents. The values of degradation energy yields, supposed mechanisms, calculated rates of degradation reactions, degrees of decomposition, and dechlorination products are discussed. The conclusions drawn can be used as practical recommendations for disposal of PCB-based systems with the help of the methods indicated above.

Keywords: polychlorinated biphenyls, dechlorination, transformer oil, gamma-irradiation, UV-radiation.

ВВЕДЕНИЕ

Полихлорированные бифенилы (ПХБ), впервые синтезированные в 1881 г., являются одними из наиболее известных стойких органических загрязнителей (СОЗ), представляющих высокую опасность для окружающей среды и здоровья человека [1–3].

Благодаря отличным диэлектрическим и изоляционным свойствам, химической и термической стойкости ПХБ широко применялись в промышленности, главным образом, в энергетическом секторе – в трансформаторах, конденсаторах, электрических ключах и других видах оборудования. С 1929 г. до конца 1980-х годов ПХБ производились в промышленном масштабе.

Со временем выяснилось, что ПХБ довольно долго живут в окружающей среде и распространяются на дальние расстояния, что приводит к глобальному загрязнению. Из-за способности аккумулироваться в жировых тканях организмов они сильно ослабляют иммунитет живых организмов и очень близки по действию к диоксинам.

ПХБ внесены в списки Стокгольмской конвенции о СОЗ [4], согласно которой их производство запрещено, а запасы подлежат утилизации. За время их производства во всем мире было произведено около 1 миллиона т ПХБ. Из этого количества около 40% попало в окружающую среду, а остальные 600 тыс. т все еще находятся в эксплуатации, что вызывает необходимость создания новых способов переработки и удаления СОЗ из сферы обращения.

Азербайджанская Республика присоединилась к Стокгольмской конвенции в 2003 году и взяла обязательства о выводе из эксплуатации ПХБ-содержащего оборудования и утилизации ПХБ масла до 2025 года [5]. Инвентаризация, проведенная на предприятиях энергетического сектора Азербайджана в период 2010-2013 гг., показала, что вес трансформаторного масла, загрязненного полихлорированными бифенилами, составляет примерно 680 т, а общий вес оборудования 2450 т [6].

Учитывая высокую экологическую опасность ПХБ, которая связана с глобальным распространением за счет их способности переноситься на дальние расстояния [7, 8], а также такими их свойствами, как стойкость к физическим и химическим факторам, биоаккумуляция [9], токсическое воздействие на живые организмы [10–12], изучение их деградации и стабильности в окружающей среде под действием различных физических факторов является актуальной научной задачей.

Существующие промышленные способы очистки масел от ПХБ-соединений обычно разделяют на две основные группы:

- 1) процессы, основанные на высокотемпературном сжигании, которые проводятся при высокой температуре, превышающей 1200°C, и отличаются возможностью образования дибензодиоксинов и фуранов, а также высокими выбросами CO₂. Эти процессы не экологичны, но характеризуются высокой эффективностью, то есть степень разложения ПХБ близка 100%. К этой группе относятся также процессы пиролиза ПХБ-соединений в плазменной струе;

- 2) реагентные методы, которые осуществляются при относительно низких

температурах 100–250°C и в основном в присутствии щелочных металлов и их производных, хотя известно большое количество процессов, где в качестве реагентов используются щелочноземельные металлы, оксиды и гидроксиды щелочноземельных металлов. В случае использования щелочных металлов в качестве реагентов возникает опасность, связанная с образованием водорода (взрыво- и пожароопасность) [13–18].

В большую группу химических соединений, используемых для очистки от ПХБ реагентным методом, входят оксиды, гидроксиды, карбонаты, гидрокарбонаты, алкоголяты, гликоляты щелочных и щелочноземельных металлов. Следует отметить, что водные растворы щелочей недостаточно эффективны, стоят довольно дорого, создают предпосылки для образования опасных соединений – полихлорированных дибензофуранов. Гликоляты, карбонаты и гидрокарбонаты щелочных металлов являются более эффективными, так как поляризуемость их анионов сильнее. И все же недостатком этих методов является износ оборудования, работающего при высоких температурах и в агрессивных средах, необходимость нейтрализации избытков щелочного агента.

Предлагалось также использовать метод электрохимического окисления и восстановления, которое является надежным способом в отношении энергетических затрат и удобства создания мобильных систем переработки ПХБ, однако перспективы его реализации невелики из-за недостаточно высокой конверсии ПХБ.

Таким образом, для традиционных промышленных способов очистки масла, содержащего ПХБ, характерны следующие недостатки:

- Использованный ранее метод хранения ПХБ-содержащих отходов на специализированных полигонах имеет недостатки, связанные с возможностью утечки ПХБ в окружающую среду. Поэтому этот метод в настоящее время не находит своего применения;
- При высокотемпературном сжигании имеет место образование диоксинов и выбросов углекислого газа;
- При использовании низкотемпературных методов реагентной обработки в присутствии щелочных металлов возникает пожаро- и взрывоопасность.

Анализ литературы показал, что альтернативу традиционным способам очистки ПХБ-содержащих масел могут представлять радиационные и фотохимические методы [19]. Интерес к радиационной химии хлорированных бифенилов продиктован следующими возможностями применения источников ионизирующего излучения: очистка загрязненных масел от хлорированных бифенилов, изучение деградации ПХБ соединений в различных средах, особенно в водных, а также изучение радиационной стойкости ПХБ масел с целью их использования в качестве охлаждающих и диэлектрических жидкостей в контурах ядерных установок.

Целью настоящего обзора является выяснение возможности применения технологий, основанных на использовании источников ионизирующего и ультрафиолетового излучения, для очистки от ПХБ-компонентов различных

технологических сред (трансформаторное масло, органические растворители, жидкие отходы).

Исследования по указанным выше направлениям ведутся также в Институте Радиационных Проблем Национальной Академии Наук Азербайджана. В частности, подробно исследованы физико-химические процессы, протекающие при облучении ПХБ-содержащих сред ионизирующим излучением и УФ-светом. Впервые предложена кинетическая схема и проведен кинетический расчет радиационно-химических процессов, протекающих в ПХБ-содержащем масле в присутствии растворителей и щелочи [20–23].

Проводятся также исследования по изучению возможности обезвреживания ПХБ с помощью различных способов биodeградации [24], но эти методы не входят область рассмотрения настоящего обзора.

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

В обзоре рассмотрены работы, в которых в качестве источников ионизирующего излучения было использовано γ -излучение от изотопа ^{60}Co и ускорители электронов. Объектами исследования были ПХБ-содержащие трансформаторные и конденсаторные масла, жидкие отходы лакокрасочного производства и ПХБ-содержащие водные системы.

Ниже приведены сведения о составе некоторых ПХБ (изомеры и гомологи), обсуждаемых в этой работе (табл. 1), а также свойства промышленных марок масел, содержащих ПХБ (табл. 2).

Таблица 1. Обозначения и структура некоторых полихлорбифенилов (классификация ИЮПАК)

ПХБ 18 (2, 2', 5 -трихлорбифенил)
ПХБ 28(2, 4, 4'- трихлорбифенил)
ПХБ 31 (2, 4', 5- трихлорбифенил)
ПХБ 52 (2, 2', 5, 5'-тетрахлорбифенил)
ПХБ 44 (2, 2', 3, 5'- тетрахлорбифенил)
ПХБ 101 (2, 2', 4, 5, 5' -пентахлорбифенил)
ПХБ 118 (2, 3', 4, 4', 5 - пентахлорбифенил)
ПХБ 149 (2, 2', 3, 4', 5', 6 гексахлорбифенил)
ПХБ 153 (2, 2', 4, 4', 5, 5'- гексахлорбифенил)
ПХБ 138 (2, 2', 3, 4, 4', 5'- гексахлорбифенил)
ПХБ 180 (2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'- гептахлорбифенил)
ПХБ 194 (2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5'-октахлорбифенил)

В настоящее время в использовании находятся ПХБ-содержащие технические трансформаторные масла промышленных марок Совол (смесь тетра- и пентахлорбифенилов), Совтол (Совол + 10% трихлорбензола), Kanechlor 400, 500, 600, 1000 (смеси хлорированных бифенилов) (Kanechlor, Япония), Arochlor 1232, 1242, 1248, 1254 (Monsanto, США), Clophen (Bayer, Германия), Pyralene 1460, 1499, 2000, 3010, 5000, состоящие из смеси хлорированных бифенилов (Prodoles, Франция) и др. Первые две марки масла производились в СССР, остальные – в других странах.

Таблица 2. Физико-химические свойства технических масел «Совтол 10», «Совол» и трансформаторного масла [25]

Показатели	Негорючая синтетическая жидкость		
	Совол	Совтол 10	Трансформаторное масло
Плотность, при 20° С, г/см ³	1,54–1,58	1,51–1,52	0,84–0,92
Вязкость, 20°С, сСт	200	13–21	28–30
20°С, градус Энглера			8–9,6
50°С, сСт			
50°С, градус Энглера	9	3–4	
Содержание кислоты и щелочи в водном растворе, %	отсутствует	отсутствует	отсутствует
Содержание механических примесей, %	отсутствует	отсутствует	отсутствует
Кислотность, мг, в 1 г масла КОН	0,01–0,05	0,01–0,05	0,03–0,05
Температура замерзания, °С	-5÷-8	-25÷-30	-45
Температура вспышки, °С	+200÷230	+200÷230	+135
g·v Ом см 20° С	5·10 ¹³ –10 ¹⁴	10 ¹³ –10 ¹⁴	10 ¹⁴ –10 ¹⁵
90 °С	10 ¹² –10 ¹³	10 ¹² –10 ¹³	10 ¹² –10 ¹⁴
tg δ 20° С	0,0008–0,002	0,001–0,003	0,0006–0,001
90 °С	0,008–0,02	0,01–0,05	0,005–0,008

В работе [26] был изучен γ -радиолиз трансформаторного масла с содержанием ПХБ-54 изомера, равным 270 мг/кг. При дозе 200 кГр наблюдалось практически полное разложение ПХБ. Дегградация ПХБ-54 происходила с образованием три-, ди-, монохлорбифенилов, которые сами разлагались далее при высоких дозах поглощения. В качестве конечных продуктов были зарегистрированы бифенилы и органические хлориды. Методом импульсного радиолиза был изучен механизм дегградации ПХБ-молекул. Предполагается, что сольватированные электроны, образующиеся в процессе радиолиза, реагируют с молекулами ПХБ и с молекулами ароматических углеводородов, таких как бифенилы, фенантрены. В последнем случае образуются анион-радикалы, которые участвуют в процессе переноса электронов к молекулам спирта, который используется в качестве растворителя. В работе были также определены константы скорости реакций переноса электрона к молекулам 2-пропанола, скорости имели порядок, равный 10^7 – 10^8 М⁻¹·с⁻¹. Относительные скорости реакции сольватированных электронов с ароматическими углеводородами и ПХБ-молекулами определялись их концентрациями. Среди идентифицированных ароматических соединений наибольшую концентрацию имели бифенилы (0,19 ммоль/кг, флуорен 0,09 ммоль/кг, фенантрен 0,22 ммоль/кг). Константа скорости переноса электрона от бифенил анион-радикала к молекулам ПХБ-54 имела второй порядок и была равна $1,8 \pm 0,31$ М⁻¹·с⁻¹:

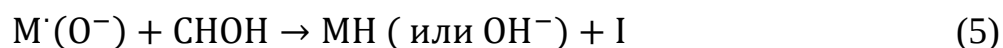
Аналогичным образом была определена константа скорости переноса электрона от анион-радикала бифенила к молекулам дихлорбифенила, которая оказалась равной $1,4 \pm 0,2 \cdot 10^8$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Кроме анион-радикала бифенила, в системе образовывались также анион-радикалы фенантрена, константа скорости переноса е⁻ от анион-радикала фенантрена к ПХБ-54 была оценена как $4,5 \pm 0,7 \cdot 10^7$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Таким образом, константа скорости реакции переноса

электрона от анион-радикала фенантрена была меньше. Подобные реакции переноса электрона происходили также с участием других молекул, таких как: анион-радикал пирена, однако их константы скорости имели относительно низкое значение. Установлено, что константа скорости переноса электрона к молекулам ПХБ зависит от количества хлора и природы анион-радикала.

В работах [27, 28] приведены экспериментальные результаты по изучению влияния различных факторов на процесс радиолитического разложения ПХБ под действием γ -излучения. Установлено, что в присутствии полярных (метанол, 2-пропанол) и неполярных (н-гексан) растворителей в случае насыщения растворов воздухом, азотом и в случае дегазации радиационно-химический выход процесса разложения ПХБ находился в пределах 1, который увеличивался с ростом количества атомов хлора в молекулах ПХБ. В случае Kanechlor 500 (смесь тетра и гексахлорбифенилов), выход процесса дехлорирования увеличивался на 40%. При добавлении щелочи в отсутствие адсорбированного кислорода выход разложения значительно увеличивался. Продуктами разложения при радиолизе системы ПХБ + 2-пропанол + щелочь являлись соли, ацетон и бифенил, причем их количества были примерно равны, а степень превращения ПХБ в бифенилы доходила до 100%. Рост начальной концентрации щелочи (до 2%) приводил к эффективности дехлорирования. При дальнейшем росте концентрации КОН до 3,5% из-за ограниченной растворимости КОН в пропаноле эффективность процесса оставалась неизменной. Рост поглощенной дозы приводил к уменьшению скорости дехлорирования. Это связано с отрицательным влиянием продуктов радиолиза системы, таких как ацетон на процесс дехлорирования. Количество воды до 2,5% не влияло на процесс дехлорирования, но при более высокой концентрации в системе вода-пропанол образовывалась эмульсия и эффективность процесса уменьшалась.

В работе [29] был изучен процесс γ -радиолиза ПХБ в алифатических спиртах. Облучению подвергался Kanechlor 400 при комнатной температуре в течение 30 мин. Процесс дехлорирования проводили в присутствии щелочи и различных спиртов – 1-пропанола, 2-пропанола, метанола, этанола и бутанола (нормального, вторичного, третичного и изобутанола). В работе приведены данные по радиационно-химическому выходу хлора, образующегося при радиолитическом разложении ПХБ в присутствии различных спиртов, значения выхода составляли для метанола – 4,2, этанола – 4,9, 1-пропанола – 3,2, 2-пропанола – 700, н-бутанола – 6,5, изо-бутанола – 9, вторичного бутанола – 40, третичного бутанола – 4,9 молекул/100 эВ. Полученные данные свидетельствуют о протекании реакций дехлорирования ПХБ по цепному механизму только в присутствии 2-пропанола, где радиационно-химические выходы образования хлора составляли $G_{(Cl^-)} = 700$ в присутствии вторичного бутилового спирта, $G_{(Cl^-)} = 40$ молекул/100 эВ. В остальных случаях радиационно-химический выход образования хлора был меньше 9 молекул/100 эВ. Скорость цепного процесса зависит от мощности поглощенной дозы. Так, рост мощности поглощенной дозы от $7 \cdot 10^{17}$ эВ/г ч до $244 \cdot 10^{17}$ эВ/г ч приводил к уменьшению $G_{(Cl^-)} = 1500$ до $G_{(Cl^-)} = 630$ молекул/100 эВ. Проведение процесса

дехлорирования ПХБ в присутствии таких растворителей как ацетон, бифенил, циклогексан и нитробензол, которые играют роль акцепторов электронов, сильно уменьшает скорость процесса. Уменьшение скорости процесса в этом случае может быть связано с захватом радикальных частиц, образующихся при радиолизе смеси. В работе предложен следующий механизм цепного дехлорирования ПХБ в присутствии щелочи и 2-пропанола:



где R – свободный радикал, B – основание (base), MX – алкил галогенид.

Механизм цепного дехлорирования хлорорганических соединений в присутствии щелочи и спиртов был впервые предложен Шерманом [30]. Протекание реакции по этому механизму имеет место при двух условиях: 1) молекула алкил галогенида должна обладать значительным сродством к электронам, 2) продукты, которые образуются посредством электронного захвата, способны отрывать атомы водорода от молекул спирта. Поскольку хлорированные молекулы бензола имеют константы скорости для реакции захвата электронов порядка $5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, следует ожидать, что полихлорбифенилы также имеют константы скорости этой реакции такого порядка.

В работе [31] исследован γ -радиолиз трансформаторного масла при низкой концентрации в масле ПХБ (75 мг/кг) и 1,2,4-трихлорбензола (ТХБ). В качестве ПХБ был использован Kanachlor-500 со средним количеством атомов хлора в молекуле, равным 5,2. Установлено, что уменьшение содержания ПХБ и ТХБ в масле, в зависимости от поглощенной дозы происходит независимо. Определены скорости разложения ПХБ в трансформаторном масле и в системе ПХБ + ТХБ (дозовая константа), рассчитанные по формуле:

$$d = \frac{-1}{D} \ln \left(\frac{C}{C_0} \right),$$

где C_0 – начальная концентрация ПХБ или ТХБ, C – концентрация после радиолиза, D – поглощенная доза.

Значения дозовых констант для разложения ПХБ при дозе облучения 108 кГр были равны $0,0146 \text{ кГр}^{-1}$ и $0,0153 \text{ кГр}^{-1}$, соответственно, для радиолиза Kanachlor-500 и системы Kanachlor-500 + трихлорбензол. Как видно, скорости разложения незначительно отличаются друг от друга. Аналогичные данные получены для скорости разложения ТХБ при радиолизе вышеуказанных систем: при наличии ТХБ скорость разложения равна $0,016 \text{ кГр}^{-1}$, для системы ПХБ + ТХБ – $0,019 \text{ кГр}^{-1}$. Установлено, что с увеличением начальной концентрации ПХБ в масле скорость разложения ПХБ росла в интервале 75–1100 мг/кг. Предполагается механизм дехлорирования молекул ПХБ при

радиолизе трансформаторного масла, основанный на захвате электронов. Стационарная концентрация электронов вычисляется по следующей формуле:

$$[e^-] = \frac{P}{\alpha[+] + k[\text{ПХБ}]},$$

где α – константа скорости рекомбинации электронов с положительными ионами, k – константа скорости захвата электронов молекулами ПХБ, P – скорость образования электронов, $[+]$ – концентрация положительных ионов.

В работе [32] исследовано влияние γ -излучения на разложение полихлорированных бифенилов в гидравлических маслах. Установлено, что при начальной концентрации ПХБ в диапазоне 238,7–23171,5 мг/кг увеличение дозы облучения от 150 до 250 кГр приводило к уменьшению суммарной концентрации ПХБ. Степень разложения ПХБ при дозе 250 кГр уменьшалась от 78,5 до 63,3% с ростом начальной концентрации ПХБ. В состав ПХБ входили моно-, ди-, три и тетрахлорбифенилы. Степень разложения отдельных изомеров зависела от начальной концентрации и от типа изомера. При этом монохлорбифенилы легче разлагались при низких концентрациях, а высокохлорированные – при высоких концентрациях ПХБ в масле.

Результаты исследования радиолиза трансформаторного масла с использованием различных видов излучения представлены в таблице 3.

Таблица 3. Радиолиз трансформаторного масла с использованием различных видов излучения

Авторы	Год	Источник излучения	Масло	ПХБ	Доза	Начальная концентрация ПХБ	Концентрация ПХБ после облучения	Величина D, кГр
Webber [33]	1983	Стронций-90	Светлое изоляционное масло	Arochlor 1260	1320	40 мг/кг	Частичное дехлорирование	Не вычисляли
					2640	40 мг/кг	Полное дехлорирование	Не вычисляли
					1540	12000 мг/кг	Заметного разложения не наблюдается	Не вычисляли
Mincher et al. [27]	1996	Использованное ядерное топливо	Трансформаторное масло (Shell Diala A)	Arochlor 1260	229	5000 мг/л	1800 мг/л	0,004
			Гидравлическое масло (Harvest King)	Arochlor 1260	229	5000 мг/л	520 мг/л	0,010
			Смешанное масло с хранилища	Arochlor 1260	757	92 мг/кг	2 мг/кг	0,005
Chaychian et al. [26]	1999	^{60}Co	Трансформаторное масло (Shell Diala AX)	2,2',6,6'-тетрахлорбифенил	240	270 мг/кг	16 ^(*1) мг/кг	0,012
Mincher [34]	2002	электронный луч	Трансформаторное масло	Arochlor 1242	2730	150-2700 мг/л	-	0,0075-0,021
(* 1) 2,2',6,6' тетрахлорбифенил (ПХБ 54) был полностью дехлорирован, хотя наблюдались некоторые конгенеры ПХБ 54. Сумма концентраций конгенов равна 16 мг/кг.								

В работе [35] проведено сравнительное дехлорирование ПХБ под

действием электронного пучка и микроволновой обработки. Радиоллиз ПХБ под действием электронного пучка проводили в присутствии изопропанола и щелочи NaOH. Установлено, что для повышения эффективности дехлорирования соотношение NaOH/Cl должно быть больше 1. Каталитическое дехлорирование проводили в растворе 2-пропанола и алкоксида Na в интервале температур 110–150°C. В качестве катализатора использовались переходные металлы (Pd, Pt, Ni, Co, Fe). Нагрев образцов проводили под действием микроволнового излучения. Наибольший эффект был получен в случае использования Pd при температуре 130°C. В качестве продуктов были получены бифенилы.

В работе [27] исследовано дехлорирование жидких отходов отработанного ядерного топлива, содержащих токсичные соединения, включая полихлорбифенилы, под действием γ -излучения для выяснения возможности применения радиационной технологии для очистки отходов. Установлено, что при содержании ПХБ 34–90 мг/кг, концентрация ПХБ уменьшалась до 2 мг/кг при дозе больше 1000 кГр, что соответствовало стандартам обработки ПХБ-содержащих отходов, принятым агентством по защите окружающей среды США (EPA). Показано, что для получения такого количества адсорбированной дозы можно использовать электронный ускоритель или промышленный изотопный источник.

В работе [36] исследован процесс дехлорирования ПХБ в присутствии различных растворителей, таких как 2-пропанол, этанол, 1,2,4-тетрагидронафталин, тетрагидрофуран и в присутствии NaOH под действием ускоренных электронов. Использованные образцы изомеров ПХБ в среднем содержали 5 атомов хлора. Исследовано влияние типа растворителей при разных начальных концентрациях ПХБ, влияние количества щелочи, воды и температуры на скорость дехлорирования. Сделан вывод, что эффективное дехлорирование ПХБ молекул происходило в присутствии 2-пропанола, щелочи и повышенной температуры (50 и 70°C).

Для оценки эффективности дехлорирования использовались два параметра: степень превращения ПХБ в бифенилы и степень дехлорирования ПХБ, которые рассчитывались по следующим формулам:

$$CB(\%) = \frac{[\text{Бифенил}]_{\text{конеч}}}{[\text{ПХБ}]_{\text{нач}}}$$

$$DD(\%) = \frac{[\text{ПХБ}]_{\text{нач}} - [\text{ПХБ}]_{\text{конеч}}}{[\text{ПХБ}]_{\text{нач}}} \times 100,$$

где $[\text{Бифенил}]_{\text{конеч}}$ – концентрация бифенила после облучения; $[\text{ПХБ}]_{\text{нач}}$ – начальная концентрация ПХБ; $[\text{ПХБ}]_{\text{конеч}}$ – конечная концентрация ПХБ после облучения.

В работе [37] изучена γ -радиолитическая деградация изомеров ПХБ в отходах краски. Установлено, что степень разложения зависит от поглощенной дозы и вида проб отходов. Общая концентрация ПХБ в различных пробах составляла 6345–21779 мг/кг. При дозе 200 кГр степень разложения ПХБ

достигала 18–90% для разных проб. Причем степень превращения была больше у проб, содержащих высокие концентрации ПХБ. Методом хроматографии был идентифицирован состав и определена степень превращения при 200 кГр конгенов ПХБ (от моно до гепта-изомеров).

В работе [38] изучен процесс γ -разложения полихлорбифенилов в трансформаторном масле. Концентрация ПХБ в трансформаторном масле изменялась в пределах 10637,71–14161,91 мг/кг. Исследовано влияние поглощенной дозы в интервале 150–250 кГр. Установлено, что в зависимости от образца, степень превращения ПХБ при 250 кГр составляла 47 и 78%. Изучена также кинетика изменения концентрации изомеров от моно- до октахлорбифенилов. Характер изменения кинетических кривых зависел от содержания и положения хлора в изомерах. Изучены также изменения некоторых физико-химических параметров, таких как кинематическая вязкость, плотность, пробивное напряжение, температура вспышки и другие в зависимости от поглощенной дозы.

В работе [39] 14 конгенов полихлорированных бифенилов подвергались γ -облучению в смеси в петролейном эфире и в растворе метанол/вода. Полученные продукты исследовались с помощью хроматографии и масс-спектрометрии. Выяснено, что процесс дехлорирования протекал более эффективно в смеси метанол/вода. Установлено, что реакционная способность полихлорбифенилов уменьшается в следующей последовательности: орто > пара > мета-изомеры. Но если орто-хлорированные бифенилы содержали атомы хлора в 2,5- или 3,6-положении, тогда наибольшую скорость разложения имели пара-замещенные полихлорированные бифенилы. Состав продуктов зависел от типа растворителя и от дозы облучения.

В патенте [40] описаны способы разработки радиолитических методов дехлорирования хлорорганических соединений в почве, жидких отходах и в отработанном трансформаторном масле. ПХБ соединения экстрагировали из образцов почв и подвергали облучению электронным пучком. Получена зависимость концентрации ПХБ от поглощенной дозы в присутствии таких растворителей, как изо-пропанол и трет-бутанол. Проведен расчет производительности электронного ускорителя по следующей формуле:

$$M = 3,6 \cdot 10^6 \left(\frac{PU}{D} \right),$$

где M – полученное количество дехлорированного продукта в течении 1 ч облучения, P – мощность электронного пучка, D – требуемая величина дозы, зависящая от начальной концентрации и степени конверсии, U – коэффициент использования электронного пучка.

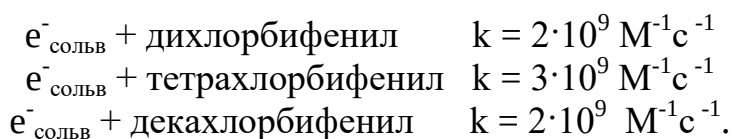
В патентах [41, 42] разработан способ деградации полихлорбифенилов под действием γ -излучения. В качестве источника ПХБ использовали отработанное ядерное топливо или источник изотопов. Способ позволяет очистить масло от полихлорированных бифенилов до концентрации 50 мг/кг при исходной концентрации ПХБ до 400 мг/кг. В качестве растворителя использовали метанол и изопропанол. Была изучена кинетика уменьшения концентрации тетра-, пента-, гекса-, гепта-изомеров ПХБ. Выявлены различия в

кинетики разложения – с повышением дозы концентрация тетра- и пентахлорбифенилов росла, а для гекса- и гепта-изомеров наблюдались максимумы. Установлено, что энергия γ -излучения в диапазоне 700–9000 кЭВ мало влияет на процесс дехлорирования.

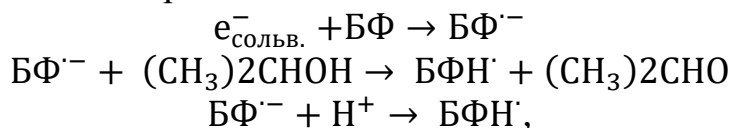
В работе [43] был изучен процесс дехлорирования полихлорбифенилов - Kanechlor-300, Kanechlor-400, пента- и дихлорбифенилов в органических растворителях, таких как 2-пропанол, метанол и метанол + щелочь под действием γ -излучения. Было установлено, что цепная реакция имела место только при использовании в качестве растворителя 2-пропанола. Выход $G_{(Cl^-)}$ достигал 450 молекул/100 эВ при концентрации КОН, равной $5 \cdot 10^{-2}$ М. Концентрация ионов хлора и водорода в присутствии метанола, 2-пропанола и н-гексана увеличивалась линейно с ростом поглощенной дозы. Также было установлено, что выход ионов хлора в присутствии 10^{-2} М кислорода или пероксида водорода не изменялся, что свидетельствует о том, что электроны (свободные или сольватированные), возникшие в результате γ -излучения не играют важную роль в образовании хлорид ионов. С ростом концентрации ПХБ увеличивался также радиационно-химический выход ионов хлора: $G_{(Cl^-)} = 0,3$ молекул/100 эВ при 0,3% ПХБ и $G_{(Cl^-)} = 5,8$ молекул/100М эВ при 10% ПХБ. При радиолитическом дехлорировании ПХБ в растворе 2-пропанола радиационно-химический выход хлора составляет $G_{(Cl^-)} = 6,7$ радикалов/100 эВ.

В работе [44] изучен механизм дехлорирования 2,6-дихлорбифенила в водном растворе под действием электронного потока и γ -излучения. Изучено образование ионов хлора и установлено, что при концентрации 1 ммоль л⁻¹ радиационно-химический выход ионов хлора при 30 кГр составляет 0,03 ммоль Дж⁻¹. При этом образуются монохлорбифенилы. Полное дехлорирование происходило при 600 кГр.

В работе [45] методом импульсного радиолиза определены константы скорости реакции $e_{\text{сольв.}}^-$ с различными изомерами хлорированных бифенилов при радиолизе этих изомеров в 2-пропаноле, которые составили соответственно:



При γ -радиолизе 2,6-дихлорбифенила, 2,6,2',6'-тетрахлорбифенила и 2,3,4,5,6,2',3',4',5',6'-декахлорбифенила в растворе Тритон Х-100 2% с ПАВ (~34 мМ) и 10 мМ буферного раствора карбоната определены радиационно-химические выходы Cl^- , которые составили: 0,04 (ди-), 0,08 (тетра-), 0,21 (дека-ПХБ) молекул/100 эВ. Идентифицированы также анион-радикалы бифенила, флуорена и фенантрена – компонентов, входящих в состав трансформаторного масла. Возможный механизм дехлорирования в случае ПХБ в трансформаторном масле представлен ниже:



где БФ – бифенил, БФ^- – бифенил анион радикал, Н – водород.

В работе [46] исследованы процессы радиационной обработки масел с целью их очистки от токсичных компонентов, включающих ПХБ, под действием ускоренных электронов. Производительность пилотной установки составляла 2 м³ в сутки. В таблице 4 приведены физико-химические характеристики трансформаторного масла до и после облучения.

Таблица 4. Физико-химические характеристики масла до и после облучения [46]

Характеристика		До облучения	После облучения
Кинематическая вязкость, мм ² /с	40°C	10,82	11,86
	100°C	2,589	2,763
Кислотное число, мг КОН/г		0,01	0,05
Стабильность по кислороду, 120°C, 75 ч	илистый, %	0,01	0,01
	Кислотное число (мг КОН/г)	0,38	0,55
Напряжение диэлектрического пробоя, кВ, 2,5мм		28,61	16,09
Объемное сопротивление, Ом·см, 80°C		1,1·10 ¹⁴	2,1·10 ¹²

Как видно из таблицы, облучение приводит к изменению характеристик масла: уменьшаются диэлектрические свойства и повышаются вязкость и кислотность масел. При этом концентрация ПХБ значительно снижается от 37 мг/кг до 0,5 мг/кг.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Ультрафиолетовое излучение считается одним из перспективных методов дехлорирования ПХБ, поскольку этот способ характеризуется высокой избирательностью, эффективностью, а также экологически безопасен [47–49]. Фотохимические методы можно применять для обезвреживания высокохлорированных конгенеров ПХБ, для которых не подходят реагентные и биотехнологические методы разложения [50]. При облучении молекулы ПХБ светом с длиной волны 250–300 нм происходит селективное возбуждение синглетного состояния, которое путем интеркомбинационной конверсии передается на триплетное состояние, инициируя процесс разложения молекулы по реакциям дехлорирования и замещения атомов хлора [51]. В спектрах поглощения ПХБ можно выделить три основных полосы: главная полоса в области 200–225 нм, к-полоса в диапазоне 245–265 нм и слабая полоса поглощения в интервале 220–240 нм. Первая из них присутствует в спектрах всех конгенеров ПХБ и соответствует переходу S0 → S2 в фенильном кольце. Вторая к-полоса наблюдается у неортозамещенных и монозамещенных ПХБ. Ее относят к сопряжению между фенильными кольцами и переходу S0 → S1. Эта полоса отмечена у более, чем 50 конгенеров, в то время как слабая полоса 220–240 нм зарегистрирована только для ПХБ 63, 74, 81 и 114.

В качестве источников УФ-излучения в исследованиях по фоторазложению ПХБ используются: 1) ртутная лампа низкого (254 нм) и среднего давления [47]; 2) ксеноновая лампа высокого давления (250–300 нм) [48]; 3) солнечный свет (> 280 нм) [52]. В последнее время стали применять

источники спонтанного УФ-излучения нового поколения – эксилампы, излучающие на переходах эксимеров инертных газов и эксиплексов (возбужденные состояния соединений атомов инертных газов с галогенами) [53]. Ксеноновые и криптоновые эксилампы были использованы в исследованиях фоторазложения хлорированных соединений [54, 55].

Известен способ дегалогенирования галогенсодержащих соединений, включая полихлорбифенилы, в присутствии водорода под действием УФ-света с длиной волны $\lambda_{\text{макс}} = 253,7$ нм. В качестве объекта исследования было использовано масло марки Arochlor 1254, которое содержит высокохлорированные бифенилы, а содержание хлора составляет 54% вес. В раствор Arochlor 1254 в метаноле добавляли NaOH. Процесс вели в при комнатной температуре и в водной среде. Установлено, что в результате УФ-облучения деградация полихлорбифенилов составила 95%. В результате облучения кислотность среды увеличивается. Другим недостатком этого способа является возникновение проблемы, связанной с неоднородным распределением УФ-излучения в объеме облучаемой среды [45].

В работе [56] исследована фотодеградация пяти изомеров ПХБ с различным положением хлора в молекуле в растворе ацетонитрил/вода в соотношении 80 : 20. Квантово-химические расчеты показывают, что молекулы ПХБ, не содержащие атом хлора в орто-положении, имеют плоскую структуру, тогда как наличие хотя бы одного атома хлора в орто-положении приводит к перпендикулярному расположению бензольных колец в пространстве. Установлено, что фото-инициированная деградация молекулы ПХБ с плоской конфигурацией меньше, чем у молекул ПХБ, где бензольные кольца располагаются в перпендикулярном положении по отношению друг к другу. В присутствии нано- TiO_2 скорость фотохимической деградации плоских молекул ПХБ увеличивается, а неплоских слегка уменьшается. В присутствии пероксида водорода скорость фотохимической деградации плоских молекул ПХБ сильно увеличивается (более, чем в 20 раз), а в случае неплоских молекул ПХБ наблюдается небольшой эффект, связанный с присутствием пероксида водорода, за исключением 2,3,5,6-тетрахлорбифенила. Относительные скорости фотохимической деградации уменьшались в ряду: 2,2',4,4'-ТХБ > 2,3,5,6-ТХБ > 2,6-ДХБ $\approx$ 3,3',4,4'-ТХБ > 3,4',5-ТХБ (ТХБ – трихлорбензол, ДХБ – дихлорбензол). Сделан вывод о том, что комбинированное использование H_2O_2 с солнечным излучением является эффективной «зеленой» технологией для дехлорирования ПХБ.

Фотохимическое дехлорирование полихлорбифенилов [57–59] изучено в присутствии растворителя и пероксида водорода. Установлено, что под действием излучения ртутной лампы низкого давления в смеси изомеров ПХБ 101, ПХБ 138, ПХБ 153, ПХБ 180, ПХБ 1194, ПХБ 11260 с концентрацией (мкг/л) 1190, 2500, 2965, 2920, 2130, 16240 выход разложения изомеров составил соответственно 2,0; 0,5; 0,04; 0,0; 1,2; 0,0% при времени облучения 6 ч. При использовании в качестве растворителя этанола, с ростом интенсивности излучения эффективность разложения ПХБ изомеров возрастала. Установлено также сенсibiliзирующее влияние пероксида водорода на фотолитическое

разложение молекул ПХБ.

В работе [60] исследовано фотохимическое дехлорирование ПХБ 138 в трансформаторном масле в присутствии 2-пропанола под действием УФ-излучения при $\lambda = 254$ нм и видимого света в присутствии голубого-метилена и триэтиламина. Установлено влияние количества трансформаторного масла, красителя и триэтиламина на скорость реакции. Для разложения 30–73 мг/кг ПХБ в трансформаторном масле концентрации красителя и триэтиламина составили 0,5 г/л и 58,08 г/л, соответственно. Установлено, что кислород из-за способности тушения возбужденного состояния молекул ПХБ отрицательно влияет на эффективность процесса дехлорирования.

В работе [61] исследован процесс фотодеградации полихлорбифенилов в водной среде под действием УФ-излучения. Продукты дехлорирования проанализированы методами масс-спектрометрии и хроматографии. Определена концентрация Cl^- методом аргентометрического титрования и измерены рН показатели облученного раствора. Установлено, что с ростом концентрации ПХБ (Arochlor 1260) от 1 до 40 мг/кг эффективность дехлорирования увеличивалась.

ВЫВОДЫ

Проведенный анализ вышеуказанных литературных данных по радиационно-химическим и фотохимическим процессам дехлорирования ПХБ, позволяет сделать следующие выводы:

- ✓ Изучено радиолитическое разложение молекул ПХБ под действием различных видов излучения (γ -излучения, ускоренные электроны, продукты деления) в присутствии полярных (метанол, этанол, изопропанол) и неполярных (гексан) растворителей. Установлено, что радиационно-химический выход ПХБ составляет порядка 1 молекула/100 эВ.
- ✓ В присутствии щелочи в растворе ПХБ в изопропанол и изобутаноле происходит дехлорирование ПХБ по цепному механизму. Скорость цепного процесса сильно зависит от наличия кислорода и уменьшается с ростом поглощенной дозы. Радиационно-химический выход разложения ПХБ растет с повышением исходной концентрации щелочи до 2% в растворе, что связано с их ограниченной растворимостью в изопропанол при концентрации $> 3,5\%$ (KOH).
- ✓ Акцепторы электронов, такие как бифенилы, циклогексан, полициклические соединения и нитробензол сильно подавляют радиолитическое дехлорирование ПХБ.
- ✓ Радиолитическое разложение ПХБ изучено в технических маслах, таких как трансформаторные, гидравлические масла, а также в отходах краски. Показано, что полное дехлорирование наблюдается только при низких концентрациях ПХБ при дозах 100–200 кГр независимо от вида излучения.
- ✓ Механизм реакций дехлорирования изучали двумя методами: методом акцепторов электронов и импульсного радиолиза. Установлено, что

основным процессом деградации ПХБ является их реакция с электронами и отрицательными анион-радикалами, последние непосредственно идентифицированы методом импульсного радиолиза.

- ✓ Исследование фотолиза в области УФ-излучения показало, что скорость фотоинициированной деградации меньше для молекул, у которых бензольные кольца располагается в плоском положении по отношению друг к другу.
- ✓ С целью повышения скорости фотохимической деградации процесс ведут в присутствии нано- TiO_2 , пероксида водорода и таких красителей как метиленовый-голубой и триэтиламин. В последнем случае фотохимическое разложение проводили под действием солнечного излучения с целью проведения сенсibilизированного фотолиза ПХБ. При фотолизе ПХБ-содержащих растворов кислород уменьшает эффективность процесса из-за способности тушения возбужденных молекул ПХБ.

Список литературы:

1. Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А. Полихлорбифенилы: проблемы загрязнения окружающей среды и технологические методы обезвреживания // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 8. С. 788.
2. Какарека С.В., Кухарчик Т.И., Хомич В.С. Стойкие органические загрязнители: источники и оценка выбросов. Минск: РУП «Минсктиппроект», 2003. 220 с.
3. Ключев Н.А., Бродский Е.С. Полихлорированные бифенилы. Супертоксиканты XXI века // Инф. выпуск № 5 ВИНТИ (Москва). 2000. С. 31.
4. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях. http://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/pdf/pollutants.pdf (дата обращения: 15.10.2019).
5. Environmentally Sound Management and Disposal of Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the Republic of Azerbaijan (GF/AZE/10/001). https://www.unido.org/sites/default/files/2014-06/AZE_GFAZE10001_MTE-2013_130529_0.pdf (дата обращения: 15.10.2019).
6. National Implementation Plan under the Stockholm Convention on POPs. Republic of Azerbaijan (2007-2020). Baku, 2007. P. 46, 107. <http://chm.pops.int/Implementation/NationalImplementationPlans/NIPTransmission/tabid/253/ctl/Download/mid/13657/Default.aspx?id=9&ObjID=8178> (дата обращения: 15.10.2019).
7. Янин Е.П. Полихлорированные бифенилы в окружающей среде. М.: Диалог-МГУ, 1997. 35 с.
8. Urbaniak M. Polychlorinated biphenyls: Sources, distribution and transformation in the environment - A literature review // Acta Toxicologica. 2007. V. 15. No. 2. P. 83.
9. Coglianò V.J. Assessing the cancer risk from environmental PCBs // Environ. Health Persp. 1998. V. 106. No. 6. P. 317. DOI: <https://doi.org/10.1289/ehp.98106317>.
10. Kopf P.G., Waler M.K. Overview of developmental heart defects by dioxins, PCBs, and pesticides // J. Environ. Sci. Health. Part C. 2009. V. 27. P. 276.
11. Ross G. The public health implications of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment // Ecotoxicol. Environ. Safety. 2004. V. 59. P. 275. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2004.06.003>.
12. Silberhorn E.M., Glauret H.P., Robertson L.W. Critical Reviews in: Carcinogenicity of Polyhalogenated Biphenyls: PCBs and PBBs // Crit. Rev. Toxicol. 1990. V. 20. P. 440. DOI: <https://doi.org/10.3109/10408449009029331>.
13. Qurbanov M.Ə., Qurbanov Ə.H., Şəfiyeva Ş.M., Aliyeva S.H. PXB-li yağların radiasiya kimyəvi

üsulla təmizlənməsi // Akademik T.Şahmurovun 85 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi konfransı. Bakı: 2011. S. 216.

14. *Гурьев А.С.* Итоговый отчет. Разработка технологических и логистических решений для внедрения системы сбора и утилизации полихлорбифенилов (ПХБ) и ПХБ-содержащего оборудования в арктической зоне российской Федерации. Санкт-Петербург: 2010. С. 12-73.
15. *Singh A., Kremers W., Smalley P., Bennet G.S.* // Radiolytic dechlorination of polychlorinated biphenyls // *Journal of Radiation Physics and Chemistry*. 1985. V. 25. No. 1–3. P. 11. DOI: [https://doi.org/10.1016/0146-5724\(85\)90244-4](https://doi.org/10.1016/0146-5724(85)90244-4).
16. *Amirova Z., Katsnelson B., Beresneva O.* “Sovtol” (Commercial PCBs) neutralization: toxicological assessment of technology // *Organohalogenated Compounds*. 2001. V. 54. P. 167.
17. Базельская конвенция о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением. <http://www.basel.int/TheConvention/Overview/tabid/1271/Default.aspx> (дата обращения: 15.10.2019).
18. *Mujeebur R., Pistone L., Trifirö F., Miertus S.* Destruction Technologies for polychlorinated biphenyls (PCBs) // ICS-UNIDO Publications. Proceedings of Expert Group Meetings on POPs and Pesticides Contamination: Remediation Technologies (April 2000) and on Clean Technologies for the Reduction and Elimination of POPs (May 2000). P. 13.
19. *Curry R.D., Mincher B.J.* The status of PCB radiation chemistry research; prospects for waste treatment in nonpolar solvents and soils // *Radiation Physics and Chemistry*. 1999. V. 56. No. 4. P. 493. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(99\)00336-9](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(99)00336-9).
20. *Джаванишрова А.А., Искендерова З.И., Маммедов С.Г. и др.* Численное моделирование радиационно-химических превращений полихлорированных бифенилов в растворе гексана, изопропилового спирта щелочи KOH // *Бюллетень науки и практики*. 2017. № 4. С. 22. DOI: 10.5281/zenodo.546272.
21. *Искендерова З.И., Джаванишрова А.А., Курбанов М.А.* Исследование фотолиза полихлорбифенилсодержащего трансформаторного масла методом УФ-спектроскопии // *Оптика и спектроскопия*. 2016. Т. 120. № 5. С. 877. DOI: 10.7868/S0030403416040103.
22. *Искендерова З.И., Курбанов М.А.* Влияние примесей хлорированных бифенилов на радиолитический трансформаторного масла // *Химия высоких энергий*. 2019. Т. 53. № 2. С. 123. DOI: 10.1134/S0023119319020062.
23. *Iskenderova Z.I.* A comparative study of the radiolysis of used transformer and oil containing 1,2,4-trichlorobenzene under the influence of gamma-radiation // *Вопросы атомной науки и техники*. 2019. № 5(123). С. 191.
24. *Borja J., Taleon D.M., Auresenia J., Gallardo S.* Polychlorinated biphenyls and their biodegradation // *Process Biochemistry*. 2005. V. 40. No. 6. P. 1999. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.08.006>.
25. *Липштейн Р.А., Шахнович М.М.* Трансформаторное масло. М.: Энергоатомиздат, 1983. С. 11-12.
26. *Chaychian M., Silverman J., Al-Sheikhly M. et al.* Ionizing Radiation Induced Degradation of Tetrachlorobiphenyl in Transformer Oil // *Environmental Scientific Technologies*. 1999. V. 33. No. 14. P. 2461. DOI: <https://doi.org/10.1021/es9900914>.
27. *Mincher J., Arbon R., Schwendiman, G.L.* Decomposition of PCBs in oils using gamma radiolysis. A Treatability Study - Final Report. 1996. P. 13-15.
28. *Shinozaki Y.* Radiolytic dechlorination of PCB (polychlorinated biphenyl) // *Chemical Industry*. 1974. V. 25. P. 1610.
29. *Sawai T., Shimokawa T., Shinozaki Y.* The Radiolytic-chain dechlorination of polychlorinated biphenyls in alkaline 2-propanol solutions // *Bulletin of Chemical Society of Japan*. 1974. V. 47. No. 8. P. 1889. DOI: <https://doi.org/10.1246/bcsj.47.1889>.
30. *Sherman W.V.* Radical-initiated chain dehalogenation of alkyl halides in alkaline alcoholic solution // *J. Phys. Chem.* 1968. V. 72. No. 6. P. 2287. DOI: <https://doi.org/10.1021/j100852a093>.

31. *Tajima N., Hasegawa J., Horioko K.* An Approach to Reuse of PCB-Contaminated Transformer Oil Using Gamma Radiolysis // *Journal of Nuclear Science and Technology*. 2008. V. 45. No. 7. P. 601. <http://dx.doi.org/10.3327/jnst.45.601>.
32. *Singh R., Khandal R., Gurdeep S.* Effect of gamma radiation on destruction of toxic polychlorinated biphenyls (PCBs) in hydraulic oils // *Appl. Sci. Environ. Manag.* 2007. V. 11. No. 4. P. 143.
33. *Webber I.* The radiolytic degradation of polychlorinated biphenyls in electrical insulating oils // Canadian Electrical Association (CEA) Montreal, Quebec, 1983. P.70.
34. *Mincher B.I., Brey R.R., Rodriguez R.G.* Increasing PCB radiolysis rates in transformer oil // *Rad.Phys. and Chem.* 2002. V. 65. No. 4-5. P. 461. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(02\)00361-4](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(02)00361-4).
35. *Calinescu I., Trifan A., Martin D. et al.* // 11th International Conf. on Environmental Science and Technology. Crete, 2009. P. 107-113.
36. *Trifan A., Calinescu I., Martin D.* Transformation of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) into Non-Hazardous Products by Electron Beam Treatment // *Rev. Chim.* 2009. V. 60. No. 10. P. 1053.
37. *Singh R., Khandal R., Gurdeep S.* Radiation induced degradation of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) pollutants in paint scrapings // *J. Environ. Sci. Eng.* 2009. V. 51. No. 1. P. 73.
38. *Singh R.K., Nayak P., Niyogi U.K. et al.* Gamma radiation process for destruction of toxic polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oils // *J. Environ. Sci. Eng.* 2006. V. 48. No. 1. P. 45.
39. *Lepine F., Masse R.* Degradation pathways of PCB upon gamma irradiation // *Environmental Health Perspectives*. 1990. V. 89. P. 183. DOI: <https://doi.org/10.1289/ehp.89-1567774>.
40. Patent 7175816B2 US, 2007.
41. Patent 5799257 US, 1998.
42. Patent 4144152 US, 1979.
43. *Sawai T., Shinozaki Y.* Radiolytic dechlorination of polychlorinated biphenyls (PCB) in organic solutions // *Chemistry Letters Chemical Society of Japan*. 1972. V. 1. No. 10. P. 865. DOI: <https://doi.org/10.1246/cl.1972.865>.
44. *Al-Sheikhly M., Silveraman J., Neta P.* Mechanisms of Ionizing Radiation-Induced Destruction of 2,6-Dichlorobiphenyl in Aqueous Solutions // *Environmental Science Technology*. 1997. V. 31. No. 9. P. 2473. DOI: <https://doi.org/10.1021/es960741t>.
45. *Chaychian M., Silverman J., Al-Sheikhly M.* // 25th Miller Conference on Radiation Chemistry. United Kingdom: Buxton, 2007. P. 898.
46. *Lee M.J., Jung I.H., Jo S.K.* Radiation Treatment of Toxic Chemicals // *Proceedings of International Conference on Perspectives of Peaceful Use of Nuclear Energy*. Baku, Azerbaijan: Institute of Radiations Problems NAS of Azerbaijan, 2010. P. 148.
47. *Yao Y., Kakimoto K., Ogawa H.I. et al.* Photodechlorination pathways of non-ortho substituted PCBs by ultraviolet irradiation in alkaline 2-propanol // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1997. V. 59. P. 238. DOI: 10.1007/s001289900470.
48. *Koshioka M., Kanazawa J., Murai T.* Photodegradation of decachlorobiphenyl // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1987. V. 38. No. 3. P. 409. DOI: 10.1007/bf01606607.
49. *Jones C.G., Silverman J., Al-Sheikhly M. et al.* Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls in Industrial Transformer Oil by Radiolytic and Photolytic Methods // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. No. 24. P. 5773. DOI: <https://doi.org/10.1021/es030412i>.
50. *Abramowicz D.A.* Aerobic and anaerobic biodegradation of PCBs: a review // *Crit. Rev. Biotechnol.* 1990. V. 10. P. 241. DOI: <https://doi.org/10.3109/07388559009038210>.
51. *Ruzo L.O., Zabik M.K., Schuetz R.D.* Photochemistry of bioactive compounds. Photochemical processes of polychlorinated biphenyls // *J. American Chem. Soc.* 1974. V. 96. No. 12. P. 3809. DOI: 10.1021/ja00819a016.
52. *Crossby D.G., Moilanen K.W.* Photodecomposition of chlorinated biphenyls and dibenzofurans // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1973. V. 10. No. 6. P. 372. DOI:

<https://doi.org/10.1007/BF01721006>.

53. Xu X. Dielectric barrier discharge - Properties and applications // *Thin Solid Films*. 2001. V. 390. No. 1-2. P. 237–242. DOI: 10.1016/S0040-6090(01)00956-7.
54. Nohr R.S., Mac Donald J.G., Kogelschatz U. et al. Application of excimer incoherent-UV sources as a new tool in photochemistry: photodegradation of chlorinated dibenzodioxins in solution and adsorbed on aqueous pulp sludge // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1994. V. 79. No. 1-2. P. 141. DOI: [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(93\)03752-3](https://doi.org/10.1016/1010-6030(93)03752-3).
55. Матафонова Г.Г., Батоев В.Б., Соснин Э.А., Christofi N. Комбинированный метод деградации хлорфенолов // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2008. Т. 16. № 2. С. 191.
56. Dasary S., Saloni J., Fletcher A. et al. Photodegradation of Selected PCBs in the Presence of Nano-TiO₂ as Catalyst and H₂O₂ as an Oxidant // *Int. J. Environ. Res. Pub. Health*. 2010. V. 7. No. 11. P. 3987. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph7113987>.
57. Asilian H., Gholamnia R., Rezafee A. et al. Photochemical of Polychlorinated biphenyl by the photolysis and solvent // *J. Appl. Sci. Environ. Manag.* 2010. V. 14. No. 4. P. 107. DOI: <http://dx.doi.org/10.4314/jasem.v14i4.63281>.
58. Wong K.H., Wong P.H. Degradation of Polychlorinated Biphenyls by UV-Catalyzed Photolysis // *Human and Ecological Risk Assessment*. 2006. V. 12. No. 2. P. 259. DOI: <https://doi.org/10.1080/10807030500531547>.
59. Xue L., Lei F., Jun H., Gang Y. Photolysis of mono-through deca-chlorinated biphenyls by ultraviolet irradiation in *n*-hexane and quantitative structure-property relationship analysis // *J. Environ. Sci.* 2008. V. 20. P. 753. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62123-3](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62123-3).
60. Kong J., Achari G., Langford C. Dechlorination of polychlorinated biphenyls in transformer oil using UV and visible light // *Journal of Environmental Science and Health*. 2013. V. 48. No. 1. P. 92. DOI: <https://doi.org/10.1080/10934529.2012.707856>.
61. Centeno C., Estrellan C., Maridable J. et al. Degradation of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Water Matrix Using UV/H₂O₂ Effect Of Initial PCB Concentration and Analysis of Reaction Product // *ASEAN Journal of Chemical Engineering*. 2006. V. 6. No. 1. P. 28. DOI: <https://doi.org/10.22146/ajche.50151>.

References:

1. Zhanaveskin L.N., Aver'yanov V.A. Polychlorobiphenyls: problems of the pollution of the environment and technological neutralisation methods // *Russian Chemical Reviews*. 1998. V. 67 (8). P. 713. DOI: <http://dx.doi.org/10.1070/RC1998v067n08ABEH000412>.
2. Kakareka S.V., Kukharchik T.I., Khomich V.S. Persistent organic pollutants: sources and pollution estimates. Minsk: Minsktippromekt, 2003. 220 p. [in Russian].
3. Klyuev N.A., Brodskii E.S. Polychlorinated biphenyls. Superecotoxicants of XXI century // *Bulletin No. 5. VINITI (Moscow)*. 2000. P. 31 [in Russian].
4. Stockholm Convention on persistent organic pollutants. http://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/pdf/pollutants.pdf (accessed: 15.10.2019).
5. Environmentally Sound Management and Disposal of Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the Republic of Azerbaijan (GF/AZE/10/001). https://www.unido.org/sites/default/files/2014-06/AZE_GFAZE10001_MTE-2013_130529_0.pdf (дата обращения: 15.10.2019).
6. National Implementation Plan under the Stockholm Convention on POPs. Republic of Azerbaijan (2007-2020). Baku, 2007. P. 46, 107. <http://chm.pops.int/Implementation/NationalImplementationPlans/NIPTransmission/tabid/253/c tl/Download/mid/13657/Default.aspx?id=9&ObjID=8178> (дата обращения: 15.10.2019).
7. Yanin E.P. Polychlorinated biphenyls in the environment. M.: Dialog-MGU, 1997. 35 p. [in Russian].

8. *Urbaniak M.* Polychlorinated biphenyls: Sources, distribution and transformation in the environment - A literature review // *Acta Toxicologica*. 2007. V. 15. No. 2. P. 83.
9. *Cogliano V.J.* Assessing the cancer risk from environmental PCBs // *Environ. Health Persp.* 1998. V. 106. No. 6. P. 317. DOI: <https://doi.org/10.1289/ehp.98106317>.
10. *Kopf P.G., Waler M.K.* Overview of developmental heart defects by dioxins, PCBs, and pesticides // *J. Environ. Sci. Health. Part C*. 2009. V. 27. P. 276.
11. *Ross G.* The public health implications of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment // *Ecotoxicol. Environ. Safety*. 2004. V. 59. P. 275. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2004.06.003>.
12. *Silberhorn E.M., Glauret H.P., Robertson L.W.* Critical Reviews in: Carcinogenicity of Polyhalogenated Biphenyls: PCBs and PBBs // *Crit. Rev. Toxicol.* 1990. V. 20. P. 440. DOI: <https://doi.org/10.3109/10408449009029331>.
13. *Qurbanov M.Ə., Qurbanov Ə.H., Şəfiyeva Ş.M., Aliyeva S.H.* PXB-li yağların radiasiya kimyəvi üsulla təmizlənməsi // *Akademik T.Şahtaxtinskiyin 85 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi konfransı*. Bakı: 2011. S. 216 [in Azerbaijani].
14. *Gurnev A.S.* Final report. Development of technological and logistic solutions for implementation of a system for collection and disposal of polychlorinated biphenyls (PCBs) and PCB-containing equipment in the Arctic zone of the Russian Federation. SPb.: 2010. P. 12-73 [in Russian].
15. *Singh A., Kremers W., Smalley P., Bennet G.S.* // Radiolytic dechlorination of polychlorinated biphenyls // *Journal of Radiation Physics and Chemistry*. 1985. V. 25. No. 1–3. P. 11. DOI: [https://doi.org/10.1016/0146-5724\(85\)90244-4](https://doi.org/10.1016/0146-5724(85)90244-4).
16. *Amirova Z., Katsnelson B., Beresneva O.* “Sovtol” (Commercial PCBs) neutralization: toxicological assessment of technology // *Organohalogenated Compounds*. 2001. V. 54. P. 167.
17. Basel Convention on the control of transboundary movements of hazardous wastes and their disposal. <http://www.basel.int/TheConvention/Overview/tabid/1271/Default.aspx> (accessed: 15.10.2019).
18. *Mujeebur R., Pistone L., Trifirö F., Miertus S.* Destruction Technologies for polychlorinated biphenyls (PCBs) // *ICS-UNIDO Publications. Proceedings of Expert Group Meetings on POPs and Pesticides Contamination: Remediation Technologies (April 2000) and on Clean Technologies for the Reduction and Elimination of POPs (May 2000)*. P. 13.
19. *Curry R.D., Mincher B.J.* The status of PCB radiation chemistry research; prospects for waste treatment in nonpolar solvents and soils // *Radiation Physics and Chemistry*. 1999. V. 56. No. 4. P. 493. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(99\)00336-9](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(99)00336-9).
20. *Djavanshirova A.A., Iskenderova Z.I., Mamedov S.G. et al.* Numerical Modeling of Radiation-Chemical Transformations of Polychlorinated Biphenyls in Solution of Hexane Isopropyl Alcohol and Alkali KOH // *Byulleten' nauki i praktiki [Bulletin of Science and Practice]*. 2017. No. 4. P. 22. DOI: 10.5281/zenodo.546272 [in Russian].
21. *Iskenderova Z.I., Djavanshirova A.A., Kurbanov M.A.* A study of photolysis of polychlorobiphenyl-containing transformer oil by UV spectroscopy // *Optics and spectroscopy*. 2016. V. 120. No. 5. P. 877. DOI: 10.1134/S0030400X1604010X.
22. *Iskenderova Z.I., Kurbanov M.A.* Influence of impurities of chlorinated biphenyls on radiolysis of transformer oil // *Khimiya vysokikh energiy [High energy chemistry]*. 2019. V. 53. No. 2. P. 123. DOI: 10.1134/S0023119319020062 [in Russian].
23. *Iskenderova Z.I.* A comparative study of the radiolysis of used transformer and oil containing 1,2,4-trichlorobenzene under the influence of gamma-radiation // *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki [Problems of atomic science and technology]*. 2019. No. 5(123). C. 191.
24. *Borja J., Taleon D.M., Auresenia J., Gallardo S.* Polychlorinated biphenyls and their biodegradation // *Process Biochemistry*. 2005. V. 40. No. 6. P. 1999. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.08.006>.
25. *Lipshtein R.A., Shakhnovich M.M.* Transformer oil. M.: Energoatomizdat, 1983. P. 11-12 [in Russian].

26. *Chaychian M., Silverman J., Al-Sheikhly M. et al.* Ionizing Radiation Induced Degradation of Tetrachlorobiphenyl in Transformer Oil // *Environmental Scientific Technologies*. 1999. V. 33. No. 14. P. 2461. DOI: <https://doi.org/10.1021/es9900914>.
27. *Mincher J., Arbon R., Schwendiman, G.L.* Decomposition of PCBs in oils using gamma radiolysis. A Treatability Study - Final Report. 1996. P. 13-15.
28. *Shinozaki Y.* Radiolytic dechlorination of PCB (polychlorinated biphenyl) // *Chemical Industry*. 1974. V. 25. P. 1610.
29. *Sawai T., Shimokawa T., Shinozaki Y.* The Radiolytic-chain dechlorination of polychlorinated biphenyls in alkaline 2-propanol solutions // *Bulletin of Chemical Society of Japan*. 1974. V. 47. No. 8. P. 1889. DOI: <https://doi.org/10.1246/bcsj.47.1889>.
30. *Sherman W.V.* Radical-initiated chain dehalogenation of alkyl halides in alkaline alcoholic solution // *J. Phys. Chem.* 1968. V. 72. No. 6. P. 2287. DOI: <https://doi.org/10.1021/j100852a093>.
31. *Tajima N., Hasegawa J., Horioko K.* An Approach to Reuse of PCB-Contaminated Transformer Oil Using Gamma Radiolysis // *Journal of Nuclear Science and Technology*. 2008. V. 45. No. 7. P. 601. <http://dx.doi.org/10.3327/jnst.45.601>.
32. *Singh R., Khandal R., Gurdeep S.* Effect of gamma radiation on destruction of toxic polychlorinated biphenyls (PCBs) in hydraulic oils // *Appl. Sci. Environ. Manag.* 2007. V. 11. No. 4. P. 143.
33. *Webber I.* The radiolytic degradation of polychlorinated biphenyls in electrical insulating oils // *Canadian Electrical Association (CEA) Montreal, Quebec*, 1983. P.70.
34. *Mincher B.I., Brey R.R., Rodriguez R.G.* Increasing PCB radiolysis rates in transformer oil // *Rad.Phys. and Chem.* 2002. V. 65. No. 4-5. P. 461. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(02\)00361-4](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(02)00361-4).
35. *Calinescu I., Trifan A., Martin D. et al.* // 11th International Conf. on Environmental Science and Technology. Crete, 2009. P. 107-113.
36. *Trifan A., Calinescu I., Martin D.* Transformation of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) into Non-Hazardous Products by Electron Beam Treatment // *Rev. Chim.* 2009. V. 60. No. 10. P. 1053.
37. *Singh R., Khandal R., Gurdeep S.* Radiation induced degradation of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) pollutants in paint scrapings // *J. Environ. Sci. Eng.* 2009. V. 51. No. 1. P. 73.
38. *Singh R.K., Nayak P., Niyogi U.K. et al.* Gamma radiation process for destruction of toxic polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oils // *J. Environ. Sci. Eng.* 2006. V. 48. No. 1. P. 45.
39. *Lepine F., Masse R.* Degradation pathways of PCB upon gamma irradiation // *Environmental Health Perspectives*. 1990. V. 89. P. 183. DOI: <https://doi.org/10.1289/ehp.89-1567774>.
40. Patent 7175816B2 US, 2007.
41. Patent 5799257 US, 1998.
42. Patent 4144152 US, 1979.
43. *Sawai T., Shinozaki Y.* Radiolytic dechlorination of polychlorinated biphenyls (PCB) in organic solutions // *Chemistry Letters Chemical Society of Japan*. 1972. V. 1. No. 10. P. 865. DOI: <https://doi.org/10.1246/cl.1972.865>.
44. *Al-Sheikhly M., Silverman J., Neta P.* Mechanisms of Ionizing Radiation-Induced Destruction of 2,6-Dichlorobiphenyl in Aqueous Solutions // *Environmental Science Technology*. 1997. V. 31. No. 9. P. 2473. DOI: <https://doi.org/10.1021/es960741t>.
45. *Chaychian M., Silverman J., Al-Sheikhly M.* // 25th Miller Conference on Radiation Chemistry. United Kingdom: Buxton, 2007. P. 898.
46. *Lee M.J., Jung I.H., Jo S.K.* Radiation Treatment of Toxic Chemicals // *Proceedings of International Conference on Perspectives of Peaceful Use of Nuclear Energy*. Baku, Azerbaijan: Institute of Radiations Problems NAS of Azerbaijan, 2010. P. 148.

47. Yao Y., Kakimoto K., Ogawa H.I. *et al.* Photodechlorination pathways of non-ortho substituted PCBs by ultraviolet irradiation in alkaline 2-propanol // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1997. V. 59. P. 238. DOI: 10.1007/s001289900470.
48. Koshioka M., Kanazawa J., Murai T. Photodegradation of decachlorobiphenyl // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1987. V. 38. No. 3. P. 409. DOI: 10.1007/bf01606607.
49. Jones C.G., Silverman J., Al-Sheikhly M. *et al.* Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls in Industrial Transformer Oil by Radiolytic and Photolytic Methods // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. No. 24. P. 5773. DOI: <https://doi.org/10.1021/es030412i>.
50. Abramowicz D.A. Aerobic and anaerobic biodegradation of PCBs: a review // *Crit. Rev. Biotechnol.* 1990. V. 10. P. 241. DOI: <https://doi.org/10.3109/07388559009038210>.
51. Ruzo L.O., Zabik M.K., Schuetz R.D. Photochemistry of bioactive compounds. Photochemical processes of polychlorinated biphenyls // *J. American Chem. Soc.* 1974. V. 96. No. 12. P. 3809. DOI: 10.1021/ja00819a016.
52. Crossby D.G., Moilanen K.W. Photodecomposition of chlorinated biphenyls and dibenzofurans // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1973. V. 10. No. 6. P. 372. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01721006>.
53. Xu X. Dielectric barrier discharge - Properties and applications // *Thin Solid Films.* 2001. V. 390. No. 1-2. P. 237–242. DOI: 10.1016/S0040-6090(01)00956-7.
54. Nohr R.S., Mac Donald J.G., Kogelschatz U. *et al.* Application of excimer incoherent-UV sources as a new tool in photochemistry: photodegradation of chlorinated dibenzodioxins in solution and adsorbed on aqueous pulp sludge // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1994. V. 79. No. 1-2. P. 141. DOI: [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(93\)03752-3](https://doi.org/10.1016/1010-6030(93)03752-3).
55. Matafonova G.G., Batoev V.B., Sosnin E.A., Christofi N. Combined method of degradation of chlorophenols // *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya* [Chemistry for sustainable development]. 2008. V. 16. No. 2. P. 191 [in Russian].
56. Dasary S., Saloni J., Fletcher A. *et al.* Photodegradation of Selected PCBs in the Presence of Nano-TiO₂ as Catalyst and H₂O₂ as an Oxidant // *Int. J. Environ Res. Pub. Health.* 2010. V. 7. No. 11. P. 3987. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph7113987>.
57. Asilian H., Gholamnia R., Rezafee A. *et al.* Photochemical of Polychlorinated biphenyl by the photolysis and solvent // *J. Appl. Sci. Environ. Manag.* 2010. V. 14. No. 4. P. 107. DOI: <http://dx.doi.org/10.4314/jasem.v14i4.63281>.
58. Wong K.H., Wong P.H. Degradation of Polychlorinated Biphenyls by UV-Catalyzed Photolysis // *Human and Ecological Risk Assessment.* 2006. V. 12. No. 2. P. 259. DOI: <https://doi.org/10.1080/10807030500531547>.
59. Xue L., Lei F., Jun H., Gang Y. Photolysis of mono-through deca-chlorinated biphenyls by ultraviolet irradiation in *n*-hexane and quantitative structure-property relationship analysis // *J. Environ Sci.* 2008. V. 20. P. 753. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62123-3](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62123-3).
60. Kong J., Achari G., Langford C. Dechlorination of polychlorinated biphenyls in transformer oil using UV and visible light // *Journal of Environmental Science and Health.* 2013. V. 48. No. 1. P. 92. DOI: <https://doi.org/10.1080/10934529.2012.707856>.
61. Centeno C., Estrellan C., Maridable J. *et al.* Degradation of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Water Matrix Using UV/H₂O₂ Effect Of Initial PCB Concentration and Analysis of Reaction Product // *ASEAN Journal of Chemical Engineering.* 2006. V. 6. No. 1. P. 28. DOI: <https://doi.org/10.22146/ajche.50151>.

Radiation-Assisted Waste Water Treatment Using Nanocatalyst and Fenton's Reagent

*L. V. Akhmedzadeh¹, U. A. Gulieva², N. T. Mamedova², M. A. Guseynova¹,
A. A. Panakhova², and M. A. Gurbanov^{2*}*

¹Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku, Republic of Azerbaijan

²Institute of Radiation Problems, National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Republic of Azerbaijan, *e-mail: m_gurbanov@mail.ru

Received October 15, 2019

Abstract – The effect of nanocatalyst and Fenton's reagent on the efficiency of wastewater treatment under the influence of γ -radiation was studied. Model samples of aqueous solutions of phenol were used for examining radiolytic decomposition patterns under the influence of γ -radiation (at doses in the range of 1.4–18 kGy) in the presence or absence of nano- γ -Al₂O₃ catalyst accompanied by *in situ* Fenton's reagent formation. It was established that the addition of the nanocatalyst to the system resulted in an increase in the rate of phenol decomposition and an increase in the radiation-chemical yields of the radiolytic transformation. Industrial and municipal wastewater samples were applied for studying possibility of their biochemical treatment under the influence of γ -radiation in the presence of the nanocatalyst and a component of Fenton's reagent system. Irradiation of wastewater samples taken from an oil refining enterprise led to an enhancement of water quality and a substantial improvement in bacteriological parameters (indicators of *E. coli* and total microbial count).

Keywords: radiation water treatment, gamma-radiation, nanocatalyst, phenol, radiolytic degradation, Fenton's reagent.

Радиационная очистка сточных вод в присутствии нанокатализатора и реактива Фентона

*Л. В. Ахмедзаде¹, У. А. Кулиева², Н. Т. Мамедова², М. А. Гусейнова¹,
А. А. Панахова², М. А. Курбанов^{2*}*

¹Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, г. Баку, Азербайджанская республика

²Институт Радиационных Проблем, Национальная Академия Наук Азербайджана, г. Баку, Азербайджанская республика, *e-mail: m_gurbanov@mail.ru

Поступила в редакцию 15.10.2019 г.

Аннотация – Изучено влияние нанокатализатора и реактива Фентона на эффективность очистки сточных вод под действием гамма-излучения. На модельных образцах водных растворов фенола установлены закономерности радиолитического разложения фенола в водных растворах под действием γ -излучения (при дозах в диапазоне 1.4–18 кГр) в присутствии и в отсутствии катализатора нано- γ -Al₂O₃ при наличии образующегося *in situ* реактива Фентона. Установлено, что добавление в систему нанокатализатора приводит к повышению скорости разложения фенола и увеличению радиационно-химического выхода радиолитического превращения. На реальных пробах промышленных и коммунально-бытовых сточных вод показана возможность их биохимической очистки под действием γ -излучения в присутствии нанокатализатора и компонента реактива Фентона. Облучение образцов сточных вод нефтеперерабатывающего завода привело к улучшению качества

воды и к заметному улучшению бактериологических параметров (показателей *E. coli* и общего микробного числа).

Ключевые слова: радиационная очистка воды, гамма-излучение, нанокатализатор, фенол, радиолитическое разложение, реактив Фентона.

INTRODUCTION

Treatment of wastewater generated by industrial plants of different types and wastewater of domestic origin is an urgent environmental problem all over the world. In the Caspian countries, this problem is of particular importance, since, ultimately, wastewater enters the Caspian Sea, therefore, poor treatment can cause a serious seawater pollution.

Currently, there are many methods for treating industrial and municipal effluents, while radiation-assisted technologies for the treatment of wastewater from toxic components, specifically with the help of ionizing radiation sources have been increasingly used [1–3], including gamma-radiation treatment [4, 5]. In developed countries, pilot and industrial installations for radiation-assisted treatment of contaminated aqueous media are coming into use. The advantages of this technology are due to its ability to perform combined water purification from chemical and biological pollution and improve water quality [6]. Barriers to the wider application of this kind of technology are limitations associated with the levels of concentration of pollutants, since this technology is cost effective only at low concentrations of toxic components due to the insufficient efficiency of using ionizing radiation energy. In order to increase the efficiency of radiation treatment, it was proposed to use catalysts with nanoscaled particle size, the effect of which is apparently due to the additional reaction of charges stabilized on the surface of the particles with molecules of toxic compounds [7]. On the other hand, it is known that an effective purification of water from highly toxic chemical pollutants can be carried out by oxidation procedures, for example, using Fenton's reagent [8, 9].

Accordingly, the aim of this work was to study the kinetics of the radiolytic degradation of model pollutant in aqueous solutions, as well as to explore the possibility of biological wastewater treatment in the presence of the nano- γ - Al_2O_3 catalyst and Fenton's reagent under the action of γ -radiation.

EXPERIMENTAL PART

Radiological decomposition was studied on samples of aqueous solutions of phenol as a model pollutant ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$, CAS No. 108-95-2, Aldrich, USA, 99% purity). Phenol is a toxic chemical compound and belongs to highly hazardous substances (hazard class II).

Phenol solutions with a concentration of $5 \cdot 10^{-3}$ M were prepared. For the preparation of solutions, distilled water was taken. To simulate the action of Fenton's reagent under γ -radiation conditions, iron(II) sulfate heptahydrate $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ was used (Aldrich, USA, 99.5% purity). In this case, iron(II) sulfate acted as a precursor of one of the components of the Fenton's reagent system. It is known that irradiation of aqueous solutions leads to generation of $\text{OH}^\bullet$ -radicals reacting further with divalent iron ions, which results in the formation of trivalent iron ions [10, 11].

A nano- γ - Al_2O_3 catalyst (0.1 g) and FeSO_4 (0.2 g) were introduced in the samples of phenol aqueous solutions. The resulting samples were used as suspensions of solid particles. The nano- γ - Al_2O_3 catalyst is based on alumina in the form of its crystalline γ -modification. It was purchased from Skyspring Nanomaterials Inc. (USA). The main characteristics of the catalyst are presented in Table 1.

Table 1. Basic characteristics of the nano- γ - Al_2O_3 catalyst

Parameter	Value
Purity	99.99%
Appearance	White nanopowder
Particle size, D_{20}	20 nm
Specific surface area	262.09 m^2/g
Content of γ -phase	99.32%
Water content	0.317%
Impurities	Ca: 8.25 mg/kg Fe: 7.967 mg/kg K: 6.3 mg/kg Na: 4.707 mg/kg Si: 9.71 mg/kg

Phenol concentrations in the solutions were determined by the photometric method using a UV Carry-50 UV spectrophotometer (SEM-AZ, official representative of Agilent technologies in Azerbaijan). Current concentrations were calculated using a calibration curve. In the UV spectra, phenol was determined at $\lambda = 510$ nm. The yields of gaseous products were measured by Gasochrome-3101 chromatograph (column with activated carbon AG-3, carrier gas – air, Manometer Plant, Russia).

The samples were irradiated under the action of γ -radiation generated from a ^{60}Co source under static conditions at room temperature at doses in the range of 1.4–18 kGy.

The procedure of isolating and estimating the number of coliform bacteria and *E. coli* was carried out as described in the Methodological Instructions 4.2.1884-0403.2004 [12] and in ISO 9308-2 (2012) standard [13].

E. coli is a thermotolerant coliform bacterium that generates indole formation from tryptophan at a temperature of $44 \pm 0.5^\circ\text{C}$, gives a positive test result in the methyl-red test, does not promote formation of acetylmethylcarbinol (a negative reaction in the Voges-Proskauer test), and is also able to use citrate as the sole source of carbon. The number of coliforms in *E. coli* is expressed as the ‘most probable number’ [13].

The total microbial count in aqueous solutions of the examined samples was measured according to the procedure for determining the number of colony forming units (CFU) of microorganisms in 1 cm^3 of water sample in an approximate manner [14].

RESULTS AND DISCUSSION

Kinetics of radiolytic decomposition of phenol in model aqueous solutions in the presence of the nanocatalyst

Radiolytic decomposition of phenol was studied by analyzing changes in the phenol concentration depending on the absorbed dose of γ -radiation in the water-phenol systems at an initial phenol concentration of $5 \cdot 10^{-3}$ M in the absence and presence of the nano- γ - Al_2O_3 catalyst and FeSO_4 (0.2 g). The results are summarized in Figures 1–3. Fig. 1 shows the changes in phenol concentration depending on irradiation time at the dose rate of 0.2 Gy/s.

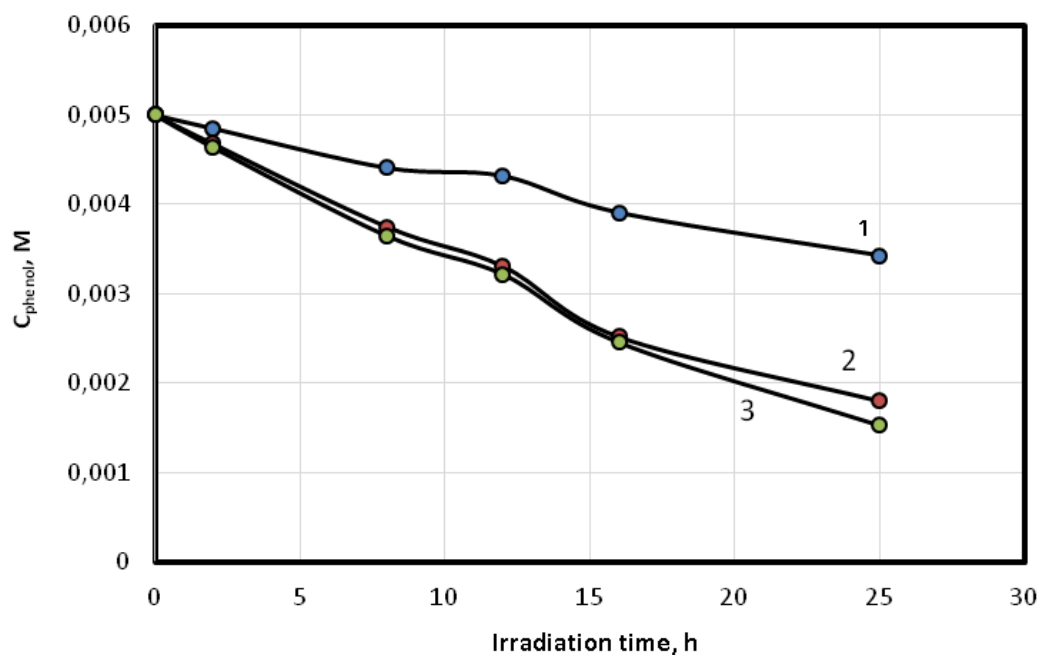


Fig. 1. Dependence of phenol concentration on γ -irradiation time at absorbed dose rate of 0.2 Gy/s for systems: (1) phenol-water, (2) phenol-water-nano- γ - Al_2O_3 , (3) phenol-water- FeSO_4 .

As can be seen from Fig. 1, an increase in the γ -irradiation time leads to a monotonic decrease in the phenol concentration; moreover, when the catalyst is added, the observed decrease in concentration occurs faster. Basing on the initial rate of decrease in phenol concentration, the radiation-chemical yields were calculated for phenol radiolytic degradation reaction, which amounted to 0.5 and ~ 1.8 molecules/100 eV for the aqueous phenol solution in the absence and in the presence of nanocatalyst, respectively.

Figure 2 shows data on the changes in the degree of phenol conversion during γ -radiolysis of the systems studied.

As can be seen from Fig. 2, an increase in the γ -irradiation time results in an increase in the degree of phenol conversion; the conversion degree values are $\sim 32\%$ and ~ 65 – 70% for the systems phenol-water and phenol-water-catalyst at the absorbed dose of ~ 18 kGy, respectively (irradiation exposure time is 25 h).

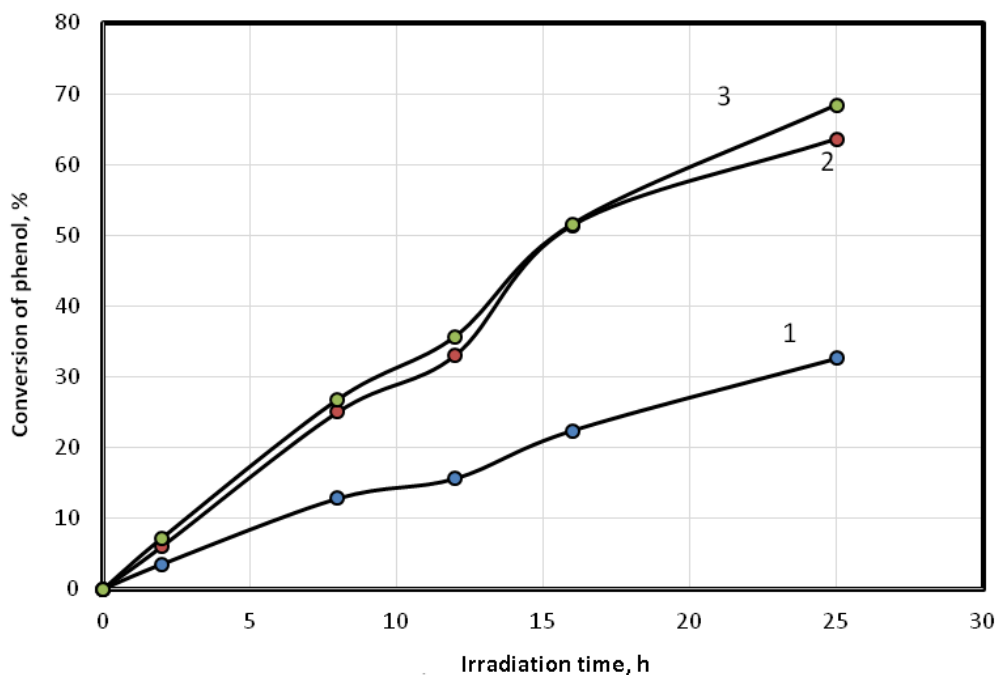


Fig. 2. Dependence of degree of phenol conversion on γ -irradiation time at absorbed dose rate of 0.2 Gy/s for systems: (1) phenol-water, (2) phenol-water-nano- γ - Al_2O_3 , (3) phenol-water- FeSO_4 .

Hydrogen and carbon monoxide were identified in gaseous form as the radiolytic degradation products for these systems. The results of the analysis of radiolysis products are presented in Figures 3 and 4.

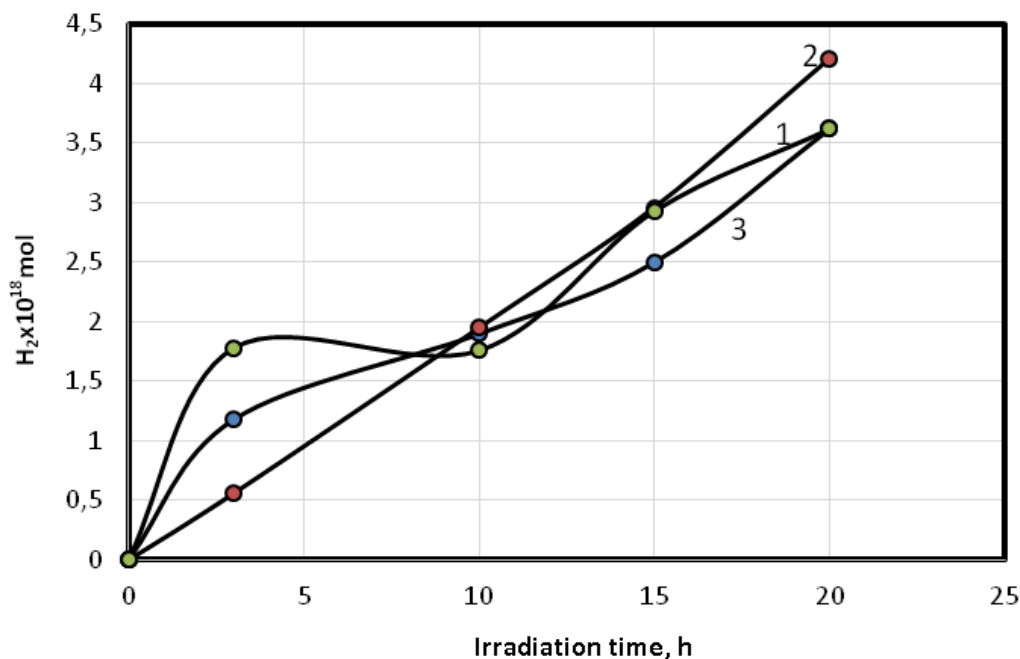


Fig. 3. Dependence of hydrogen concentration on γ -irradiation time at absorbed dose rate of 0.2 Gy/s for systems: (1) phenol-water, (2) phenol-water-nano- γ - Al_2O_3 , (3) phenol-water- FeSO_4 .

As can be seen from Fig. 3, the introduction of the catalyst leads to an initial decrease in the rate of hydrogen production, although with an increase in the irradiation dose, the amount of hydrogen in all cases increases (data not shown). In all cases, a decrease in the rate of hydrogen formation is especially noticeable when the nano- γ - Al_2O_3 catalyst is added to the aqueous phenol solution.

Changes in the concentration of carbon monoxide formed during γ -radiolysis depending on the absorbed dose are shown in Figure 4.

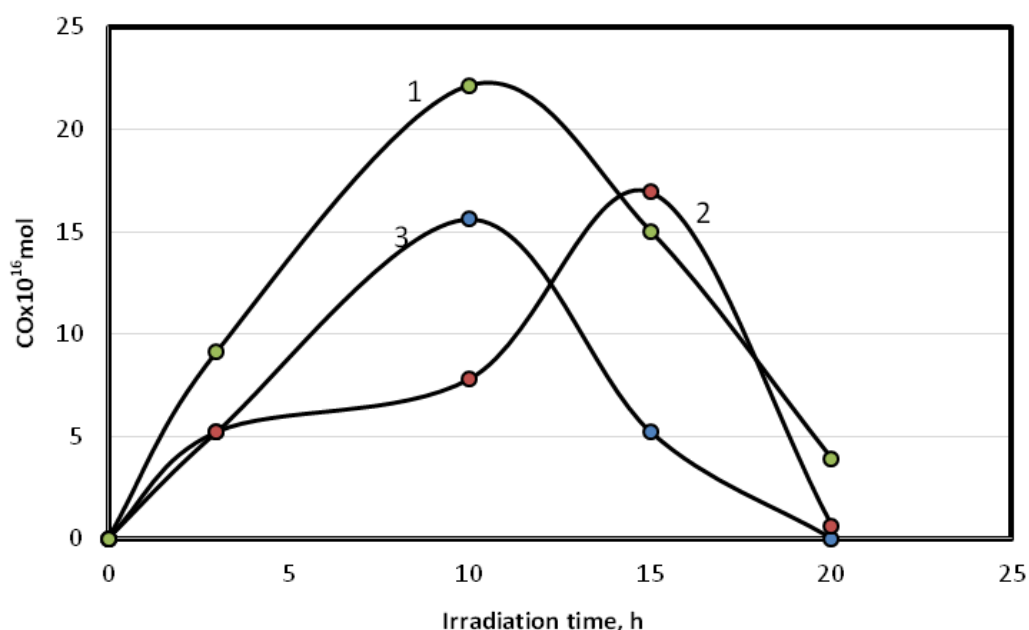


Fig. 4. Changes in concentration of carbon monoxide depending on γ -irradiation time at absorbed dose rate of 0.2 Gy/s for systems: (1) phenol-water, (2) phenol-water-nano- γ - Al_2O_3 , (3) phenol-water- FeSO_4 .

The results obtained for changes in the concentration of carbon monoxide depending on the absorbed dose indicate the extreme character of the kinetic curves. Initially, the concentration of carbon monoxide increases with the increasing dose reaching a maximum value, then, a further increase in the dose level leads to a decrease in the concentration of carbon monoxide formed in the phenol degradation reaction. The highest rate of carbon monoxide formation is observed during radiolysis of aqueous phenol solutions without additives. The addition of the catalyst results in a decrease in the rate of formation of carbon monoxide. In this case, when irradiated with a dose of 14 kGy, the formation of carbon monoxide is not observed.

Biochemical wastewater treatment under the influence of γ -radiation

A series of experiments was conducted on biochemical treatment of real-life wastewater samples from an oil refining plant in Baku under the influence of γ -radiation. Table 2 shows the results obtained in terms of the total number of coliform bacteria, *E. coli* test value, the total microbial count at 22°C, the total microbial count at 37°C for the initial samples taken from household wastewater of the plant

(1), industrial wastewater, and (2) and mixtures thereof (3). Mixed industrial and household wastewater from the plant is usually directed to biological treatment step.

Table 2. Bacteriological parameters of initial samples taken from domestic wastewater (1), industrial wastewater (2) and mixtures thereof (3) of oil refining plant

Bacteriological parameters	Sample	Water	Water	Water
	Point #	1	2	3
	Unit			
The total number of coliform bacteria	CFU/100 ml	< 1	1	< 1
<i>E. coli</i>	CFU/100 ml	< 1	< 1	< 1
Total microbial count at 22°C	CFU/1 ml	800	2200	2000
Total microbial count at 37°C	CFU/1 ml	633	1835	1670

As can be seen from Tab. 2, the presence of microbes was detected in all three types of wastewater samples. The values of other bacteriological parameters are below the sensitivity limit of the measuring procedures.

Table 3 shows the values of bacteriological parameters during exposure of wastewater samples to γ -radiation at the following values of the absorbed doses: 2.4, 17, and 50 kGy.

Таблица 3. Bacteriological parameters of wastewater samples of oil refining plant after γ -irradiation at dose of 17 kGy and 50 kGy

Bacteriological parameters	Sample	Water	Water	Water	Water	Water	Water
	Dose, kGy	17	50	17	50	17	50
	Unit						
Total number of coliform bacteria	CFU /100 ml	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
<i>E. coli</i>	CFU /100 ml	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Total microbial count at 22°C	CFU /1ml	9	< 1	< 1	< 1	300	< 1
Total microbial count at 37°C	CFU / 1 ml	<1	<1	<1	<1	<1	<1

As can be seen from the table, irradiation of the wastewater samples at the dose of 17 kGy leads to the complete destruction of coliform bacteria and *E. coli*. At the dose of 50 kGy, the total microbial number decreases to ~1 CFU/ml. These results indicate a possibility of chemical and biological wastewater treatment.

CONCLUSION

Thus, the influence of the nanocatalyst and Fenton's reagent system on the radiation-assisted treatment of wastewater under the action of γ -radiation was studied

on model aqueous solutions of phenol. It was revealed that the addition of the nano- γ - Al_2O_3 to the reaction system results in an increase in the phenol decomposition rate and an increase in the radiation-chemical yield of the radiolytic transformation. The radiation-chemical yields of phenol degradation were determined during the γ -radiolysis of its aqueous solutions in the presence of the nanocatalyst.

Samples of industrial and domestic wastewater, as well as its mixtures generated by the Baku oil refining plant were used for the investigations. It was found that γ -radiation exposure in the presence of the nanocatalyst and Fenton's reagent component led to a noticeable improvement in bacteriological parameters of the examined wastewater samples which indicates a good potential of using radiation-assisted technology for wastewater treatment.

References:

1. Borrelly S.I., Cruz A.C., Del Mastro N.L. *et al.* Radiation processing of sewage and sludge. A review // Progress in Nuclear Energy. 1998. V. 33. No. 1-2. P. 3. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0149-1970\(97\)87287-3](https://doi.org/10.1016/S0149-1970(97)87287-3).
2. Wang J., Wang J. Application of radiation technology to sewage sludge processing: A review // Journal of Hazardous Materials. 2007. V. 143. No. 1-2. P. 2. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.027>.
3. Al-Ani M.Y., Al-Khalidy F.R. // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2006. V. 3. No. 4. P. 360. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph2006030047>.
4. Bhuiyan M.A.R., Rahman M.M., Shaid A. *et al.* Use of Ionizing Radiation Technology for Treating Municipal Wastewater // Journal of Cleaner Production. 2016. V. 112. Part 4. P. 3063. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.10.029>.
5. Iqbal M., Bhatti I.A. Gamma radiation/ H_2O_2 treatment of a nonylphenol ethoxylates: Degradation, cytotoxicity, and mutagenicity evaluation // Journal of Hazardous Materials. 2015. V. 299. P. 351. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.06.045>.
6. Pikaev A.K. New Environmental Application of radiation technology // High Energy Chemistry. 2001. V. 35. No. 3. P. 148. DOI: 10.1023/A:1017503825734.
7. Seino S., Yamamoto T.A., Hashimoto K. *et al.* Gamma-ray irradiation effect on aqueous phenol solution dispersing TiO_2 or Al_2O_3 nanoparticles // Rev. Adv. Mater. Sci., 2003, No 14, p. 70-74.
8. Badawy M.I., Ali M.E.M. Fenton's peroxidation and coagulation processes for the treatment of combined industrial and domestic wastewater // Journal of Hazardous Materials. 2006. V. B136. P. 961. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.01.042.
9. Barbusinski K. Fenton reaction - controversy concerning the chemistry // Ecological chemistry and engineering S. 2009. V. 16. No. 3. P. 347.
10. Cruz-Gonzalez G., Rivas-Ortiz I.B., Gonzalez-Labrada K. *et al.* Improving degradation of paracetamol by integrating gamma radiation and Fenton processes // Journal of Environmental Science and Health. Part A. 2016. V. 51. No. 12. P. 997. DOI: <https://doi.org/10.1080/10934529.2016.1198140>.
11. Cheng H., Chou S., Chen S., Yu C. Photo-assisted Fenton degradation of phthalocyanine dyes from waste water of printing industry using $\text{Fe(II)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst in up-flow fluidized-bed // Journal of Environmental Sciences. 2014. V. 26. P. 1307. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(13\)60604-X](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(13)60604-X).
12. MUK 4.2.1884-0403.2004. Methodical instructions. Sanitary-microbiological and sanitary-parasitological analysis of water from surface water bodies [in Russian].
13. ISO 9308-2 (2012). Water quality – Enumeration of *Escherichia coli* and coliform bacteria – Part 2: Most probable number method.

14. *Sakovich G.S., Bezmaternykh M.A.* Physiology and quantification of microorganisms. Ekaterinburg: GOU VPO UGTU-UI, 2005. P. 28 [in Russian].

Подход к санации химически загрязненных территорий с использованием физической модели поведения загрязняющих веществ в почве

В. Г. Петров*, М. А. Шумилова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, г. Ижевск, Россия, *e-mail: petrov@udman.ru

Поступила в редакцию 24.06.2019 г.

Аннотация – Предложен подход к выбору и реализации способа санации химически загрязненных земель с помощью предварительного изучения особенностей поведения загрязняющих веществ в поверхностном слое почвы в лабораторных условиях. С этой целью на специально сконструированном лабораторном стенде создавали физическую модель взаимодействия атмосферных осадков в виде дождя с загрязненным слоем почвы. Исследования проводили на образцах почвы различного типа после внесения в нее загрязнителя или на реальных образцах загрязненной почвы, с последующей реагентной обработкой с имитацией воздействия атмосферных осадков. Подход апробирован на примере обезвреживания двух типов загрязненных почв: 1) использования гидроксида кальция для санации образцов почв, моделирующих загрязнение арсенитом натрия как следствие уничтожения реагентными методами мышьяксодержащих видов химического оружия; 2) санации реальных образцов почвы, загрязненной в результате разлива химических отходов нефтедобычи. Показано, что при обработке загрязненной почвы выбранными реагентами период полувыведения поллютантов увеличился в 2–4 раза, что снизило возможность миграции загрязнителя. Сделан вывод об успешном использовании предложенного подхода для разработки и проведения санации химически загрязненных территорий в полевых условиях и в условиях чрезвычайных ситуаций в короткие сроки.

Ключевые слова: химическое загрязнение почв, поведение загрязняющих веществ, санация почв, разработка способов обезвреживания.

Chemically Contaminated Soil Detoxification Approach Using Physical Model of Pollutants' Behavior in Soil

V. G. Petrov*, and M. A. Shumilova

Udmurt Federal Research Center, Ural branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia, *e-mail: petrov@udman.ru

Received June 24, 2019

Abstract – An approach for selection and implementation of rehabilitation procedure for chemically contaminated lands has been proposed basing on preliminary studying behavior of pollutants in the surface soil layer under laboratory conditions. For this purpose, a physical model for interaction of atmospheric precipitation in the form of rain with a contaminated soil layer was created using a specially designed laboratory test installation. Studies were carried out using soil samples of various types after introducing a pollutant in soil sample or using relevant contaminated soil samples, followed by reagent treatment simulating precipitation exposure. The approach was validated as exemplified by detoxification of two types of contaminated soil samples: 1) applying calcium hydroxide for rehabilitation of soil samples simulating sodium arsenite contamination resulting from destruction of arsenic-containing types of chemical weapons, through reagent treatment procedures; 2) rehabilitation of real-life soil samples contaminated as a result of a spill of chemical waste from oil production. It was shown that the treatment of contaminated soil with the selected

reagents provided a 2–4 fold increase of the half-life of pollutants which reduced the possibility of pollutant migration. The conclusion has been made on successful use of the proposed approach for the development and rehabilitation of chemically contaminated territories in the field conditions and in emergency situations within a short period of time.

Keywords: chemical soil pollution, pollutant's behavior, soil detoxification, development of detoxification procedure.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из актуальных направлений обеспечения химической безопасности является проведение санации химически загрязненных территорий, что требует значительных затрат на исследование уровней загрязнения, способов обезвреживания загрязняющих веществ, разработку плана санации [1] и мониторинг состояния почвы и переноса загрязняющих веществ в окружающую среду. С учетом увеличения степени загрязнения объектов окружающей среды, в том числе за счет размещения в них различных видов промышленных отходов, острота этой проблемы будет нарастать. Поэтому важной задачей является разработка простых и экономически выгодных методов оценки возможности применения различных технологий санации загрязненных почв и грунтов, а также прогнозирование дальнейшего поведения загрязняющих веществ после проведения работ по их обезвреживанию.

В связи с этим целью настоящей работы была оценка возможности применения запатентованного нами ранее подхода, основанного на создании лабораторной модели взаимодействия атмосферных осадков с загрязняющими веществами в поверхностном слое загрязненных почв и грунтов [2], для последующей разработки и осуществления подходящего способа санации в реальных условиях в короткие сроки. Применение данного подхода показано на двух примерах: для определения возможности использования гидроксида кальция для санации почвы, загрязненной арсенитом натрия, как пример обезвреживания загрязненной почвы в процессе уничтожения мышьяксодержащих отравляющих веществ [3]; и для разработки способа санации почвы, загрязненной отходами нефтепродуктов, содержащих соляную кислоту, которая используется в нефтедобыче [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе был применен разработанный ранее метод исследования и подбора способа санации загрязненной почвы с использованием специально разработанного лабораторного стенда [2], представляющего собой конструкцию из нескольких колонок и дозирующего устройства. Образец почвы помещали в колонку, вносили в нее соответствующее загрязняющее химическое вещество, после чего в колонку добавляли реагент, выбранный для обезвреживания. Затем через загрязненный образец из дозирующего устройства пропускалась дистиллированная вода, поступающая через нижнюю часть колонки в фильтрующее устройство. Фракции воды, прошедшей через загрязненный образец, отбирали для анализа. Таким образом, стенд моделировал воздействие атмосферных осадков в виде дождя на поверхность почвы, что позволяло определять скорость прохождения воды через загрязненный образец. Все эксперименты осуществляли при комнатной

температуре. Далее фильтрат анализировали на содержание загрязняющих веществ и рассчитывали параметры подвижности загрязняющего вещества в почве [3]. Определение содержания мышьяка и тяжелых металлов проводили на атомно-абсорбционном спектрометре Shimadzu AA7000 (Япония) по стандартным методикам. При разработке способа санации загрязненной почвы отходами нефтедобычи определение значений pH и содержания хлоридов проводили по методикам [5, 6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор способа санации почвы, загрязненной арсенитом натрия, и практическое проведение санации путем обработки гидроксидом кальция

Использование гидроксида кальция для санации загрязненных арсенитом натрия почв было выбрано в связи с возможностью образования в ходе реакции малорастворимого продукта – арсенита кальция. Предполагалось, что подвижность мышьяка после обработки почвы гидроксидом кальция должна существенно снизиться, что позволит локализовать его в месте загрязнения [7]. Загрязнение проводили при двух концентрациях NaAsO_2 – на уровне 10 ПДК (техническая авария, технологический сбой) и 100 ПДК (чрезвычайная ситуация) по As ($\text{ПДК}_{\text{As}} = 2,0$ мг/кг сухого вещества почвы). Образцы почвы, загрязненной арсенитом натрия, помещали в лабораторный стенд. Обработка загрязненной почвы гидроксидом кальция проводилась из расчета 3 кг/м^2 . Скорость подачи воды в колонки составляла $\omega = 2,5\text{--}2,8 \cdot 10^{-2}$ мл/с. В эксперименте использовалась дерново-карбонатная почва, характерная для региона Удмуртии.

В ходе экспериментов было установлено, что при внесении гашеной извести подвижность арсенита натрия в загрязненном слое почвы существенно снижалась. При этом фильтраты показывали значения pH, характерные для щелочной среды. На рисунках 1, 2 сравниваются данные значений периода полувыведения арсенита натрия из образца почвы, обработанной гидроксидом кальция, а также полученные ранее результаты для почв, загрязненных арсенитом натрия, но не обработанных гидроксидом кальция. Количество атмосферных осадков в виде дождя определяли на основании средних данных метеонаблюдений для г. Ижевска [8].

Из рисунков 1 и 2 видно, что внесение гидроксида кальция в почву, загрязненную арсенитом натрия, увеличивает период полувыведения загрязняющего вещества из поверхностного слоя почвы под воздействием атмосферных осадков примерно в 2–4 раза. Таким образом, гидроксид кальция может быть рекомендован для использования при санации территорий, загрязненных мышьяком. В этом случае мышьяк локализуется в месте попадания в почву и снижается возможность его миграции в грунтовые воды [9].

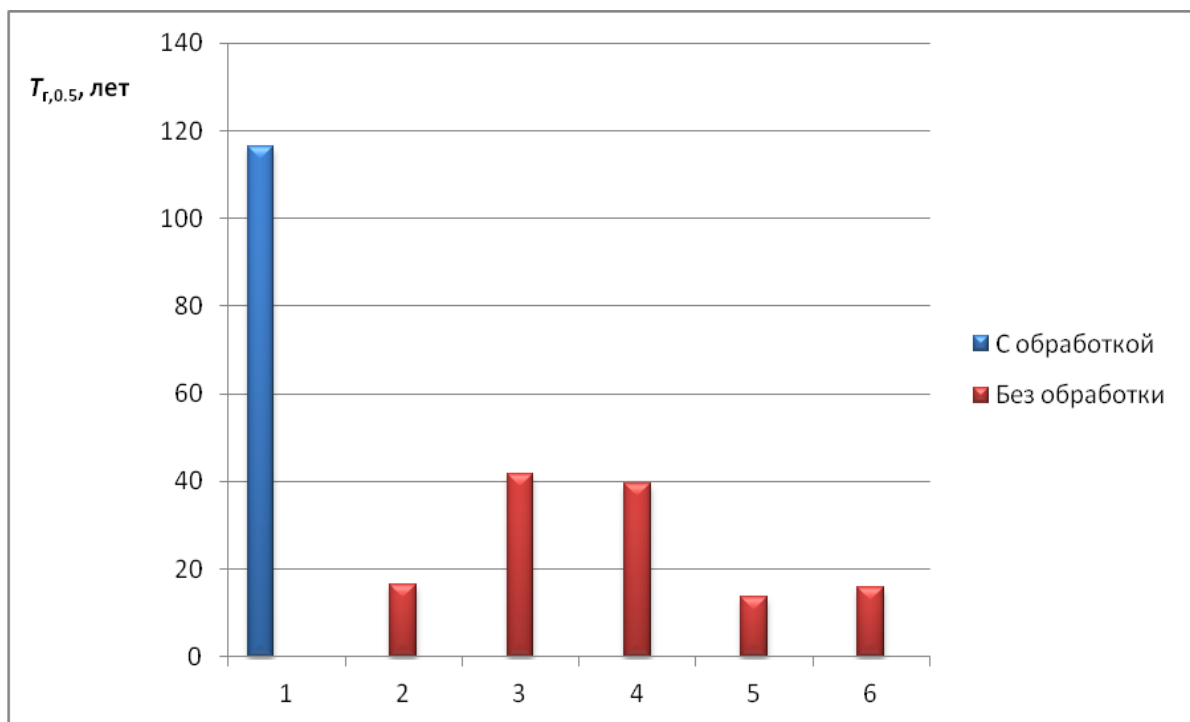


Рис. 1. Период полувыведения арсенита натрия при загрязнении на уровне 10 ПДК по мышьяку из различных типов почвы после обработки гидроксидом кальция (1) и без нее (2–6): 1, 2 – дерново-карбонатная; 3 – темно-серая лесная; 4 – дерново-подзолистая; 5 – торф; 6 – речной песок.

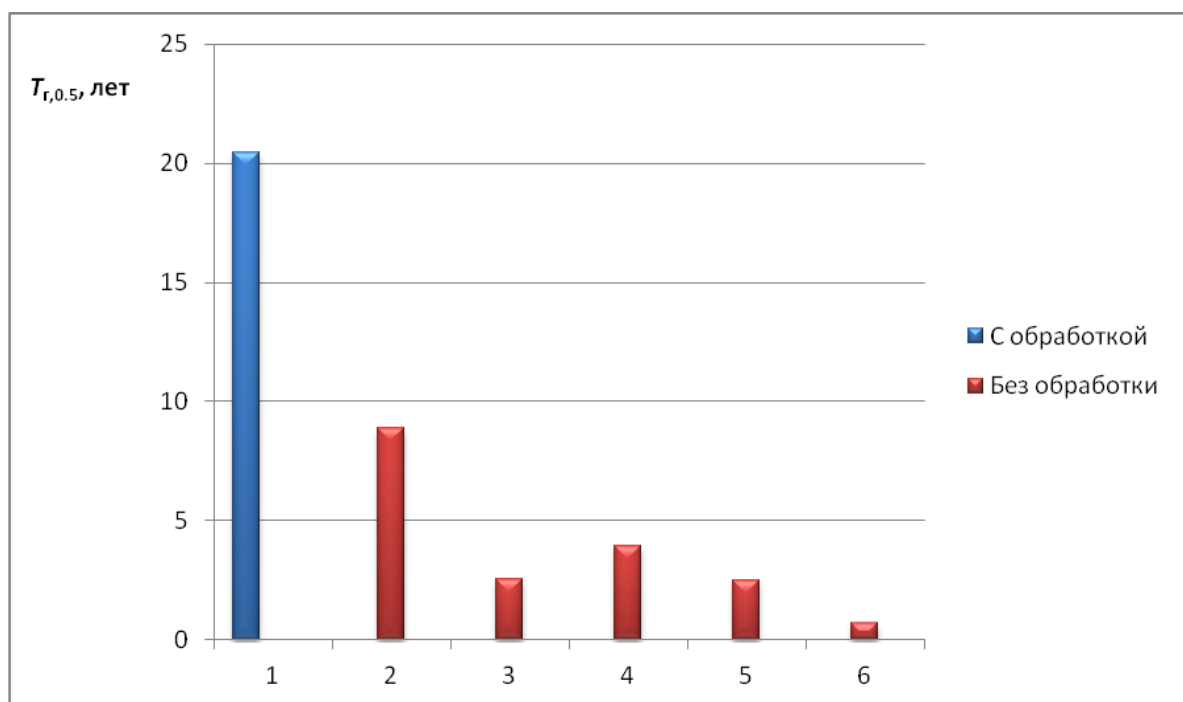


Рис. 2. Период полувыведения арсенита натрия при загрязнении на уровне 100 ПДК по мышьяку из различных типов почвы после обработки гидроксидом кальция (1) и без нее (2–6): 1, 2 – дерново-карбонатная; 3 – темно-серая лесная; 4 – дерново-подзолистая; 5 – торф; 6 – речной песок.

Выбор способа санации почвы, загрязненной в результате разлива химических отходов нефтедобычи, и его практическая реализация

В Алнашском районе Удмуртской Республики летом 2018 г. на землях сельскохозяйственного назначения неизвестными был произведен разлив высококонцентрированных промышленных отходов, ориентировочное количество которых было оценено в 20 т. По словам очевидцев, разлив химических отходов был осуществлен из специального автотранспорта с прицепом. Общая площадь загрязнения составила приблизительно 250 м². На рисунке 3 слева приведен вид загрязненной территории до начала работ по нейтрализации (август 2018 г.).



Рис. 3. Слева: загрязненной территории после разлива химических отходов (август 2018 г.); Справа: вид той же территории после работ по обезвреживанию разлива химических отходов (август 2019 г.).

С целью разработки способа санации загрязненной территории были отобраны пробы загрязненного грунта и изучены с использованием лабораторного стенда. Изначально природа происхождения отходов была неясна. Имелся сильный, резкий запах химических веществ и поврежденная почва (рис. 3). Анализ водной вытяжки из проб загрязненного грунта показал высокую кислотность отходов (pH водной вытяжки из почвы < 1). Также проводился анализ других поллютантов. Было проверено наличие в пробах нитратов, сульфатов, хлоридов [9], а также тяжелых металлов. Было установлено, что содержание нитратов незначительно превосходит фоновые значения, содержание сульфатов и тяжелых металлов оказалось ниже значений фона, содержание хлоридов значительно превышало нормативные значения и составляло примерно 100–200 ПДК для различных проб загрязненной почвы [9]. Таким образом, был сделан вывод, что жидкие отходы содержали высокие концентрации хлороводородной кислоты. Такие отходы могли образоваться на

предприятиях нефтедобычи, где хлороводородная кислота используется при гидроразрыве пластов [4].

На основании этого заключения, на стенде были проведены эксперименты по моделированию способов санации. В различные колонки помещались образцы загрязненного грунта и вводился нейтрализующий реагент в разном количестве. После этого в верхнюю часть колонок подавалась дистиллированная вода, моделирующая воздействие атмосферных осадков в виде дождя. В качестве нейтрализующего реагента была использована 20%-ная суспензия гидроксида кальция. Суспензия помещалась в верхнюю часть колонки и перемешивалась с загрязненной почвой.

В одну из колонок поместили образец грунта без предварительной обработки, а в другие образцы грунта внесли гидроксид кальция в виде 20%-ной суспензии в количестве 2 и 3 кг $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{м}^2$. Результаты исследования на стенде приведены на рисунке 4, из которого видно, что внесение извести существенно снизило кислотность фильтратов, выделяемых из грунта: при внесении реагента в дозировке 2 кг/м² значение pH в фильтрате возросло на единицу, что свидетельствует о том, что концентрация ионов водорода в фильтрате снизилась примерно в 10 раз; при внесении в дозировке 3 кг/м² значение pH в фильтрате возросло почти на 2 единицы, концентрация ионов водорода в этом случае снизилась примерно в 100 раз. Однако фильтраты, по-прежнему, содержали кислоту в значительном количестве: pH = 1,5–2. Поэтому был сделан вывод, что для полной и эффективной нейтрализации кислоты дозировка внесения должна быть более 3 кг $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{м}^2$.

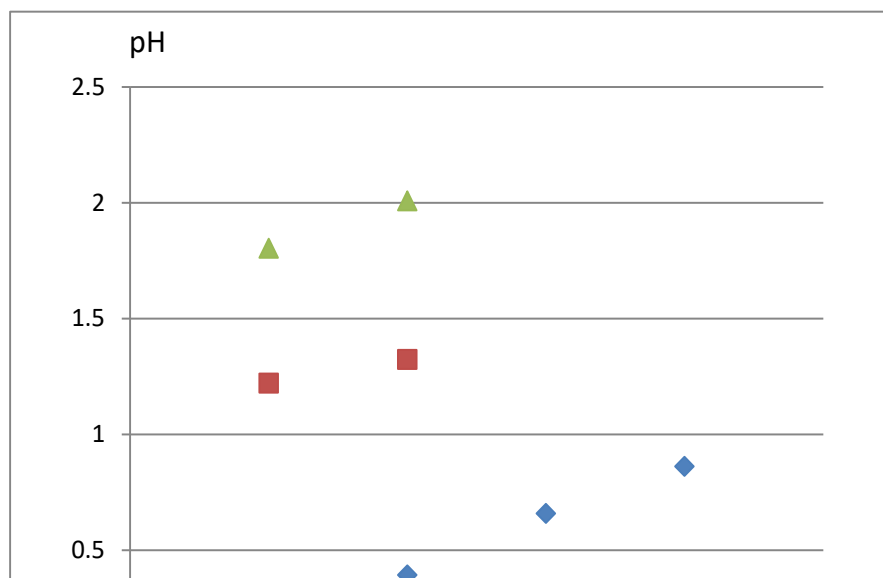


Рис. 4. Зависимость значений pH фильтратов от объема пропущенной воды через загрязненный слой почвы, обработанной гидроксидом кальция, и без обработки.

При исследовании на стенде было также установлено, что внесение гидроксида кальция существенно снижает скорость фильтрации воды через загрязненный образец почвы (рис. 5). Это может быть связано с тем, что в процессе нейтрализации происходит образование гидроксида железа: ионы

железа выделились из почвы и окислились. В результате этого поры между частицами почвы, по-видимому, забиваются осадком гидроксида железа и скорость фильтрации падает. Из этого следует, что для эффективной нейтрализации необходимо периодическое рыхление почвы для облегчения доступа атмосферных осадков к загрязненной почве и нейтрализации кислоты. Содержание хлорид-иона в фильтрах от объема пропущенной воды через загрязненный почвенный слой показано на рисунке 6. Из рисунка видно, что хлорид-ион не будет удерживаться загрязненной почвой и будет мигрировать в грунтовые воды.

Проведенные исследования показали, что при внесении в загрязненный грунт суспензии гидроксида кальция в количестве не менее $4 \text{ кг Ca(OH)}_2/\text{м}^2$ под воздействием атмосферных осадков достаточно быстро произойдет нейтрализация загрязненной почвы. При этом будет наблюдаться ухудшение фильтрации атмосферных осадков через слой почвы, что потребует дополнительного механического рыхления для улучшения доступа влаги к загрязненной почве. Хлорид-ион при этом будет мигрировать в грунтовые воды.

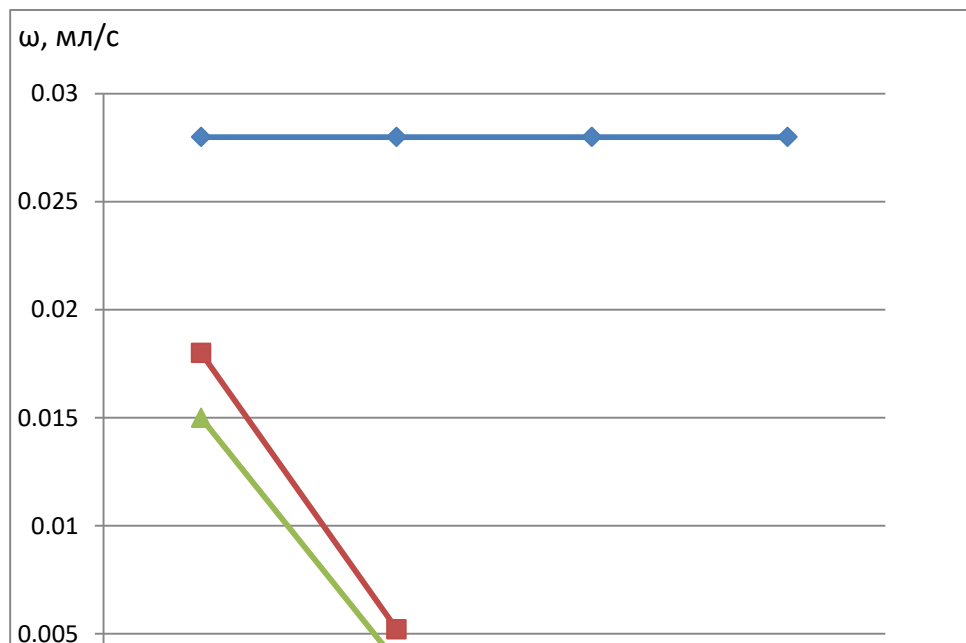


Рис. 5. Зависимости скорости фильтрации воды через загрязненный слой почвы при разных концентрациях гидроксида кальция, примененного для обработки загрязнения.

На основании полученных результатов был разработан план ликвидации последствий разлива отходов, который включал следующие этапы [10]:

1. Прокладка дренажных канав в нижней части участка для сбора поверхностного стока с загрязненного участка и защиты прилегающих территорий;
2. Нейтрализация кислотности почвы с использованием суспензии гидроксида кальция;
3. Рыхление загрязненного участка;
4. Мониторинг состояния загрязненного участка.

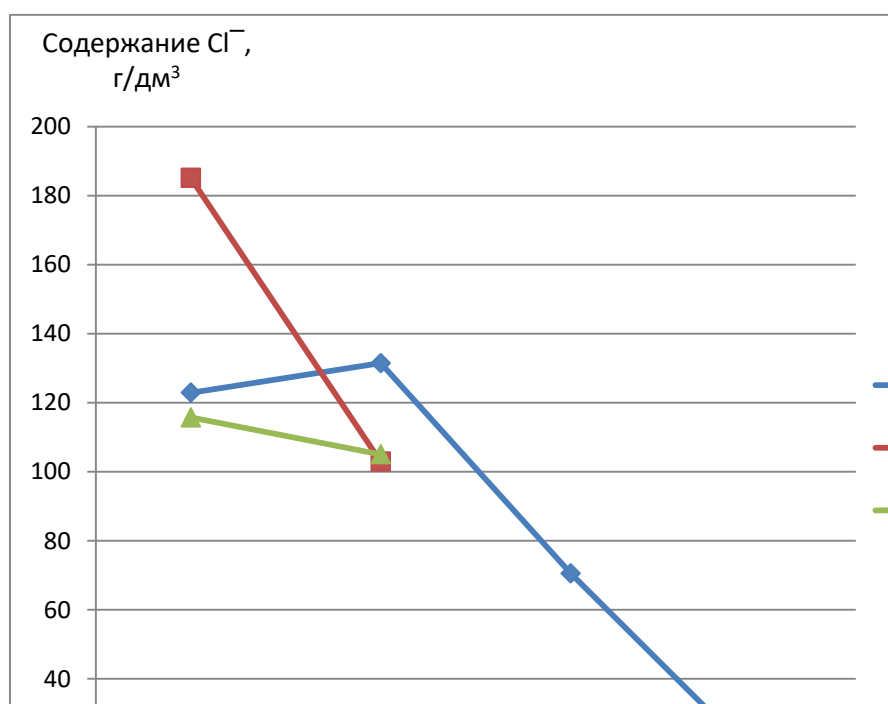


Рис. 6. Зависимость содержания хлорид-иона в фильтрах в зависимости от объема воды, пропущенной через загрязненный слой почвы.

Основные мероприятия разработанного плана были проведены в кратчайшие сроки уже в сентябре 2018 г., включая нейтрализацию кислотности почвы и ее рыхление на загрязненном участке (сентябрь, октябрь 2018 г.).

Проведение мониторинга осуществляется в течение года 3 раза. Первый отбор проб почвы при мониторинге был произведен в октябре 2018 г., через месяц после проведения работ по ликвидации последствий загрязнения; второй – в мае 2019 г. после таяния снега; третий – будет проведен осенью 2019 г. Анализ результатов мониторинга показал высокую эффективность проведенных мероприятий по ликвидации последствий разлива химических отходов. Уже через месяц количество нейтрализованной кислоты составило 95,91–99,99% для различных участков загрязнения, а в мае 2019 г. – 99,67–100,0%. Содержание хлоридов через месяц после проведения работ колебалось в диапазоне от 16,5 до 83 ПДК. В мае содержание хлоридов для различных проб снизилось до уровня 0,5–8,3 ПДК. [10-12]. На рисунке 3 справа приведен вид этой территории после обезвреживания отходов. Снимки сделаны в августе 2019 г., через год после чрезвычайной ситуации. Состояние участков можно считать удовлетворительным. Угнетения роста растений не произошло. Имеются незначительные нарушения почвенного покрова. Загрязненная территория после проведенных работ была возвращена в хозяйственный оборот.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать заключение, что разработанный нами метод предварительного изучения в лабораторных условиях на стендовой установке особенностей поведения загрязняющих веществ в поверхностном слое химически загрязненной почвы [2] как физической модели взаимодействия атмосферных осадков в виде дождя

с загрязняющими веществами может успешно использоваться для разработки способов санации загрязненных территорий и их практического осуществления в полевых условиях и в условиях чрезвычайных ситуаций. Проведенные с помощью этого метода исследования, а затем практические мероприятия позволили в короткий срок ликвидировать последствия разлива химических отходов на землях сельскохозяйственного назначения.

Материалы статьи докладывались на IV Международной конференции «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности» (ASTICS-2018), 17-18 октября 2018 г., Москва.

Список литературы:

1. Сорокин Н.Д., Королева Е.Б., Лосева Е.В., Осинцева Н.В. Пособие по вопросам изучения загрязненных земель и их санации. СПб., 2012. 119 с.
2. Патент 2590554 РФ, 2016.
3. Петров В.Г., Шумилова М.А. Поведение арсенита натрия в почвах Удмуртии. Ижевск: Изд-во Института механики УрО РАН, 2016. 176 с.
4. http://neftvnb.ru/text/calculation/sko_01.pdf (дата обращения 20.06.2019).
5. ГОСТ 26423-85. Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН, и плотного остатка водной вытяжки. М.: Стандартиформ, 2011.
6. ГОСТ 26425-85. Почвы. Методы определения иона хлорида в водной вытяжке. М.: Изд. стандартов, 1985.
7. Петров В.Г., Шумилова М.А. // Химическая физика и мезоскопия. 2018. Т. 20. № 2. С. 297.
8. О состоянии окружающей природной среды Удмуртской Республики в 2015 г. Государственный доклад. Ижевск: ИжГТУ, 2016. 261 с.
9. Петров В.Г., Шумилова М.А. // Химическая физика и мезоскопия. 2019. Т. 21. № 1. С. 18.
10. Разработка способов обезвреживания разлива промышленных отходов у д. Кузили Алнашского района УР. Проведение научного сопровождения работ и отбор проб грунта после внесения реагентов. Отчет по НИР (заключительный). Ижевск: УдмФИЦ УрО РАН, 2018. 27 с.
11. Обезвреживание разлива промышленных отходов у д. Кузили Алнашского района УР. Порядок выполнения работ. Отчет. Ижевск: УдмФИЦ УрО РАН, 2018. 25 с.
12. Проведение мониторинга состояния загрязненной почвы после проведения работ по ликвидации загрязнения. Справка. Ижевск: УдмФИЦ УрО РАН, 2019. 14 с.

References:

1. Sorokin N.D., Koroleva E.B., Loseva E.V., Osintseva N.V. Manual on studying contaminated land and their rehabilitation. SPb.: 2012. 119 p. [in Russian].
2. Pat. 2590554, Russian Federation, 2016.
3. Petrov V.G., Shumilova M.A. Behavior of sodium arsenite in soils of the Udmurt Republic. Izhevsk: Institute of mechanics, Ural branch of RAS, 2016. 176 p. [in Russian].
4. http://neftvnb.ru/text/calculation/sko_01.pdf (accessed 20.06.2019).
5. GOST [State Standard] 26423-85. Soils. Methods for determining specific electrical conductivity, pH, and dense residue of aqueous extract. M.: Standartinform, 2011 [in Russian].
6. GOST [State Standard] 26425-85. Soils. Methods for determination of chloride ion in aqueous extract. M.: Izd. standartov, 1985 [in Russian].
7. Petrov V.G., Shumilova M.A. // Khimicheskaya fizika i mezoskopiya [Chemical physics and mesoscopy]. 2018. V. 20. No. 2. P. 297 [in Russian].

8. On the state of the environment of the Udmurt Republic in 2015. State Report. Izhevsk: ISTU, 2016. 261 p. [in Russian].
9. *Petrov V.G., Shumilova M.A.* // *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical physics and mesoscopy]. 2019. V. 21. No. 1. P. 18 [in Russian].
10. Development of methods of neutralization of a spill of industrial waste at the village of Cozily of Alnashskiy district of the Udmurt Republic. Carrying out scientific maintenance and soil sampling after introduction of reagents. Research report (final). Izhevsk: UdmFRC Ural branch of RAS, Izhevsk. 2018. 27 p. [in Russian].
11. Neutralization of a spill of industrial waste at the village of Cozily of Alnashskiy district of the Udmurt Republic. Operating procedures. Research report. Izhevsk: UdmFRC Ural branch of RAS, 2018. 25 p. [in Russian].
12. Monitoring of the state of contaminated soil after performing operational procedures on pollution elimination. Updated information. Izhevsk: UdmFRC Ural branch of RAS, 2019. 14 p. [in Russian].

Критерии выбора способа утилизации отходов очистных сооружений

Е. М. Баян^{1}, Л. Е. Пустовая², В. Ю. Стороженко¹*

¹Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия, *e-mail: ekbayan@sfedu.ru

²Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

Поступила в редакцию 29.09.2019 г.

Аннотация – Предложен обобщенный алгоритм исследования состава и выбора способа утилизации твердых отходов сточных вод, образующихся на городских и поселковых очистных сооружениях при биологической очистке или в результате вторичной очистки из биореакторов. Алгоритм апробирован на примере образцов реального осадка – отхода очистки сточных вод городских очистных сооружений хозяйственно-бытовых сточных вод. Полученные результаты его анализа с использованием комплекса современных физико-химических методов сравнивались с действующими нормативными показателями соответствующих параметров. Исследования физико-химических свойств образца осадка показали его радиологическую, химическую и биологическую безопасность, а также высокую энергоемкость. Это позволило отнести исследуемый образец к малоопасным и рекомендовать его использование для технической рекультивации нарушенных земель или применение в качестве энергобрикеттов.

Ключевые слова: активный ил, сточные воды, переработка отходов, утилизация осадков, выбор способа утилизации.

Criteria for Choosing Procedure for Disposal of Sewage Sludge Produced at Wastewater Treatment Facilities

E. M. Bayan^{1}, L. E. Pustovaya², and V. Yu. Storozhenko¹*

¹Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia, *e-mail: ekbayan@sfedu.ru

²Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russia

Received September 29, 2019

Abstract – A generalized algorithm for studying waste composition and choosing procedure for disposal of sewage sludge produced at urban and rural wastewater treatment plants after its biological treatment or secondary treatment in bioreactors is proposed. The algorithm was tested as exemplified for a sample of real sludge which was formed after wastewater purification at urban facilities for treatment of household wastewater. The results of the sewage sludge sample assays using a set of modern physicochemical methods of analysis were compared with the data taken from current standards for the relevant parameters. Studies of physicochemical characteristics for the sediment sample showed its radiological, chemical and biological safety, as well as high energy capacity level. The obtained results made it possible to classify the test sample as a low-hazard material and recommend its use for technical restoration of disturbed lands or production of energy briquettes.

Keywords: sewage sludge, wastewater, waste treatment, waste utilization, disposal procedure choice.

ВВЕДЕНИЕ

Во всем мире остро стоит вопрос рационального и безопасного обращения с отходами, количество которых постоянно увеличивается. Особое беспокойство вызывают многотоннажные отходы, которые занимают большие площади под складирование, отчуждая земельные ресурсы, и являются постоянным источником загрязнения окружающей среды [1–3].

К таким отходам относятся осадки сточных вод (ОСВ), образующиеся на городских или поселковых очистных сооружениях при биологической очистке и представляющие собой избыточный или отработанный активный ил из биореакторов вторичной очистки. Количество осадка сточных вод, полученного в результате действия активного ила, прямо пропорционально количеству очищенных сточных вод. По мере расширения городских территорий, развития новых промышленных производств и увеличения канализационных систем количество данного вида отхода постоянно растет и становится проблемой для многих стран [4]. В 2010 году в Евросоюзе было произведено около 10 млн т сухого отхода, в США – 8 млн т. Ситуация в Китае является еще более сложной из-за быстрого роста инфраструктуры сточных вод. Прогнозируется, что образование отходов городских сточных вод радикально вырастет от 40 млн т в 2017 году до 60–90 млн т к 2020 году [5]. Утилизация активного ила дорогостоящая и, по оценкам исследователей, составляет 25–65% от общей стоимости очистки сточных вод [6].

ОСВ представляет собой гетерогенную смесь микроорганизмов и непереваренных органических и неорганических компонентов с высоким содержанием влаги. Органическая часть ОСВ содержит белки и пептиды, липиды, полисахариды, макромолекулы растений наряду с микрозагрязнителями (среди них могут встречаться полихлорированные дифенилы, полициклические углеводороды, пестициды, поверхностно-активные вещества, побочные продукты фармацевтических предприятий и средств личной гигиены). Также в состав отхода могут входить неорганические вещества, такие как песок, оксид железа и следы тяжелых металлов, например, меди, цинка, кадмия, свинца, никеля, хрома, ртути и пр. [7–9].

Существует много способов утилизации осадков сточных вод. Ил богат органическими веществами и биодоступными питательными компонентами, поэтому отходы избыточного активного ила могут повышать плодородие почв, улучшать их состав и биологические свойства [10]. В связи с этим они часто применяются в качестве органоминерального удобрения [11–13] или для рекультивации нарушенных земель [14]. Однако осадок может содержать различные тяжелые металлы [15], патогенные бактерии, токсичные органические примеси, ПАВ и другие опасные вещества [16], которые могут препятствовать применению ила и производимых из него компостов в сельском хозяйстве или рекультивации земель. Так, например, в Европе введены строгие правила для ограничения прямого использования осадка сточных вод [17, 18], так как это может привести к острой и хронической токсичности для окружающей среды и здоровья человека.

Перспективными представляются технологии, основанные на использовании ОСВ, например, как добавки в строительные материалы [19, 20], в качестве сорбента [21] или для получения биогаза [22, 23].

Органическая фракция осадка сточных вод состоит из углеродсодержащих веществ и за счет этого обладает теплотворной способностью (в сухом виде 10–20 МДж/кг), близкой по значениям для низкосортного угля (лигнита) или биомассы [24, 25]. Поэтому ОСВ можно использовать в качестве топлива для производства электроэнергии или тепловой энергии через процессы сжигания, газификации, пиролиза. При этом разрушаются токсичные органические соединения, микроорганизмы и снижаются объемы отходов [26]. В Европе именно термическая обработка считается устойчивым путем управления утилизацией ОСВ [8, 27–29]. Сжигание позволяет сократить объем отходов почти в 100 раз, однако при этом образуются токсичные зола и газообразные продукты, которые нуждаются в дальнейшей очистке (утилизации). При использовании высокотемпературного пиролиза, который проводится без доступа кислорода, удастся сократить объем токсичных выбросов по сравнению со сжиганием [30].

Переработка избыточного ила в Европейском сообществе производится различными способами, каждый из которых преследует различные цели: минимизация шлама, полная стабилизация и обеззараживание в термических процессах гидролиза перед анаэробным сбраживанием, а также сжигание с помощью печей в кипящем слое [31, 32].

На территории Российской Федерации и ряда других стран наиболее часто применяют складирование отходов очистных сооружений на иловых картах (прудах, илонакопителях), где протекает их биodeградация [33]. Реже используют интенсифицированные процессы автолиза с применением стимулирующих и индуцирующих добавок [34]. В России образуется ежегодно более 2 млн т осадков в расчете на сухое вещество [35].

Как видно из проведенного анализа способов утилизации ОСВ, универсального и эффективного способа утилизации данного вида отходов не существует. Кроме того, выбор способа утилизации осложняется еще и тем, что состав таких осадков не постоянен из-за меняющихся параметров сточных вод [36], поскольку используются различные технологические схемы очистки, при этом отходы биodeградируют при нахождении на иловых картах, изменяя свой химический состав и свойства [36].

В связи с этим в настоящей работе предложен обобщенный алгоритм исследования состава и выбора методики определения способа ОСВ рациональной утилизации на примере осадков, образующихся после биологической очистки городских сточных вод на основе анализа его химического состава, микробиологической и радиационной безопасности, а также энергетических характеристик.

СХЕМА АЛГОРИТМА ВЫБОРА СПОСОБА УТИЛИЗАЦИИ ОСВ

Выбор способа утилизации ОСВ зависит от объема образующегося шлама, его химического состава и физико-химических свойств, оценки

химической безопасности, а также от сравнения затрат на допустимые варианты утилизации.

Исходя из этого, в соответствии с законодательством РФ, на первом этапе выбора способа утилизации необходимо оценить безопасность отхода. Для этого необходимо провести радиационный контроль и микробиологический и химический анализ на содержание токсичных компонентов, которые могут попасть в ОСВ из промышленных сточных вод.

Важно обращать внимание на происхождение осадка, качество сточных вод, которые были подвергнуты очистке, так как ОСВ имеет тенденцию концентрировать тяжелые металлы, плохо биоразлагаемые органические соединения, а также потенциально опасные патогенные организмы (вирусы, бактерии и пр.), присутствующие в сточных водах. При этом осадок богат питательными веществами, такими как азот и фосфор, а также содержит другие ценные вещества, которые могут быть использованы для улучшения качества истощенных почв.

Поэтому рекомендуется выполнить полный химический анализ компонентов и физико-химических свойств отходов (влажности, массовой доли органических веществ, общего азота, фосфора, золы, содержания тяжелых металлов и пр.) для оценки возможности вторичного использования отхода и необходимости его предварительной подготовки, например, обезвоживания.

При допустимом содержании тяжелых металлов, подтверждении токсикологической, микробиологической и радиационной безопасности отхода рекомендуется пройти процедуру сертификации отхода, оценить рациональность использования ОСВ в качестве удобрения в сельском хозяйстве или при рекультивации нарушенных земель.

Также возможно применение технологий анаэробного или аэробного сбраживания, целью которых является уменьшение количества органического вещества и присутствующих в ОСВ болезнетворных микроорганизмов. При анаэробном сбраживании образуется газовая смесь с высоким содержанием метана, что является основным преимуществом анаэробного процесса. Основным недостатком является большая продолжительность проведения процесса (до 30 дней) и высокая стоимость оборудования.

При высоком содержании тяжелых металлов и/или поверхностно-активных веществ использование осадков в качестве удобрения в сельском хозяйстве или как рекультиванта нарушенных земель исключается. В этом случае целесообразно провести термогравиметрический-дифференциально-термический анализ с целью выяснения перспективности применения ОСВ в качестве топлива.

Сжигание ОСВ является менее распространенным способом из-за проблем с выбросами вредных веществ в атмосферу. Кроме того, для ОСВ с низкой теплотворной способностью и необходимостью выпаривания остаточной воды зачастую требуется использовать дополнительные виды топлива, что экономически нецелесообразно.

Заметим, что отдельного подхода и дополнительных исследований требует применение осадков очистных сооружений в качестве сырья для производства некоторых строительных материалов.

Схема обобщенного алгоритма выбора способа утилизации отходов очистных сооружений сточных вод представлена на рис. 1.



Рис. 1. Схема алгоритма выбора безопасного обращения с осадками, образующимися после биологической очистки сточных вод.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Данный алгоритм был апробирован на примере реального осадка городских очистных сооружений хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод. Местом отбора пробы служили иловые площадки, на которых находились осадки, выдержанные в естественных условиях 2 года. Отбор проб и пробоподготовка осуществлялись в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-2017, ГОСТ 17.4.4.02-2017, ГОСТ 28168-89.

Для исследования физико-химических свойств осадка в работе использовали современные методы анализа.

Процессы фазообразования в ходе нагрева образцов осадка городских стоков изучали методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа с помощью прибора синхронного термического анализа ТГ-ДТА/ДСК STA 449°C/4 G (JupiterJupred, Германия) с нагревом на воздухе от 293 до 1173 К со скоростью 10 град/мин.

Фазовый состав исследовали на порошковом дифрактометре ARLX'TRA, (Thermo ARL, Швейцария) на $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении.

Методики определения качественного и количественного анализа состава осадков приведены в таблице 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа представлены на рис. 2. Исследовался осадок, образцы которого прокаливали при различных температурах с изотермической выдержкой – 1 ч. Как показали результаты анализа, основной фазой ОСВ является песок в структуре кварца, также присутствуют в небольших количествах такие соединения, как сульфат кальция и фосфат алюминия.

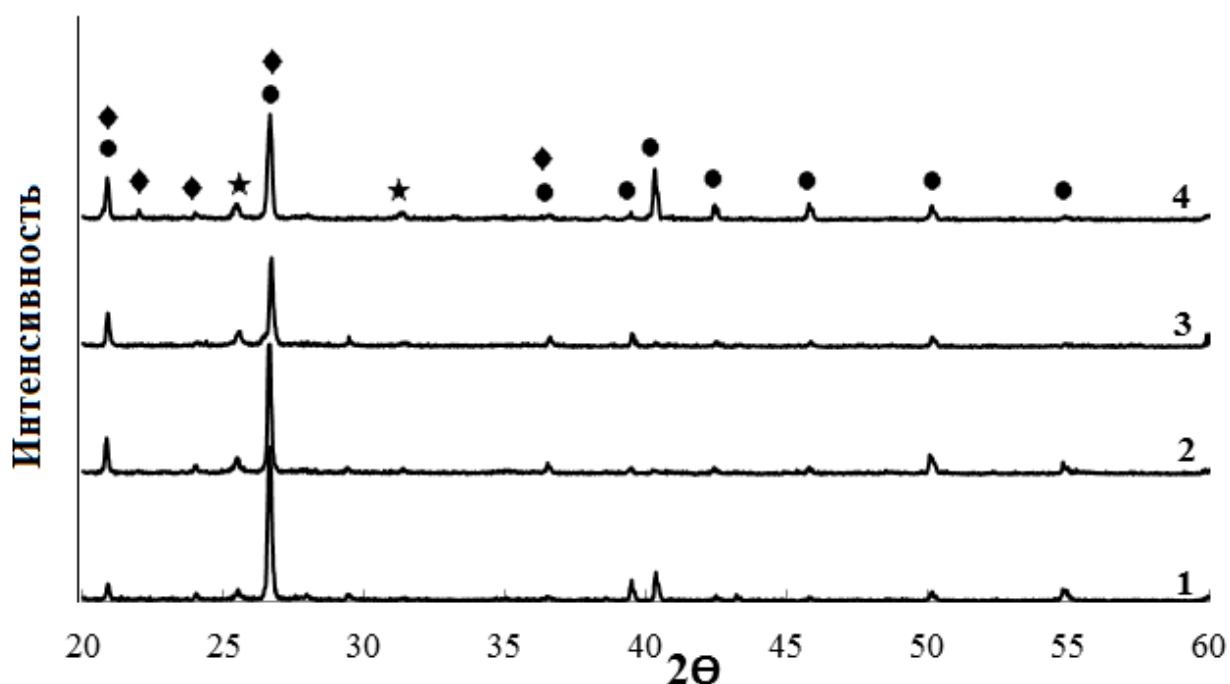


Рис. 2. Рентгенограммы исследуемого образца активного ила при различных температурах термической обработки: 1 – 400°C, 2 – 500°C, 3 – 600°C, 4 – 800°C, где: ● – SiO_2 (кварц), ◆ – $\text{AlPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (берлинит), ★ – CaSO_4 .

Согласно предложенному алгоритму, далее был определен качественный и количественный химический состав осадка, представленный в таблице 1. Исследования показали, что содержание тяжелых металлов в ОСВ не превышает установленных допустимых значений. Показатели биологической безопасности также соответствуют нормативным требованиям. Таким образом, можно отнести данный осадок к малоопасным.

Таблица 1. Результаты анализа состава и свойств осадков, образующихся после биологической очистки городских сточных вод

№	Наименование показателя	Символ	Единица измерения	Значение	Допустимое значение*	Метод/Документ
1	2	3	4	5	6	7
1	Агрегатное состояние			твердый	твердый ¹⁾	
2	Массовая доля влаги	W	%	38	не нормируется	ГОСТ 26713-83
3	Реакция среды	pH	ед. pH	6,7	5,5–8,5 ³⁾	ГОСТ 27979-88
4	Массовая доля золы (минеральные вещества)	З	% на сух. в-во	54	не более 80 ³⁾	ГОСТ 26714-85
5	Потери при прокаливании (органические вещества)	ППП		36	не менее 20	
6	Массовая доля общего азота	N		1,8	не менее 0,6 ⁴⁾	ГОСТ 26715-83
7	Массовая доля общего фосфора	P ₂ O ₅		2,8	не менее 1,5 ⁴⁾	ГОСТ 26717-85
8	Массовая доля общего кремния	SiO ₂		30,0	не нормируется	Гравиметрия
9	Массовая доля общего алюминия	Al ₂ O ₃		4,74		Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС)
10	Массовая доля общего магния	MgO		0,65		АЭС
11	Массовая доля общего кальция	CaO		6,04		АЭС
12	Массовая доля общего калия	K ₂ O		0,86		АЭС
13	Массовая доля общего железа	Fe ₂ O ₃		2,88		АЭС
14	Массовая доля натрия	Na ₂ O		0,36		АЭС
15	Массовая доля титана	TiO ₂		0,24		АЭС
16	Массовая доля марганца	MnO		0,040		АЭС
17	Ртуть	Hg	мг/кг сух. вещества	1,0	не более ^{3), 4)} 7,5	Вольтамперометрия
18	Хром	Cr		350	500	Спектрофотометрия
19	Свинец	Pb		120	250	Вольтамперометрия
20	Кадмий	Cd		15	15	Вольтамперометрия
21	Никель	Ni		67	200	Вольтамперометрия
22	Медь	Cu		250	750	Вольтамперометрия
23	Цинк	Zn		880	1750	Вольтамперометрия
24	Мышьяк	As		8,5	10	Вольтамперометрия
25	Удельная активность техногенных радионуклидов	ACs/45 + ASr/30	Отн. ед.	< 1	не более 1 ⁵⁾	МУК 2.6.1.1194-03
26	Эффективная активность естественных радионуклидов	ЕРН	Бк/кг	15,0 ± 5,3	300	ГОСТ 30108-94
27	Бактерии группы кишечной палочки, индекс	БГКП	Клеток/г	1	для чистых почв ⁶⁾ : не более 10	МУ по санитарно-микробиологическому исследованию почвы № 2293-81
28	Патогенные микроорганизмы	-	Клеток/г	не обнаружены	отсутствие ⁶⁾	МУ по санитарно-микробиологическому исследованию почвы № 2293-81

КРИТЕРИИ ВЫБОРА СПОСОБА УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ

29	Жизнеспособные яйца гельминтов и цисты простейших	-	Экз./100г	не обнаружены	отсутствие	МУК 4.2.796-99
30	Наличие жизнеспособных личинок и куколок синантропных мух	-	Экз. с площади 20 x 20 см	не обнаружены	отсутствие ⁶⁾	МУ по борьбе с мухами N 852-70 22 VII-70 г.
31	БПК _п водной вытяжки (1 : 1)	БПК	мг O ₂ /дм ³	1000	не более 5000 ²⁾	ПНДФ 14.1:2:3:4. 123-97
32	ХПК водной вытяжки (1 : 1)	ХПК	мг/дм ³	1660	не более 5000 ²⁾	НДП 10.1:2:3.73-01
33	Нефтепродукты		г/кг сух. в-ва	0,43	не более 30	ПНДФ 16.1.41-04
34	Фитотоксичность	-	-	Не оказывает угнетающего действия на рост и развитие растений		СанПиН 2.1.7.573-96
35	Класс опасности:			IV	не ниже III ^{1), 2)}	Критерии отнесения опасных отходов к классу опасности для окр. прир. среды, Моства, Приказ МПР РФ 1 № 51 от 15.06.2001 г.

Примечания: *Допустимое значения определяли по: СанПиН 2.1.7.1322-03¹⁾, СП 2.1.7.1038-01²⁾, ГОСТ Р 17.43.07-2001³⁾, СанПиН 2.1.7.573-96⁴⁾, НРБ-99⁵⁾, СанПиН 2.1.7.1287-03⁶⁾

Далее, согласно алгоритму, необходимо установить энергоемкость осадка. Это позволяет сделать термогравиметрический и дифференциально-термический анализ. По его результатам, представленным на рис. 3, видно, что потеря массы в температурном диапазоне от 25 до 250 °С составляет 5%, от 250 до 450°С – 12%, от 450 до 850°С – 5%. Итоговая потеря массы в диапазоне от 25 до 850°С – 22%. Ярко выраженный эндоэффект, максимум которого находится на 150°С, по-видимому, связан с удалением воды. Экзоэффект при 300°С вызван разложением органической части образца. Наличие небольших пиков экзо- и эндоэффектов в интервале температур от 450 до 700°С свидетельствует о многокомпонентном составе осадка, в котором в рассматриваемом интервале температур происходят реакции разложения различных компонентов смеси и начало кристаллизации.

Резюмируя данную часть исследования, можно сказать, что изучаемый осадок имеет высокую энергоемкость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен обобщенный алгоритм безопасного обращения с осадками, образующимися после биологической очистки городских сточных вод (рис. 1).

В соответствии с ГОСТ Р 17.4.3.07-2001 и СанПиН 2.1.7.573-96, исследуемый осадок может быть использован в качестве органического удобрения в сельском хозяйстве, зеленом строительстве, лесоразведении, при благоустройстве территорий, для биологической рекультивации нарушенных земель, рекультивации полигонов твердых коммунальных отходов и полигонов

промышленных отходов. Целесообразно также применение осадка при производстве почвогрунтов.

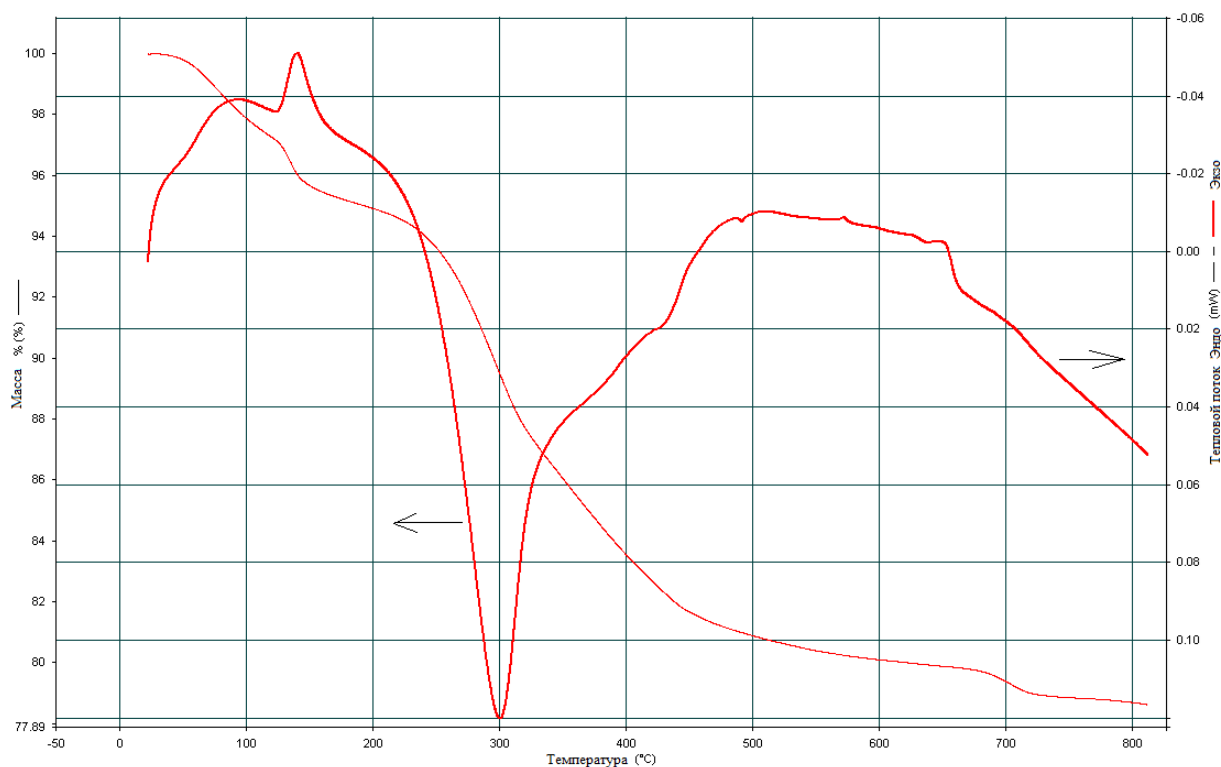


Рис. 3. Дериватограмма образца ОСВ в интервале температур от 25 до 850°C.

Кроме того, следует отметить, что в соответствии с СП 2.1.7.1038-01. 2.1.7. «Почва, очистка населенных мест, отходы производства и потребления, санитарная охрана почвы. Гигиенические требования к устройству и содержанию полигонов для твердых бытовых отходов. Санитарные правила» и СанПиН 2.1.7.1322-03 «Гигиенические требования к размещению и обезвреживанию отходов производства и потребления», химически и биологически безопасные осадки, как малоопасные, могут:

- временно складироваться на территории предприятия, и за его пределами в виде специально спланированных отвалов и хранилищ;
- приниматься на полигоны твердых коммунальных отходов в количестве до 30% от их массы при согласовании в установленном порядке;
- использоваться для технической рекультивации нарушенных земель, в том числе карьеров, совместно с инертными материалами - грунтом, строительными отходами и т.п. на основе соответствующих проектов рекультивации.

Кроме того, исследуемый осадок обладает высокой энергоемкостью, поэтому может быть рекомендован для изготовления энергобрикетов.

Список литературы:

1. Chen G., Wang X., Li J. et al. // Science of the Total Environment. 2019. V. 647. P. 1433. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.104.

2. *Lupeiko T.G., Gorbunova M.O., Bayan E.M.* // Russian J. Appl. Chem. 2004. V. 77. No. 1. P. 79. DOI: 10.1023/B:RJAC.0000024581.96351.d7.
3. *Баян Е.М., Лупейко Т.Г., Горбунова М.О.* // Экология и промышленность России. 2018. Т. 22. № 1. С. 50. DOI: 10.18412/1816-0395-2018-1-50-55.
4. *Ben Hassen Trabelsi A., Zayoud R., Zaafour K.* Sewage Sludge as Source of Energy: Experimental and Numerical Investigations of Thermochemical Conversion of Sewage Sludge via Pyrolysis. In: Kallel A., Ksibi M., Ben Dhia H., Khélifi N. (eds) Recent Advances in Environmental Science from the Euro-Mediterranean and Surrounding Regions. EMCEI 2017. Advances in Science, Technology & Innovation. Springer, Cham., 2018. DOI: 10.1007/978-3-319-70548-4_452.
5. *Liu Y.-J., Gu J., Liu Y.* // Bioresource Technology. 2018. V. 269. P. 513. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.08.104.
6. *Liu Y., Tay J.-H.* // Biotechnology Advances. 2001. V. 19. No. 2. P. 97. DOI: 10.1016/S0734-9750(00)00066-5.
7. *Metcalfe E., Eddy H.* Wastewater engineering: treatment and resource recovery. 5th ed. New York, NY: McGraw-Hill Education, 2014.
8. *Manara P., Zabaniotou A.* // Renewable and Sustainable Energy Rev. 2012. V. 16. No. 5. P. 2566. DOI: 10.1016/j.rser.2012.01.074.
9. *Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G., Morgan T.J.* // Fuel. 2012. V. 94. P. 1. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.09.030.
10. *Sharma B., Sarkar A., Singh P., Singh R.P.* // Waste Management. V. 64. P. 117. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.03.002.
11. *Börjesson G., Kätterer T.* // Nutrient Cycling in Agroecosystems. 2018. V. 112. No. 3. P. 369. DOI: 10.1007/s10705-019-09988-x.
12. *Kominko H., Gorazda K., Wzorek Z., Wojtas K.* // Waste and Biomass Valorization. 2018. V. 9. No. 10. P. 1817. DOI: 10.1007/s12649-017-9942-9.
13. *Мерзлая Г.Е., Афанасьев Р.А.* // Химическая безопасность. 2018. Т. 2. № 1. С. 180. DOI: 10.25514/CHS.2018.1.12892.
14. *Chung H.I., Lee Y.S.* // KSCE Journal of Civil Engineering. 2006. V. 10. No. 4. P. 255. DOI: 10.1007/BF02830779.
15. *Chen Y., Yuan L., Xu C.* // Environmental Earth Sciences. 2017. V. 26. P. 226. DOI: 10.1007/s11356-015-5618-9.
16. *Verlicchi P., Zambello E.* // Science of the Total Environment. 2015. V. 238. P. 750. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.08.108.
17. Council Directive of 12 June 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture (86/278/EEC). <http://data.europa.eu/eli/dir/1986/278/2018-07-04> (дата обращения 29.09.2019).
18. *Barakat M.A.* // Arabian Journal of Chemistry. 2011. V. 4. No. 4. P. 361. DOI: 10.1016/j.arabjc.2010.07.019.
19. *Świerczek L., Cieřlik B.M., Konieczka P.* // Journal of Cleaner Production. 2018. V. 200. P. 342. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.07.188.
20. *Krejcirikova B., Ottosen L.M., Kirkelund G.M., Rode C., Peuhkuri R.* // Journal of Building Engineering. 2019. V. 21. P. 396. DOI: 10.1016/j.jobee.2018.10.021.
21. *Mu'azu N.D., Jarrah N., Zubair M., Alagha O.* // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2017. V. 14. P. 10. DOI: 10.3390/ijerph14101094.
22. *Коченкова А.А.* // Приоритетные научные направления: от теории к практике. 2016. № 28. С. 141.

23. Liu X., Xu Q., Wang D. et al. // *Bioresour. Technol.* 2018. V. 268. P. 230. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.07.109.
24. Chanaka Udayanga W.D., Veksha A., Giannis A. et al. // *Fuel*. 2018. V. 226. P. 721. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.04.045.
25. Syed-Hassan S.S.A., Wang Y., Hu S., Su S., Xiang J. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. V. 80. P. 888. DOI: 10.1016/j.rser.2017.05.262.
26. Samolada M.C., Zabaniotou A.A. // *Waste Management*. 2014. V. 34. No. 2. P. 411. DOI: 10.1016/j.wasman.2013.11.003.
27. Fu F., Wang Q. // *Journal of Environmental Management*. 2011. V. 92. No. 3. P. 407. DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.11.011.
28. Ширинкина Е.С., Вайсман Я.И., Курило О.Н. // *Экология и промышленность России*. 2018. Т. 22. № 7. С. 54. DOI: 10.18412/1816-0395-2018-7-54-58.
29. Янин Е.П. // *Ресурсосберегающие технологии*. 2006. № 24. С. 3.
30. Staf M., Buryan P. // *Chemical Papers*. 2016. V. 70. No. 11. P. 1479. DOI: 10.1016/j.rser.2006.05.014.
31. Mininni G., Blanch A.R., Lucena F., Berselli S. // *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2015. V. 22. No. 10. P. 61. DOI: 10.1007/s11356-014-3132-0.
32. Kuryntseva P., Galitskaya P., Selivanovskaya S. // *Waste Management*. 2016. V. 58. P. 90. DOI: 10.1016/j.wasman.2016.09.031.
33. Градова Н.Б., Баурина М.М., Эль-Регистан Г.И. и др. // *Бутлеровские сообщения*. 2017. Т. 50. № 5. P. 46.
34. Czapluk B., Rutkowski R., Rybak J. // *Environment Protection Engineering*. 2018. V. 44. P. 1. DOI: 10.5277/epe180112.
35. Валетов Д.С., Кащенко О.В. // *Academy*. 2018. № 12 (39).
<https://cyberleninka.ru/article/n/analiz-metodov-utilizatsii-osadkov-gorodskih-stochnyh-vod>
(дата обращения: 22.09.2019).
36. Шарафиев Р.Г., Ахмадиев Г.М. // *Бюллетень науки и практики*. 2018. Т. 4. № 5. С. 197.
<http://www.bulletennauki.com/sharafiev> (дата обращения 15.09.2019).

References:

1. Chen G., Wang X., Li J. et al. // *Science of the Total Environment*. 2019. V. 647. P. 1433. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.104.
2. Lupeiko T.G., Gorbunova M.O., Bayan E.M. // *Russian J. Appl. Chem.* 2004. V. 77. No. 1. P. 79. DOI: 10.1023/B:RJAC.0000024581.96351.d7.
3. Bayan E.M., Lupeyko T.G., Gorbunova M.O. // *Ekologia i promyslennost' Rossii [Ecology and Industry of Russia]*. 2018. V. 22. No. 1. P. 50 [in Russian]. DOI: 10.18412/1816-0395-2018-1-50-55.
4. Ben Hassen Trabelsi A., Zayoud R., Zaafour K. Sewage Sludge as Source of Energy: Experimental and Numerical Investigations of Thermochemical Conversion of Sewage Sludge via Pyrolysis. In: Kallel A., Ksibi M., Ben Dhia H., Khélifi N. (eds) *Recent Advances in Environmental Science from the Euro-Mediterranean and Surrounding Regions. EMCEI 2017. Advances in Science, Technology & Innovation*. Springer, Cham., 2018. DOI:10.1007/978-3-319-70548-4_452.
5. Liu Y.-J., Gu J., Liu Y. // *Bioresource Technology*. 2018. V. 269, P. 513. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.08.104.
6. Liu Y., Tay J.-H. // *Biotechnology Advances*. 2001. V. 19. No. 2. P. 97. DOI: 10.1016/S0734-9750(00)00066-5.

7. *Metcalf E., Eddy H.* Wastewater engineering: treatment and resource recovery. 5th ed. New York, NY: McGraw-Hill Education, 2014.
8. *Manara P, Zabaniotou A.* // Renewable and Sustainable Energy Rev. 2012. V. 16. No. 5. P. 2566. DOI: 10.1016/j.rser.2012.01.074.
9. *Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G., Morgan T.J.* // Fuel. 2012. V. 94. P. 1. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.09.030.
10. *Sharma B., Sarkar A., Singh P., Singh R.P.* // Waste Management. V. 64. P. 117. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.03.002.
11. *Börjesson G., Kätterer T.* // Nutrient Cycling in Agroecosystems. 2018. V. 112. No. 3. P. 369. DOI: 10.1007/s10705-019-09988-x.
12. *Kominko H., Gorazda K., Wzorek Z., Wojtas K.* // Waste and Biomass Valorization. 2018. V. 9. No. 10. P. 1817. DOI: 10.1007/s12649-017-9942-9.
13. *Merzlaya G.E., Afanasiev R.A.* // Him. bezop. 2018. V. 2. No. 1. P. 180. DOI: 10.25514/CHS.2018.1.12892.
14. *Chung H.I., Lee Y.S.* // KSCE Journal of Civil Engineering. 2006. V. 10. No. 4. P. 255. DOI: 10.1007/BF02830779.
15. *Chen Y., Yuan L., Xu C.* // Environmental Earth Sciences. 2017. V. 26. P. 226. DOI: 10.1007/s11356-015-5618-9.
16. *Verlicchi P., Zambello E.* // Science of the Total Environment. 2015. V. 238. P. 750. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.08.108.
17. Council Directive of 12 June 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture (86/278/EEC). <http://data.europa.eu/eli/dir/1986/278/2018-07-04> (accessed 29.09.2019).
18. *Barakat M.A.* // Arabian Journal of Chemistry. 2011. V. 4. No. 4. P. 361. DOI: 10.1016/j.arabjc.2010.07.019.
19. *Świerczek L., Cieřlik B.M., Konieczka P.* // Journal of Cleaner Production. 2018. V. 200. P. 342. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.07.188.
20. *Krejcirikova B., Ottosen L.M., Kirkelund G.M., Rode C., Peuhkuri R.* // Journal of Building Engineering. 2019. V. 21. P. 396. DOI: 10.1016/j.jobbe.2018.10.021.
21. *Mu'azu N.D., Jarrah N., Zubair M., Alagha O.* // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2017. V. 14. P. 10. DOI: 10.3390/ijerph14101094.
22. *Kochetkova A.A.* // Prioritetnye nauchnye napravleniya: ot teorii k praktike [Priority areas of research: from theory to practice]. 2016. No. 28. P. 141 [in Russian].
23. *Liu X., Xu Q., Wang D. et al.* // Bioresour. Technol. 2018. V. 268. P. 230. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.07.109.
24. *Chanaka Udayanga W.D., Veksha A., Giannis A. et al.* // Fuel. 2018. V. 226. P. 721. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.04.045.
25. *Syed-Hassan S.S.A., Wang Y., Hu S., Su S., Xiang J.* // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017. V. 80. P. 888. DOI: 10.1016/j.rser.2017.05.262.
26. *Samolada M.C., Zabaniotou A.A.* // Waste Management. 2014. V. 34. No. 2. P. 411. DOI: 10.1016/j.wasman.2013.11.003.
27. *Fu F., Wang Q.* // Journal of Environmental Management. 2011. V. 92. No. 3. P. 407. DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.11.011.
28. *Shirinkina E.S., Vajzman Ya.I., Kurilo O.N.* // Ekologia i promyshlennost' Rossii [Ecology and Industry of Russia]. 2018. V. 22. No. 7. P. 54 [in Russian]. DOI: 10.18412/1816-0395-2018-7-54-58.
29. *Yanin E.P.* // Resursosberegayushchie tekhnologii [Resource-saving technologies]. 2006. No. 24. P. 3 [in Russian].

30. *Staf M., Buryan P.* // Chemical Papers. 2016. V. 70. No. 11. P. 1479. DOI: 10.1016/j.rser.2006.05.014.
31. *Mininni G., Blanch A.R., Lucena F., Berselli S.* // Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 2015. V. 22. No. 10. P. 61. DOI: 10.1007/s11356-014-3132-0.
32. *Kuryntseva P., Galitskaya P., Selivanovskaya S.* // Waste Management. 2016. V. 58. P. 90. DOI: 10.1016/j.wasman.2016.09.031.
33. *Gradova N.B., Baurina M.M., El-Registan G.I. et al.* // Butlerovskyye soobshchenia [Butlerov Communications]. 2017. V. 50. No. 5. P. 46 [in Russian].
34. *Czapluk B., Rutkowski R., Rybak J.* // Environment Protection Engineering. 2018. V. 44. P. 1. DOI: 10.5277/epe180112.
35. *Valetov D.S., Kashchenko O.V.* // Academy. 2018. № 12 (39).
<https://cyberleninka.ru/article/n/analiz-metodov-utilizatsii-osadkov-gorodskih-stochnyh-vod>
(accessed 22.09.2019) [in Russian].
36. *Sharafiev R., Akhmadiev G.* // Byulleten' nauki i tekhniki [Bulletin of Science and Practice]. 2018. V. 4. No. 5. P. 197 [in Russian]. <http://www.bulletennauki.com/sharafiev> (accessed 15.09.2019).

Очистка сточных вод путем окислительной деструкции органических соединений реактивом Фентона

И. А. Васильева*, Л. К. Густылева, Н. А. Самченко, А. И. Уколов, Е. И. Савельева

Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский институт гигиены, профпатологии и экологии человека» Федерального медико-биологического агентства, Ленинградская обл., Россия, *e-mail: vasilyevaia@mail.ru

Поступила в редакцию 10.09.2019 г.

Аннотация – Одним из надежных способов обезвреживания токсичных органических соединений, содержащихся в промышленных сточных водах, является химическое окисление. Среди реагентов, используемых для окисления наиболее токсичных и устойчивых загрязнителей, хорошо зарекомендовал себя реактив Фентона – каталитическая система на основе пероксида водорода в сочетании с ионами железа(II). В статье приведены результаты лабораторного эксперимента по очистке образцов промышленных сточных вод по методу Фентона в статических условиях и с аэрацией образца на примере ряда индивидуальных антропогенных органических токсикантов различной природы. Показана динамика снижения концентраций токсикантов в результате очистки по методу Фентона в различных условиях. Так, окисление с аэрацией повысило эффективность очистки сточной воды с 72,2 до 96,8%. Одновременно предложенный способ очистки позволил улучшить органолептические свойства проб, о чем свидетельствуют результаты анализа паровой фазы. После проведения обработки в пробе был зафиксирован только ацетальдегид, содержание которого снизилось почти в 40 раз по отношению к исходному.

Ключевые слова: сточная вода, органические токсиканты, очистка воды, окислительные технологии, реагент Фентона.

Oxidative Destruction of Organic Compounds by Fenton's Reagent in Industrial Wastewater Treatment

I. A. Vasilieva*, L. K. Gustyleva, N. A. Samchenko, A. I. Ukolov, and E. I. Savelieva

Research Institute of Hygiene, Occupational Pathology and Human Ecology of Federal Medical and Biological Agency, Leningrad region, Russia, *e-mail: vasilyevaia@mail.ru

Received September 10, 2019

Abstract – Chemical oxidation is widely recognized as one of the most reliable ways of decontamination of toxic organic compounds which can occur in industrial wastewater. In particular, Fenton's reagent – a catalytic system based on hydrogen peroxide combined with iron (II) ions – has proven effective for oxidizing the most toxic and persistent organic pollutants. The paper presents results of laboratory experiment on treating industrial wastewater samples with Fenton's reagent under both static and aerated conditions as exemplified on a number of individual anthropogenic organic pollutants of different nature. Dynamics of reducing concentrations of toxicants resulting from Fenton's reagent-driven purification under various conditions is presented. Thus, oxidation under aeration has enhanced the increase of efficiency of wastewater treatment from 72.2 to 96.8%. Concurrently, the proposed water treatment method has improved organoleptic properties of the treated samples as evidenced from the results of vapor phase analysis. The

treatment procedure has led to registration of acetaldehyde alone in the treated sample, with its 40-fold level decrease relative to its initial content in the sample.

Keywords: waste water, organic toxicants, water treatment, oxidation technologies, Fenton's reagent.

ВВЕДЕНИЕ

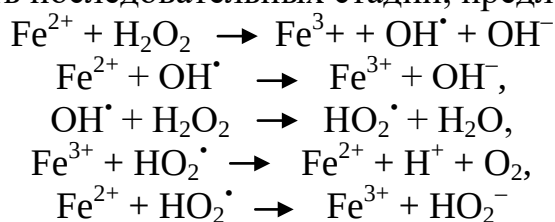
Промышленное загрязнение сточных вод на сегодняшний день является одной из самых существенных угроз благополучному состоянию природной среды. Основой для учета всех неблагоприятных факторов и начальным этапом системы обеспечения химической безопасности является экологический мониторинг. К функциям мониторинга относятся не только слежение и оценка фактов, но и экспериментальное моделирование, прогноз и рекомендации по управлению состоянием окружающей среды.

Одним из самых перспективных методов очистки сточных вод и загрязненных органическими токсикантами почв считается метод окисления, способный разлагать органические вещества, начиная с низкомолекулярных и заканчивая высокомолекулярными, включая фармацевтические препараты, трудно разлагаемые другими методами [1–5]. Для выбора способа проведения очистных мероприятий, а также для повышения их эффективности и прогнозирования негативного антропогенного воздействия поллютантов на гидросферу и экосистему в целом, необходима оценка качественного и количественного состава загрязнителей сточных вод. Чаще всего способы очистки подбирают на основе перечня компонентов, участвующих в конкретных технологических процессах, а эффективность очистки оценивают, исходя из величины нескольких, в том числе интегральных, показателей, сравнивая их значения до и после очистки. В число таких показателей входят: растворенный кислород, биологическое потребление кислорода (БПК₅), содержание тяжелых металлов (медь, марганец, кадмий и др.), суммарное содержание летучих фенолов, нефтепродуктов, синтетических поверхностно-активных веществ.

Значительно реже оценивают эффективность очистки на основе определения содержания в стоках отдельных токсичных органических веществ, несмотря на то, что токсичность водной среды многокомпонентных стоков может быть в значительной мере обусловлена присутствием в них отдельных высокотоксичных соединений. С этой точки зрения особый интерес для исследователей в качестве экспериментальной модели представляют общие (объединенные) стоки, содержащие органические загрязнители различных классов: альдегиды, спирты, простые и сложные эфиры, фенолы, кислоты, нефтепродукты и т.д. Способы очистки в таких случаях, с одной стороны, должны быть нацелены на устранение наиболее токсичных загрязнителей, а, с другой стороны, – быть универсальными, чтобы не допускать попадания недостаточно очищенных вод в открытые водоемы, что станет источником многих экологических проблем, начиная от вреда для популяций рыб и других водных организмов, загрязнения воздушной среды и заканчивая попаданием токсикантов в питьевую воду.

Проведенные многолетние исследования показали, что наиболее эффективными и экономичными являются химические методы очистки сточных вод [6]. Одним из наиболее надежных и широко используемых способов обезвреживания токсичных стоков считается глубокое окисление. В качестве окислителей наиболее часто выступают кислород, озон, пероксид водорода. Пероксид водорода относят к удобным в применении и экологически чистым окислителям. Продуктами его разложения являются кислород и вода. Окислительный потенциал пероксида водорода выше, чем у таких окислителей как перманганат калия, хлор, гипохлорит [7]. Однако и его окислительный потенциал недостаточен для окисления многих устойчивых загрязнителей, в связи с чем возникает необходимость активации пероксида водорода. Наиболее изученной каталитической системой, выступающей в качестве окислителя, является реактив Фентона – пероксид водорода в сочетании с ионами железа (II) [8]. Если окислительный потенциал пероксида водорода составляет 1,8 В, то окислительный потенциал $\text{OH}^\bullet$ радикала – активной частицы реактива Фентона, составляет 2,8 В [9].

Окислительное действие реактива Фентона начинается со взаимодействия пероксида водорода с ионами Fe^{2+} с образованием гидроксильных радикалов. В настоящее время общепринятым механизмом действия реактива Фентона считается совокупность последовательных стадий, предложенных в [8, 10]:



Установлено, что гидроксильные радикалы, которые образуются в результате процесса обработки реактивом Фентона, являются очень сильными окислителями. Обладая высокой реакционной способностью, они легко окисляют при комнатной температуре многие, в том числе устойчивые, органические вещества. Ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} одновременно являются коагулянтами, поэтому метод Фентона выполняет двойную функцию в процессе очистки, а именно, окисление и коагуляцию [11].

Доказательством эффективности применения описанного окислительного процесса могут служить результаты, полученные при отработке схемы доочистки (после предварительной биологической обработки в системе с активным илом) муниципальных сточных вод, сбрасываемых в Женевское озеро. На очистных сооружениях в г. Лозанна (Швейцария) удалось добиться снижения содержания 32 органических загрязнителей (лекарственные препараты, ингибиторы коррозии, пестициды) на 97–98% в процессе обработки стоков по реакции Фентона, проводимой одновременно с облучением ультрафиолетом (254 нм) практически в нейтральной среде. При этом ввиду содержания в сточных водах железа (1,5 мг/л) оказалось возможным использовать только пероксид водорода без добавки металла [12].

Классическим подходом к снижению экологической напряженности является сбор стоков в аэрируемых прудах перед подачей на общие очистные

сооружения и/или перед сбросом в водоемы. Неблагоприятным фактором, сопутствующим применению прудов-накопителей, является наличие неприятного запаха, причиной которого могут быть как компоненты, изначально присутствующие в промышленных сбросах, так и продукты жизнедеятельности анаэробных микроорганизмов. Перерождение микрофлоры прудов-накопителей в сторону угнетения сообщества аэробных микроорганизмов и распространения анаэробных происходит в силу действия целого комплекса негативных факторов, ведущим среди которых является наличие в стоках компонентов, обуславливающих их токсичность для водной флоры и фауны. Для исследования эффективности мероприятий, направленных на снижение содержания в прудах-накопителях легколетучих органических соединений в комплексе, или индивидуально обуславливающих неприятный запах на территориях прудов-накопителей, методом выбора является газовая хроматография (ГХ) в сочетании с твердофазной микроэкстракцией (ТФМЭ) в режиме концентрирования компонентов из паровой фазы над образцом. Для экстракции из водной среды и концентрирования соединений, значительно различающихся по физико-химическим свойствам, по нашему опыту [13], в наибольшей степени подходит комбинированное микроволокно, покрытое углем и полидиметилсилоксаном. При работе с интегральным стоком, состав которого априори неизвестен, в качестве детектора оптимально применение масс-спектрометра. Хроматомасс-спектрометрический (ГХ-МС) анализ обеспечивает не только достоверную идентификацию компонентов, но и количественную оценку их содержания в пробе.

Цель настоящего исследования состояла в изучении динамики изменения состава и содержания некоторых индивидуальных токсичных компонентов интегрального промышленного стока при проведении очистки его образца путем окисления по методу Фентона в лабораторных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Условия проведения ТФМЭ с последующей термодесорбцией и ГХ-МС анализом компонентов паровой фазы. В качестве объекта исследований использовали образцы промышленных сточных вод предприятия Северо-Западного региона, использующего противообледенительные технологии.

Исследования проводили по процедуре, разработанной в лаборатории и основанной на твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) компонентов из паровой фазы над образцом, последующей термодесорбции сконцентрированных компонентов, хроматографическом разделении на капиллярной колонке и масс-селективном детектировании.

ТФМЭ является уникальным методом, позволяющим объединить в пределах одной стадии анализа извлечение из матрицы, концентрирование, при необходимости дериватизацию, и ввод пробы в инжектор хроматографа. Метод ТФМЭ основан на сорбционном извлечении определяемых соединений из жидкой или газообразной пробы на микроволокно, представляющее собой микропористый носитель, на который нанесена неподвижная жидкая фаза или твердый сорбент. Термодесорбцию соединений, сконцентрированных на

микроволоконне, проводят в инжекторе хроматографа. Сорбированные на микроволоконне соединения после термодесорбции разделяются на капиллярной колонке.

При проведении ТФМЭ для изучения состава летучих органических веществ (ЛОС) в образцах промышленных сточных использовали микроволоконно с неподвижной фазой Карбоксен 85 мкм/ПДМС (Carboxene/PDMS Stable Flex - Supelco. No 57334-U).

Для выполнения ТФМЭ аликвоты проб объемом 10 см³ помещали в виалы для парофазного анализа номинальной вместимостью 20 см³ (Supelco Cat. No SU860097) и укупоривали заворачивающимися магнитными крышками с тефлоновыми прокладками. Для оценки уровня загрязнения в пробы вносили по 10 мкг дейтерированного ацетона. Один из наиболее загрязненных образцов принимали в качестве исходного для последующей обработки окислением по методу Фентона.

Анализ компонентов, сконцентрированных из паровой фазы над образцами, выполняли с помощью автодозатора АОС-5000, установленного на газовом квадрупольном хроматомасс-спектрометре QP-2010 Plus (SHIMADZU, Япония). Термостатирование проб и ввод в инжектор хроматографа соединений, сконцентрированных из паровой фазы на микроволоконно, проводились в автоматическом режиме.

Условия работы автодозатора: температура термостатирования пробы – 60°C, время термостатирования пробы – 20 мин. Концентрирование летучих органических соединений из паровой фазы на микроволоконно начинали через 10 мин после начала термостатирования пробы, время экспозиции – 10 мин. Время десорбции сконцентрированных соединений с микроволоконна в инжекторе хроматографа составляло 1 мин. Время кондиционирования в токе азота микроволоконна перед следующим анализом – 40 мин при температуре 250°C.

Условия газохроматографического разделения. Газохроматографическое разделение десорбированных с микроволоконна компонентов проводили на капиллярной кварцевой колонке HP-5ms длиной 60 м, с внутренним диаметром 0,25 мм, толщиной слоя неподвижной фазы 0,25 мкм (Agilent, No 19091S-436) в режиме программирования температуры от 50°C (5 мин) до 250°C со скоростью подъема температуры 10°C/мин, выдержка при 250°C – 10 мин. Температура инжектора – 250°C. Газ-носитель – гелий, расход газа-носителя через колонку – 1,0 см³/мин.

Параметры масс-спектрометрического анализа. Условия масс-спектрометрического анализа: температура ионного источника – 200°C, температура интерфейса – 270°C, энергия ионизирующих электронов – 70 эВ. Режим работы масс-спектрометра – сканирование по полному ионному току в диапазоне масс от m/z 35 до m/z 350 а.е.м.

Идентификация и количественный анализ. Идентификацию летучих соединений в пробах проводили по масс-спектрам электронной ионизации с использованием библиотеки масс-спектров NIST 14. Уровень концентраций идентифицированных соединений в пробах оценивали методом внутреннего

стандарта, в качестве которого использовали ацетон d3 (Sigma-Aldrich, кат. № 444863). Количественное определение приоритетных загрязнителей, представленных в таблице 1, проводили методом абсолютной градуировки с использованием следующих стандартов: толуол (ГСО 7814-2000), о-ксилол (ГСО 2913-84), этанол (СОП 0032-03), этиленгликоль (СТП ТУ КОМП 2-121-09), пропиленгликоль (СТП ТУ КОМП 2-116-09), мезитилен (СОП 0036-03), бутанол-1 (СОП 0004-03), ацетальдегид (Sigma-Aldrich, кат. № 402788), пропаналь (Supelco, кат. № 64409), нафталин (Sigma-Aldrich, кат. № 141141).

Проведение обработки сточных вод по методу Фентона. Для проведения обработки по методу Фентона отбирали 2 аликвоты образца исходной сточной воды объемом 8 см^3 , помещали их в виалы для паровфазного анализа номинальной вместимостью 20 см^3 , подкисляли их до значения $\text{pH} = 4$. В каждую пробу добавляли 2 см^3 33%-ной перекиси водорода и сухой 7-водный сульфат железа ($\sim 0,001 \text{ г}$). Время обработки пробы – 30 мин, при этом одну из проб помещали в барботер и одновременно продували чистым воздухом. Далее выполняли ТФМЭ компонентов из паровой фазы над образцами с последующим ГХ-МС анализом в условиях, описанных выше.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Метод твердофазной микроэкстракции имеет ряд неоспоримых преимуществ по сравнению с другими методами экстракции, важнейшими из которых являются отсутствие растворителя и высокая степень концентрирования. Эти факторы особенно важны при определении веществ, обладающих низким порогом запаха – сульфидов, тиолов и т.д. В результате проведения ГХ-МС анализа в исходном образце сточной воды было идентифицировано 49 органических соединений. После обработки образцов по методу Фентона, в том числе с аэрацией одного из образцов, проводили ГХ-МС анализ компонентов, сконцентрированных на комбинированном микроволокне из паровой фазы над образцами. В результате в образце без аэрирования и с применением аэрирования были идентифицированы 42 и 16 органических соединений, соответственно.

Из перечня идентифицированных летучих компонентов стока были выделены соединения, вносящие наибольший вклад в формирование неприятного запаха. В таблице 1 проиллюстрирована динамика снижения концентраций 11 наиболее органолептически активных органических веществ в сточной воде при проведении очистки образца окислением в лабораторных условиях.

Из данных таблицы 1 видно, что окислительный процесс позволяет наиболее эффективно бороться с самыми активными одорантами: альдегидами и полисульфидами (диэтилтрисульфид).

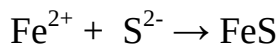
В ряду серосодержащих одорантов наиболее низким порогом восприятия запаха обладают сероводород, меркаптаны и сульфиды. По данным [15], этот порог составляет $0,00047 \text{ мг/дм}^3$ для сероводорода и $0,000001 - 0,0002 \text{ мг/дм}^3$ для меркаптанов и сульфидов.

Таблица 1. Результаты ГХ-МС анализа исходной и очищенной сточной воды

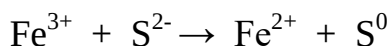
№ п/п	Название вещества	Порог запаха, мг/дм ³ воздуха [14]	Концентрация в водной пробе*, мг/дм ³ (n = 3)		
			Исходная	После обработки по методу Фентона	После обработки по методу Фентона с аэрацией
1	Ацетальдегид	0,0000002	6,7 ± 1,1	0,43 ± 0,06	0,17 ± 0,03
2	Этанол	0,00034	2,5 ± 0,3	2,0 ± 0,3	-
3	Пропаналь	0,0000225	7,3 ± 0,9	0,67 ± 0,11	-
4	Бутанол	0,00036	2,4 ± 0,2	1,2 ± 0,1	0,041 ± 0,005
5	Этиленгликоль	0,0625	0,69 ± 0,07	0,30 ± 0,04	0,073 ± 0,012
6	Пропиленгликоль		0,021 ± 0,003	0,012 ± 0,002	0,009 ± 0,001
7	Толуол	0,008025	0,18 ± 0,01	0,086 ± 0,011	-
8	о-Ксилол	0,000348	0,062 ± 0,004	0,029 ± 0,004	-
9	Мезитилен (1,3,5- триметилбензол)	0,0009 – 0,009	0,43 ± 0,03	0,095 ± 0,013	-
10	Диэтилтрисульфид	0,0000044	0,34 ± 0,04	0,011 ± 0,002	-
11	Нафталин	0,0015	0,045 ± 0,005	0,006 ± 0,002	-

Примечание: * Предел обнаружения компонентов - не более 0,001 мг/дм³

Увеличение количества атомов серы в молекуле серосодержащих одорантов в большинстве случаев способствует снижению порога восприятия запаха. Кроме того, концентрации, соответствующие порогу восприятия и выраженному запаху, у полисульфидов близки или даже совпадают, как, например, у диэтилтрисульфида [16], в то время как для большинства соединений других классов эти показатели могут различаться на два порядка и более. Продуктами взаимодействия сульфидов с пероксидом водорода являются молекулярная сера и сульфаты, не имеющие запаха. При взаимодействии сульфидов с ионами железа образуется нерастворимый сульфид железа по реакции



или молекулярная сера



Таким образом, реактив Фентона обеспечивает дезодорирование стоков за счет устранения сульфидов.

Низкомолекулярные альдегиды, в частности, уксусный и пропионовый, также характеризуются низким порогом восприятия запаха. В низких концентрациях их запах воспринимается как фруктовый, в более высоких – как резкий, «химический».

Гликоли не относят к одорантам, но при их окислении образуются соответствующие альдегиды. В то же время, из данных таблицы следует, что снижение концентрации этиленгликоля в стоке при окислительной обработке не привело к росту концентрации ацетальдегида. Напротив – концентрация

ацетальдегида заметно снизилась из-за трансформации образующихся альдегидов в процессе окисления в низшие карбоновые кислоты. Так, после обработки образца по методу Фентона в статическом варианте в пробе были идентифицированы летучие муравьиная и уксусная кислоты, содержание которых существенно снизилось при продувке воздухом. В целом, можно отметить, что предложенная схема обработки стока позволила обеспечить его дезодорирование, что следует не только из результатов химического анализа, но и ощущалось на органолептическом уровне.

Диаграмма, приведенная на рис. 1, демонстрирует эффективность очистки образцов методом окисления, если судить по изменению суммарного содержания органических соединений в пробе сточной воды (С, %) до и после обработки. В результате проведенной обработки образцов сточных вод по методу Фентона суммарное содержание органических соединений уменьшилось на 72,8% (по сравнению с содержанием органических соединений в исходном образце сточной воды, принятого за 100%). Однако наиболее эффективной оказалась обработка по методу Фентона с применением аэрации, в результате которой суммарное содержание органических соединений уменьшилось на 96,8%.

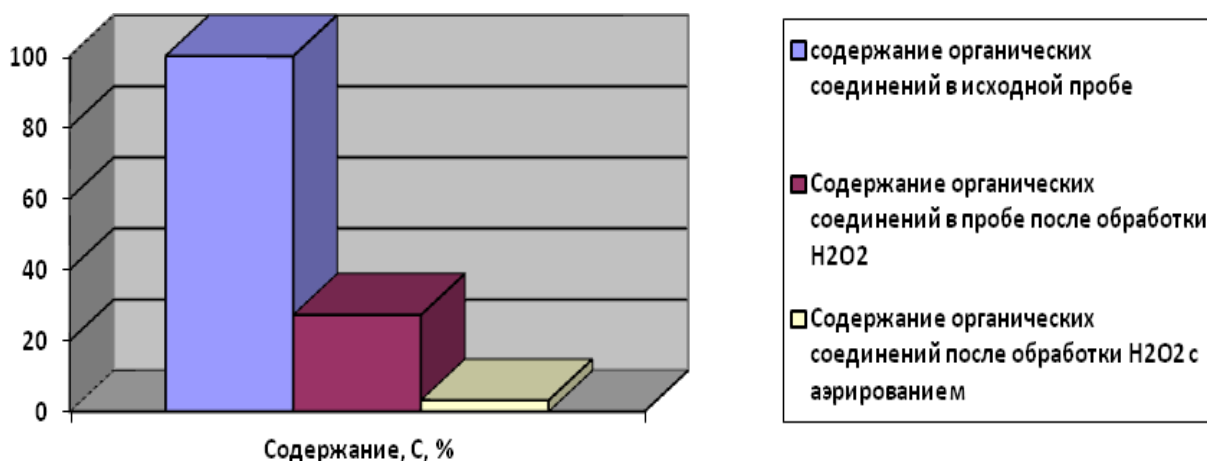


Рис. 1. Эффективность окислительного процесса с точки зрения деструкции органических соединений в пробах сточной воды.

Таким образом, пропускание через образец чистого воздуха в процессе обработки по методу Фентона существенно увеличивает эффективность очистки. Вероятно, при аэрации имеет место увеличение концентрации гидроксильных радикалов в системе, отчего напрямую зависит эффективность процессов деструкции органических соединений [4].

Как отмечено выше, активной частицей, обуславливающей эффективное разложение органических соединений реактивом Фентона, является радикал $\text{HO}\cdot$. При необходимости более глубокой очистки применяют облучение, способствующее быстрому обратному восстановлению Fe^{3+} до Fe^{2+} [17]. Фото-Фентон процесс хорошо зарекомендовал себя при очистке стоков сложного состава [18, 19]. Недавно была предложена технология электроактивации

реактива Фентона [20], позволившая провести глубокую очистку стоков больницы от такого трудноразлагаемого вещества как ацетаминофен [21].

Важно отметить, что по данным недавно проведенных исследований [9], реактив Фентона как таковой, а также в сочетании с фото- и электроактивацией, повышает биоразлагаемость органических загрязнителей. Вследствие этого обработка стоков реактивом Фентона не только не снижает эффективность последующей биологической очистки, но напротив – способствует ее успешному проведению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании результатов проведенных лабораторных испытаний показано значительное увеличение эффективности очистки сточных вод от различных органических загрязнителей, в том числе веществ, обладающих токсичностью для водной среды, и активных одорантов, путем обработки реальных образцов по методу Фентона, причем одним из наиболее эффективных способов очистки сточных вод от загрязняющих веществ является их обработка по методу Фентона с аэрацией.

Список литературы:

1. Liu H., Chen Q., Yu Y. et al. // Journal of Hazardous Materials. 2013. V. 263. P. 593. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.021>.
2. Manzano M.A., Perales J.A., Sales D., Quiroga J.M. // Water, Air, and Soil Pollution. 2004. V. 154. No. 1-4. P. 57. DOI: 10.1023/B:WATE.0000022931.58418.90.
3. Barbusinski K. // Ecological chemistry and engineering S. 2009. V. 16. No. 3. P. 347.
Желовицкая А.В., Дресвянников А.Ф., Чудакова О.Г. // Вестник технологического университета. 2015. Т.18. № 20. С. 73. Ebrahiem E.E., Al-Maghrabi M.N., Mobarki A.R. // Arabian Journal of Chemistry. 2017. No. 10. P. S1674. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.06.012>.
6. Pawar V., Gawande S. // IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering (IOSR-JMCE). 2015. V. 2. (Innovation in engineering science and technology (NCIEST-2015)). P. 127.
7. Charron I., Couvert A., Laplanche A., Renner C. et al. // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. No. 24. P. 7881. DOI: <https://doi.org/10.1021/es060414d>.
8. Walling C. // Accounts of Chemical Research. 1975. V. 8. No. 4. P. 125. DOI: <https://doi.org/10.1021/ar50088a003>.
9. Changotra R., Rajput H., Dhir A. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2019. V. 376. P. 175. DOI: 10.1016/j.jphotochem. 2019.02.029.
10. Tyre B.W., Watts R.J., Miller G.C. // Environmental Quality. 1991. V. 20. No. 4. P. 832. DOI: 10.2134/jeq1991.00472425002000040021x.
11. Badawy M.I., Ali M.E.M. // Journal of Hazardous Materials. 2006. V. B136. P. 961. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.01.042.
12. Hermosilla D., Merayo N., Ordonez R., Blanco A. // Waste Management. 2012. V. 32. No. 6. P. 1236. DOI: 10.1016/j.wasman.2011.12.011.
13. Савельева Е.И., Гаврилова О.П., Гагкаева Т.Ю. // Журнал аналитической химии. 2014. Т. 69. № 7. С. 675. DOI: 10.7868/S0044450214050107.
14. Ruth J.H. // Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1986. V. 47. No. 3. P. A142. DOI: 10.1080/15298668691389595.
15. Talaiekhosani A. Bagheri M., Goli M., Reza M. Khoozani T. // Journal of Environmental Management. 2016. V. 170. P. 186. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.01.021>.

16. Zhang X.L., Yan S., Tyagi R.D., Surampalli R.Y. // Journal of Environmental Management. 2013. V.124. P. 62. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.03.022>.
17. Pignatello J.J., Oliveros E., MacKay A. // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2006. V. 36. P. 18. DOI: 10.1080/10643380500326564.
18. Gernjak W., Krutzler T., Malato S., Bauer R. // J. Sol. Energy Eng. 2007. V. 129. P. 53. DOI: 10.1115/1.2391132.
19. de Souza D.R., Duarte E.T.F.M., de Souza Girardi G. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2006. V. 179. P. 269. DOI: 10.1016/J.JPHOTOCHEM.2005.08.025.
20. Ganzenko O., Huguenot D., van Hullebusch E.D., Esposito G., Oturan M.A. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2014. V. 21. P. 8493. DOI: 10.1007/s11356-014-2770-6.
21. Ahmadzadeh S., Dolatabadi M. // Environ. Earth Sci. 2018. V. 77. P. 53. DOI: 10.1007/s12665-017-7203-7.

References:

1. Liu H., Chen Q., Yu Y. et al. // Journal of Hazardous Materials. 2013. V. 263. P. 593. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.021>.
2. Manzano M.A., Perales J.A., Sales D., Quiroga J.M. // Water, Air, and Soil Pollution. 2004. V. 154. No. 1-4. P. 57. DOI: 10.1023/B:WATE.0000022931.58418.90.
3. Barbusinski K. // Ecological chemistry and engineering S. 2009. V. 16. No. 3. P. 347.
4. Zhelovitskaya A.V., Dresvyannikov A.F., Chudakova O.G. // Vestnik tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of Technological University]. 2015. V. 18. No. 20 P. 73 [in Russian].
5. Ebrahiem E.E., Al-Maghrabi M.N., Mobarki A.R. // Arabian Journal of Chemistry. 2017. No. 10. P. S1674. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.06.012>.
6. Pawar V., Gawande S. // IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering (IOSR-JMCE). 2015. V. 2. (Innovation in engineering science and technology (NCIEST-2015)). P. 127.
7. Charron I., Couvert A., Laplanche A., Renner C. et al. // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. No. 24. P. 7881. DOI: <https://doi.org/10.1021/es060414d>.
8. Walling C. // Accounts of Chemical Research. 1975. V. 8. No. 4. P. 125. DOI: <https://doi.org/10.1021/ar50088a003>.
9. Changotra R., Rajput H., Dhir A. // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 2019. V. 376. P. 175. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2019.02.029.
10. Tyre B.W., Watts R.J., Miller G.C. // Environmental Quality. 1991. V. 20. No. 4. P. 832. DOI: 10.2134/jeq1991.00472425002000040021x.
11. Badawy M.I., Ali M.E.M. // Journal of Hazardous Materials. 2006. V. B136. P. 961. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.01.042.
12. Hermosilla D., Merayo N., Ordonez R., Blanco A. // Waste Management. 2012. V. 32. No. 6. P. 1236. DOI: 10.1016/j.wasman.2011.12.011.
13. Savelieva E.I., Gavrilova O.P., Gagkaeva T.Yu. // J. Analytical Chem. 2014.V. 69. No. 7. P. 609. DOI: 10.1134/S1061934814050086.
14. Ruth J.H. // Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1986. V. 47. No. 3. P. A142. DOI: 10.1080/15298668691389595.
15. Talaiekhosani A., Bagheri M., Goli M., Reza M. Khoozani T. // Journal of Environmental Management. 2016. V. 170. P. 186. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.01.021>.
16. Zhang X.L., Yan S., Tyagi R.D., Surampalli R.Y. // Journal of Environmental Management. 2013. V.124. P. 62. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.03.022>.
17. Pignatello J.J., Oliveros E., MacKay A. // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2006. V. 36. P. 18. DOI: 10.1080/10643380500326564.
18. Gernjak W., Krutzler T., Malato S., Bauer R. // J. Sol. Energy Eng. 2007. V. 129. P. 53. DOI: 10.1115/1.2391132.
19. de Souza D.R., Duarte E.T.F.M., de Souza Girardi G. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2006. V. 179. P. 269. DOI: 10.1016/J.JPHOTOCHEM.2005.08.025.

20. *Ganzenko O., Huguenot D., van Hullebusch E.D., Esposito G., Oturan M.A.* // Environ. Sci. Pollut. Res. 2014. V. 21. P. 8493. DOI: 10.1007/s11356-014-2770-6.
21. *Ahmadzadeh S., Dolatabadi M.* // Environ. Earth Sci. 2018. V. 77. P. 53. DOI: 10.1007/s12665-017-7203-7.

Утилизация фенола и его производных с использованием иммобилизованной на природных полимерах пероксидазы хрена

В. Г. Матвеева^{1,2}, Б. Б. Тихонов², П. Ю. Стадольникова², А. И. Сидоров²*

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Тверской государственный университет, г. Тверь, Россия,

*e-mail: valen-matveeva@yandex.ru

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Тверской государственный технический университет, г. Тверь, Россия

Поступила в редакцию 18.10.2019 г.

Аннотация – Утилизация высокотоксичных для человека и окружающей среды техногенных загрязнителей – фенола и его производных является важной задачей обеспечения химической безопасности. В работе приведены результаты синтеза и исследования каталитических свойств эффективных биокатализаторов окисления фенола и его производных на основе микросфер альгината натрия и пероксидазы хрена, извлеченной из сердцевины корня *Armoracia rusticana*. Иммобилизация пероксидазы хрена на микросферах альгината натрия проводилась с использованием карбодиимида и N-гидроксисукцинимид для активации карбоксильных групп носителя с последующей сшивкой с ними аминокислотных групп фермента. Установлено оптимальное соотношение компонентов, при котором биокатализатор проявляет максимальную активность в реакциях окисления фенола и 4-хлорфенола. Иммобилизованный биокатализатор сохранил около 25-30% активности растворимого фермента, при этом он может быть использован многократно практически без потери активности.

Ключевые слова: фенол, производные фенола, оксидоредуктазы, пероксидаза, глюкозооксидаза, биополимеры, иммобилизация, утилизация.

Utilization of Phenol and its Derivatives Using Horseradish Peroxidase Immobilized on Natural Biopolymers

V. G. Matveeva^{1,2}, B. B. Tikhonov², P. Yu. Stadol'nikova², and A. I. Sidorov²*

¹Tver State University, Tver, Russia, *e-mail: valen-matveeva@yandex.ru

²Tver State Technical University, Tver, Russia

Received October 18, 2019

Abstract – Utilization of highly toxic for humans and environment anthropogenic pollutants - phenol and its derivatives is recognized as being of great importance in the field of ensuring chemical safety. In this work, synthesis and investigation of catalytic properties of effective biocatalysts for oxidation of phenol and its derivatives have been performed, whereas the catalysts are based on microspheres of sodium alginate and horseradish peroxidase extracted from central parts of *Armoracia rusticana* root. Immobilization of horseradish peroxidase on sodium alginate based microspheres has been carried out using carbodiimide and N-hydroxysuccinimide for the purpose of activation of carboxyl groups of the carrier, followed by their crosslinking with amino groups of the enzyme. The optimal ratio of the components is determined which provides maximum activity of the biocatalyst in the reactions of oxidation of phenol and 4-chlorophenol. The immobilized biocatalyst retains ca. 25-30% of the original activity of the soluble enzyme, and can be recommended for multiple use without sufficient loss of activity.

Keywords: phenol, phenol derivatives, oxidoreductases, peroxidase, glucose oxidase, biopolymers, immobilization, utilization.

ВВЕДЕНИЕ

Фенол и его производные – крайне токсичные для человека загрязнители водных ресурсов, относящиеся ко II классу опасности («высокоопасные вещества») [1]. Их широкое применение в промышленности и сельском хозяйстве значительно увеличивает вероятность их попадания в источники питьевой воды, что может привести к серьезным, с том числе хроническим, заболеваниям населения [2]. Несмотря на широкий диапазон существующих методов утилизации фенола и его производных, большинство из них не обеспечивают полного удаления контаминантов из воды, а также требуют значительных затрат на организацию процессов очистки [3].

В этой связи перспективным направлением в последние годы становится биокаталитическое окисление фенола и его производных иммобилизованными ферментами класса оксидоредуктаз, прежде всего – пероксидазой хрена [4]. Пероксидаза хрена (К.Ф. 1.11.1.7) – фермент, выделяемый из сердцевинки корня *A Armoracia rusticana*, окисляет с помощью пероксида водорода органические соединения до свободных хиноновых радикалов, которые впоследствии спонтанно олигомеризуются с образованием нерастворимых продуктов, легко отделяемых от реакционной среды фильтрованием [5]. При этом можно существенно повысить безопасность и экологичность данного процесса за счет применения носителей для иммобилизации на основе биodeградируемых природных полимеров [6].

Высокоэффективен в данной роли альгинат натрия – соль альгиновой кислоты, полисахарида бурых морских водорослей рода *Laminaria* и *Macrocystis*, молекулы которого построены из остатков β -D-маннуровой и α -L-гулуриновой кислот, находящихся в пиранозной форме и связанных в линейные цепи (1,4)-гликозидными связями [7]. Альгинат натрия растворяется только в щелочной среде, ограниченно растворим в воде, при этом обладает достаточно большой сорбционной емкостью и способностью набухать в водных растворах, что позволяет совмещать в биокатализаторе две функции – каталитическую и адсорбционную [8]. Из альгината натрия могут различными методами быть получены удобные формы носителей (пленки, шарики, гель), выполняющие конкретные технологические задачи [9].

В данной работе был синтезирован эффективный биокатализатор на основе пероксидазы хрена, иммобилизованной на микросферах из альгината натрия, и исследовано его применение для окисления фенола и его производных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В проведенных экспериментальных исследованиях использовались следующие реактивы: альгинат натрия (Sigma-Aldrich, США); CaCl_2 (Реахим, Россия); N-(3-диметиламинопропил)-N'-этилкарбодиимид гидрохлорид (карбодиимид, Sigma-Aldrich); N-гидроксисукцинимид (Sigma-Aldrich); корень

хрена обыкновенного (*Armoracia rusticana*); фенол (Sigma-Aldrich); 4-хлорфенол (Sigma-Aldrich); 4-аминоантипирин (Sigma-Aldrich); H_2O_2 (пероксид водорода, Купавнареактив, Россия); дистиллированная вода; фосфатный буферный раствор ($\text{pH} = 7,0$; Невареактив, Россия).

Для получения ферментативного экстракта, обладающего пероксидазной активностью, 5 г свежей сердцевины корня *Armoracia rusticana* измельчали, смешивали с 50 мл фосфатного буферного раствора с $\text{pH} = 7,0$, выдерживали при постоянном перемешивании в течение 1 ч. Затем полученную смесь центрифугировали при 5000 об/мин в течение 20 мин, центрифугат фильтровали на микропористом фильтре, после чего оставляли для хранения в холодильнике при температуре $3 \pm 1^\circ\text{C}$.

Для иммобилизации пероксидазы хрена были синтезированы микросферы из альгината натрия. Синтез микросфер проводился следующим образом. 10 мл раствора 1,5 %-ного раствора альгината натрия по капле через шприц вносили в 100 мл 1,5 %-ного раствора хлорида кальция, в результате чего образовывались микросферы диаметром 2-2,5 мм. Они выдерживались в растворе 2 мин, после чего промывались дистиллированной водой. Образование микросфер основано на реакции взаимодействия альгината с ионами кальция, которая показана на рисунке 1.

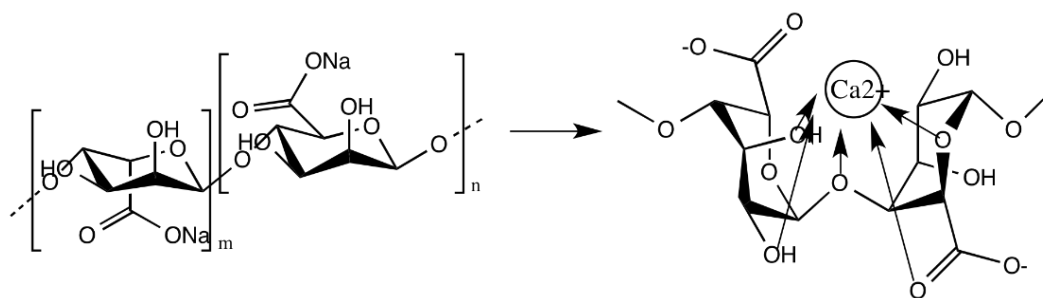


Рис. 1. Взаимодействие альгината натрия с ионами кальция.

Полученные микросферы выдерживались в течение 12 ч в 50 мл раствора, содержащего 0,394 г карбодиимида и 0,144 г N-гидроксисукцинимиды. Далее они были промыты дистиллированной водой, выдержаны в течение 6 ч в ферментативном экстракте, полученном ранее, снова промыты дистиллированной водой и хранились до проведения экспериментов в холодильнике при температуре $3 \pm 1^\circ\text{C}$.

Определение активности синтезированного биокатализатора проводилось в термостатируемом стеклянном реакторе в реакциях окисления фенола и 4-хлорфенола в присутствии пероксида водорода и 4-аминоантипирина (ниже приведена реакция на примере 4-хлорфенола) по изменению оптической плотности реакционной смеси при длине волны 506 нм.



РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения микросфер из альгината натрия с оптимальными механическими и физико-химическими свойствами было проведено варьирование соотношения концентраций исходных растворов хлорида кальция и альгината натрия. Выявлено, что при снижении концентрации раствора альгината натрия менее 1,5% масс. существенно растет диаметр микросфер, что отрицательно сказывается на их прочности. При повышении концентрации раствора альгината натрия более 1,5% масс. увеличивается расход реактивов вследствие высокой вязкости раствора. При снижении концентрации раствора хлорида кальция менее 1,5% масс. прочность микросфер также ухудшается, а при увеличении более 1,5% не происходит никаких изменений в физико-химических и механических свойствах микросфер, поэтому дальнейшее повышение концентрации нецелесообразно.

Синтезированные микросферы из альгината натрия обладали следующим распределением по размерам:

- < 2 мм – 10,1%;
- от 2 до 3 мм – 78,3%;
- > 3,0 мм – 11,6%.

Были исследованы каталитические свойства ферментативного экстракта, полученного из сердцевин корня *Armoracia rusticana* по методике, описанной выше, в реакциях окисления фенола и 4-хлорфенола при различных начальных концентрациях субстратов. Ход реакции в виде зависимости оптической плотности реакционной смеси при 506 нм от времени представлен на рисунке 2.

Полученный экстракт был иммобилизован на микросферы из альгината натрия, при этом была проведена оптимизация соотношений компонентов биокатализатора. Содержание карбодиимида и N-гидроксисукцинимидов было рассчитано, исходя из содержания карбоксильных групп альгината натрия (0,0394 г карбодиимида и 0,0144 г N-гидроксисукцинимидов на 1 г альгината натрия). Активность катализаторов с различным соотношением компонентов в реакциях окисления фенола и 4-хлорфенола приведена в таблице 1.

Таблица 1. Активность катализаторов (в ед. ак./мг) при различном соотношении компонентов

Субстрат	10 г альгината натрия/ 1 г корня хрена	10 г альгината натрия/ 2,5 г корня хрена	10 г альгината натрия/ 5 г корня хрена	10 г альгината натрия/ 7,5 г корня хрена	10 г альгината натрия/ 10 г корня хрена
Фенол	0,09	0,23	0,35	0,36	0,34
4-хлорфенол	0,12	0,28	0,58	0,55	0,58

Как видно из таблицы 1, наиболее целесообразно использовать биокатализатор с соотношением компонентов 10 г альгината натрия; 0,394 г карбодиимида и 0,144 г N-гидроксисукцинимидов в 50 мл дистиллированной воды; 50 мл ферментативного экстракта, полученного из 5 г сердцевин корня *Armoracia rusticana*, так как дальнейшее увеличение количества корня хрена не приводит к повышению активности иммобилизованного фермента. Этот факт

связан, прежде всего, с ограниченным количеством свободных карбоксильных групп на поверхности микросфер, с которыми взаимодействуют аминокислоты пероксидазы хрена при иммобилизации.

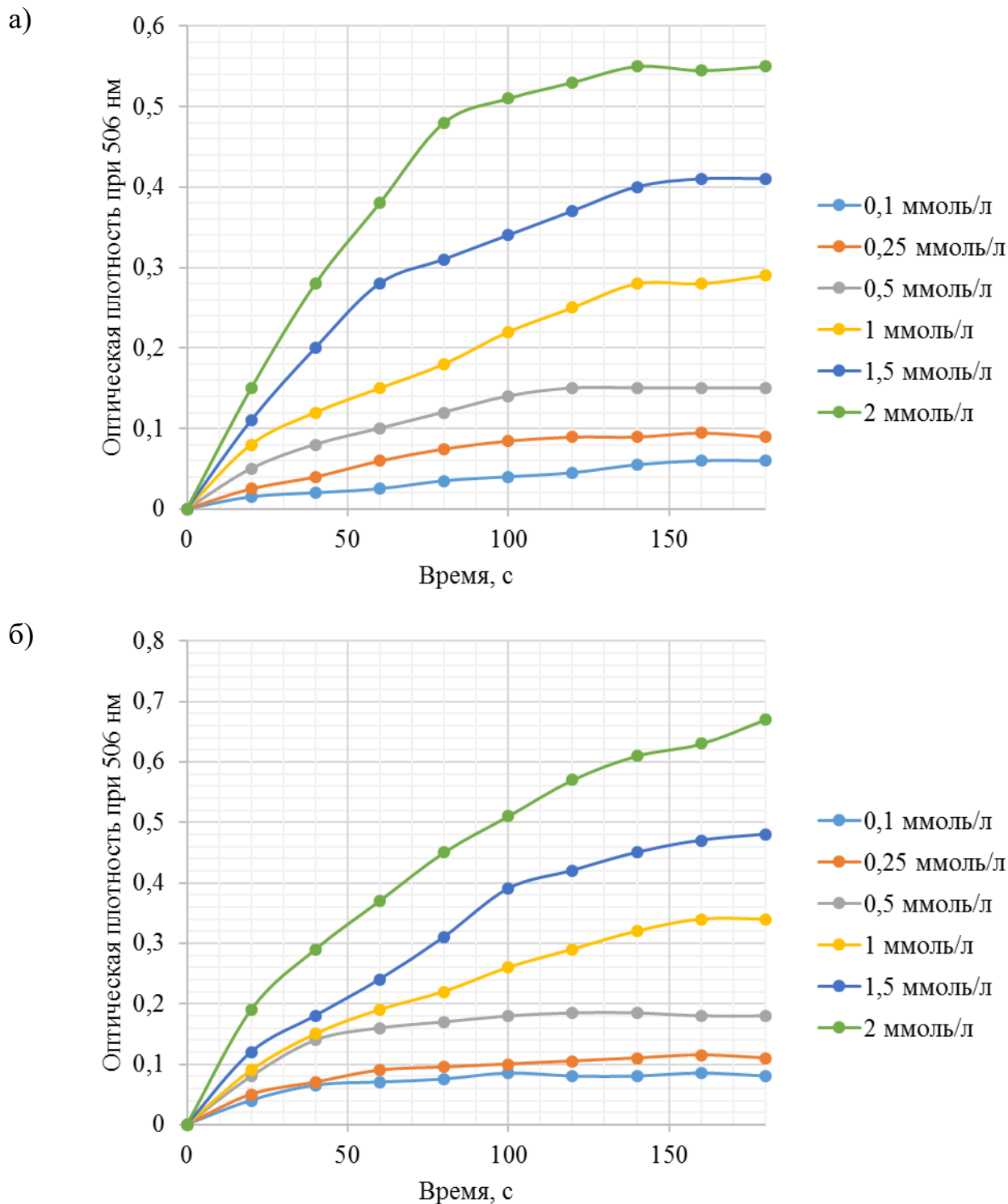


Рис. 2. Ход реакции окисления фенола (а) и 4-хлорфенола (б) ферментативным экстрактом при варьировании начальных концентраций субстратов.

С биокатализатором, полученном при оптимальном соотношении исходных компонентов, были проведены эксперименты по варьированию начальных концентраций фенола и 4-хлорфенола. Ход реакции в виде

зависимости оптической плотности реакционной смеси при 506 нм от времени представлен на рисунке 3.

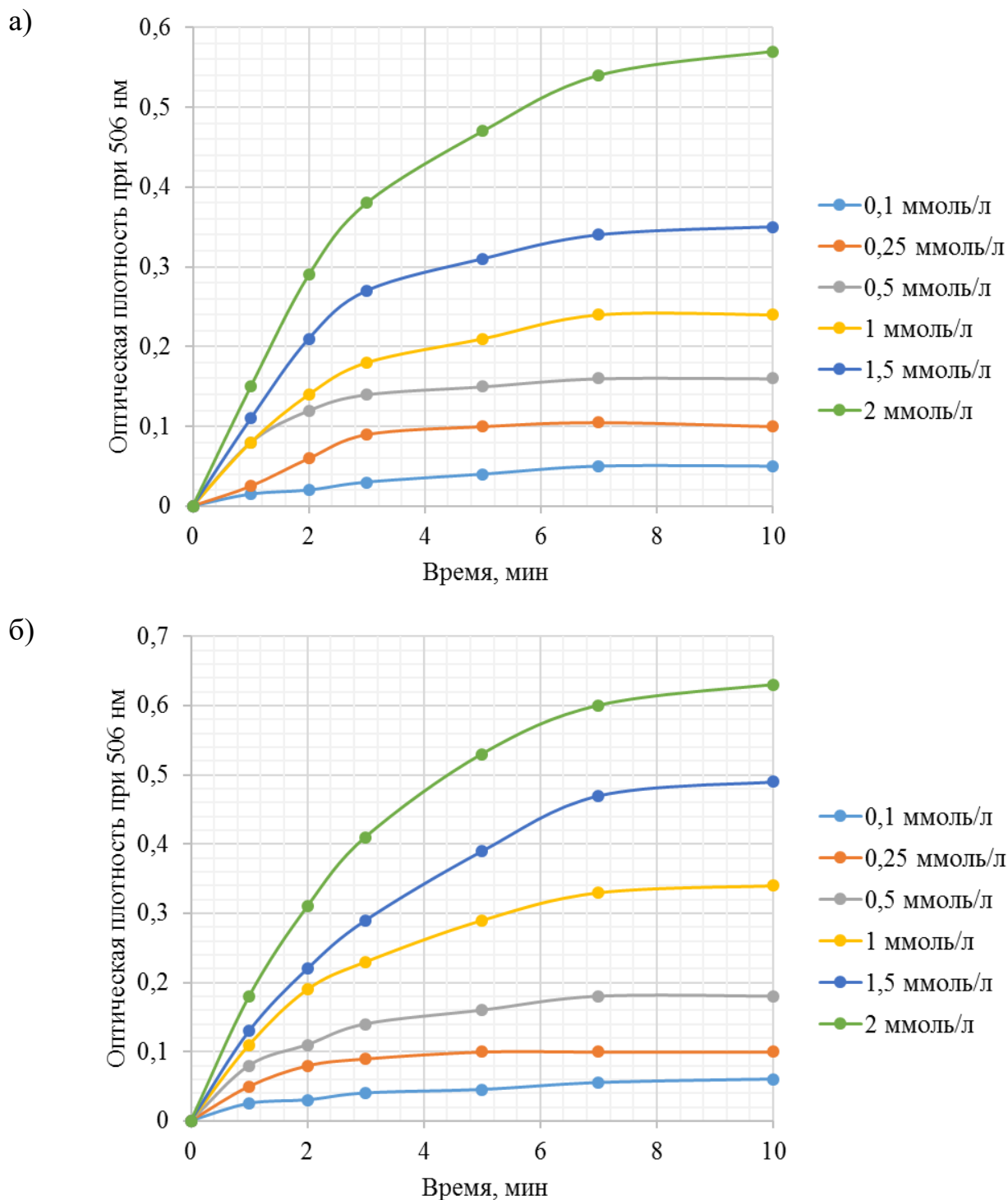


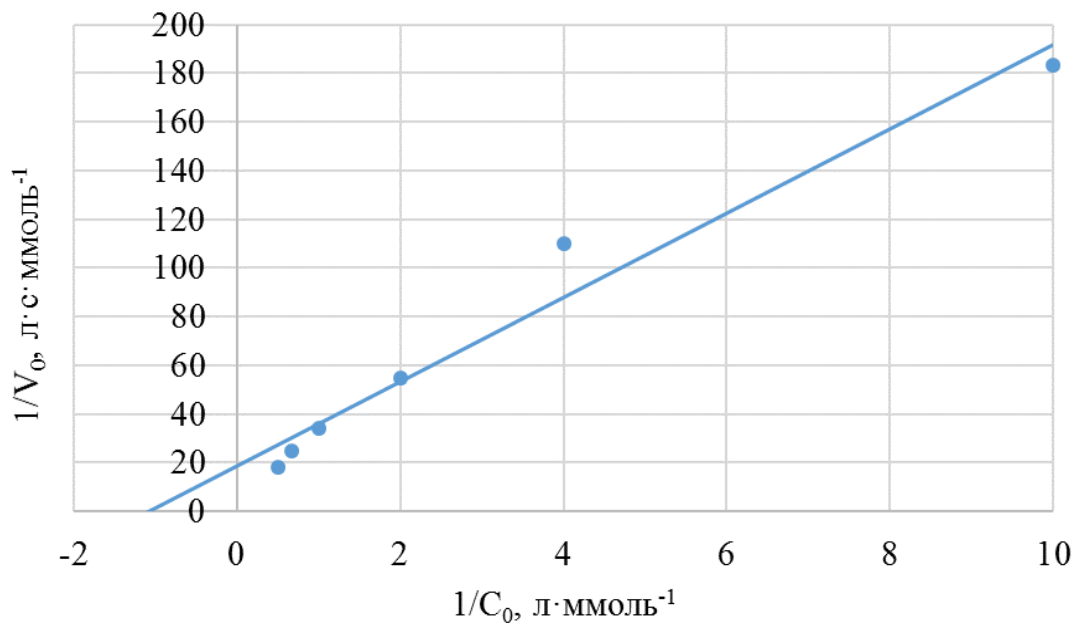
Рис. 3. Ход реакции окисления фенола (а) и 4-хлорфенола (б) иммобилизованным биокатализатором при варьировании начальных концентраций субстратов.

Значения оптических плотностей из рисунков 2 и 3 пересчитаны в значения концентраций продуктов реакции по заранее известным молярным

коэффициентам поглощения продуктов реакции (для фенола – 0,275 и для 4-хлорфенола – 0,335 л·ммоль⁻¹·см⁻¹).

Результаты экспериментов с ферментативным экстрактом и биокатализатором, полученном при оптимальном соотношении исходных компонентов, в координатах Лайнуивера-Берка ($1/V_0 - 1/C_0$), приведены на рисунках 4 и 5.

а)



б)

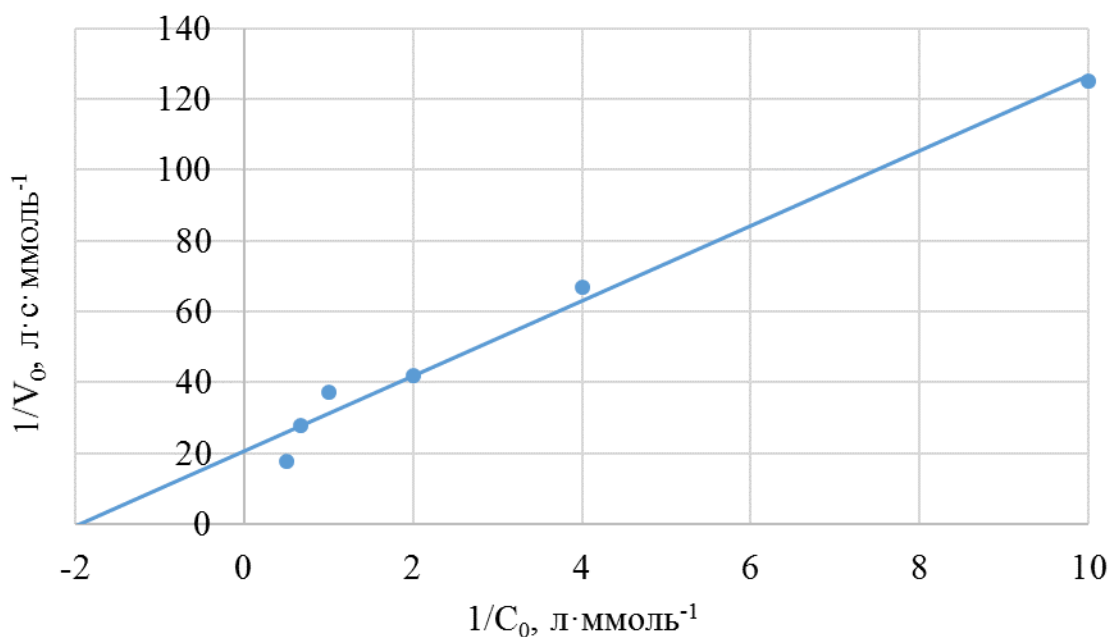
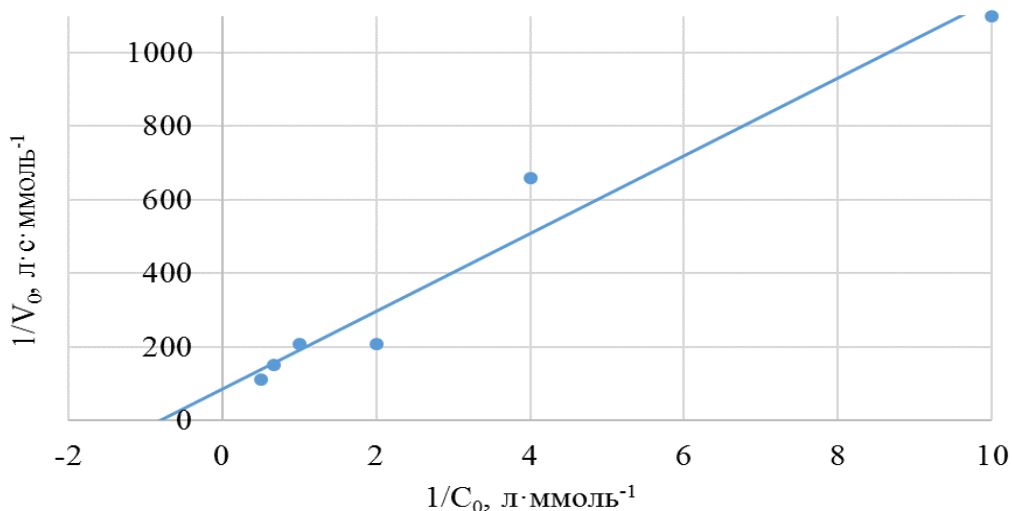


Рис. 4. Результаты экспериментов с ферментативным экстрактом в координатах Лайнуивера-Берка: а) с фенолом, б) с 4-хлорфенолом.

а)



б)

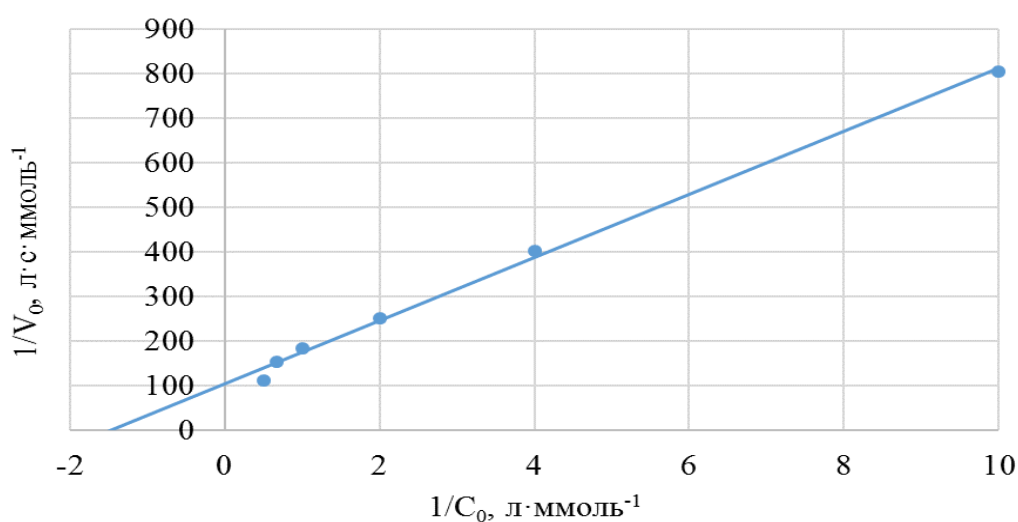


Рис. 5. Результаты экспериментов с иммобилизованным биокатализатором в координатах Лайнуивера-Берка: а) с фенолом, б) с 4-хлорфенолом.

В таблице 2 приведены кинетические параметры ферментативного экстракта и синтезированного биокатализатора (предельная скорость реакции V_m , константа Михаэлиса K_M , активность катализатора), рассчитанные на основании приведенных на рисунке 4 кривых в координатах Лайнуивера-Берка.

Таблица 2. Кинетические параметры ферментативного экстракта и синтезированного биокатализатора

Биокатализатор	V_m , ммоль/л·с		K_M , ммоль/л		Активность, ед. ак./мг	
	фенол	4-ХФ*	фенол	4-ХФ	фенол	4-ХФ
Экстракт	0,054	0,048	0,93	0,51	1,07	1,25
Иммобилизованный на микросферах фермент	0,012	0,009	1,24	0,68	0,35	0,58

*4-ХФ – 4-хлорфенол

Полученные данные свидетельствуют о том, что синтезированный биокатализатор эффективно окисляет фенол и 4-хлорфенол в концентрациях до 2 ммоль/л. При этом иммобилизованный фермент сохранил около 25-30% активности исходного экстракта (исходя из значений активности, приведенных в таблице 2), несмотря на значительное снижение активности иммобилизованного фермента, что связано с его гетерогенизацией и возникновением диффузионных ограничений для доступа молекул субстратов к активным центрам пероксидазы. Использование данного биокатализатора эффективно за счет его высокой стабильности в повторных экспериментах, (таблица 3), в которых биокатализатор сохранил около 75% исходной активности после 10 циклов использования.

Таблица 3. Активность биокатализатора (в ед. ак./мг) в 10 последовательных циклах использования

Субстрат	Номер цикла									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Фенол	0,35	0,33	0,31	0,3	0,28	0,28	0,27	0,27	0,27	0,26
4-ХФ*	0,58	0,54	0,51	0,49	0,47	0,45	0,44	0,43	0,42	0,43

*4-ХФ – 4-хлорфенол

Кроме того, часть продуктов реакции адсорбируется на микросферах из альгината натрия и выводится из реакционной среды, что подтверждается небольшим потемнением микросфер после каждого цикла использования. Все эти факты делают синтезированный биокатализатор перспективной альтернативой традиционным методам утилизации фенола и его производных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован эффективный гетерогенный биокатализатор на основе иммобилизованной на микросферах альгината натрия пероксидазы хрена, пригодный для многократного использования в процессах утилизации фенола и его производных. Биокатализатор сохраняет около 25-30% активности исходного экстракта, при этом он может быть использован многократно с минимальной потерей активности (сохранение до 75% исходной активности после 10 циклов использования).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-08-00424) и Российского научного фонда (проект №17-19-01408).

ACKNOWLEDGEMENT

The work was supported by the grants of Russian Foundation for Basic Research (Project No. 16-03-20280) and Russian Science Foundation (Project No. 17-19-01408).

Список литературы:

1. Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. Л.: Химия, 1982. 214 с.

2. *Майстренко В.Н., Ключев Н.А.* Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. М.: Бином, 2011. 323 с.
3. *Фатихова Н.И., Ягафарова Г.Г., Коржова Л.Ф., Леонтьева С.В., Ягафарова Д.И.* // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 10. С. 152.
4. *Bayramoglu G., Arica M. Y.* // Journal of Hazardous Materials. 2008. V. 156. No. 1-3. P. 148. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.008.
5. *Veitch N.C.* Horseradish peroxidase: a modern view of a classic enzyme // *Phytochemistry*. 2004. V. 65. No. 3. P. 249. DOI: 10.1016/j.phytochem.2003.10.022.
6. *Bilal M., Iqbal H.M.N.* // International Journal of Biological Macromolecules. 2019. V. 130. P. 462. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.02.152.
7. *Malik D.J., Sokolov I.J., Vinner G.K. et al.* // Advances in Colloid and Interface Science. 2017. V. 249. P. 100. DOI: 10.1016/j.cis.2017.05.014.
8. *Zhao L., Wang J., Zhang P., Gu Q., Gao Ch.* Absorption of Heavy Metal Ions by Alginate. In: *Bioactive Seaweeds for Food Applications*. Ed. Yimin Qin. Academic Press, 2018. P. 255. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2016-0-04566-7>.
9. *Asadi S., Eris S., Azizian S.* // ACS Omega. 2018. V. 3(11). P. 15140. DOI: 10.1021/acsomega.8b02498.

References:

1. *Grushko Ya.M.* Hazardous organic compounds in industrial wastewater. L.: Khimiya, 1982. 214 p. [in Russian].
2. *Maystrenko V.N., Klyuev N.A.* Ecological-analytical monitoring of persistent organic pollutants. М.: Binom, 2011. 323 p. [in Russian].
3. *Fatikhova N. I., Yagafarova G.G., Korzhova L.F., Leontjeva S.V., Yagafarova D.I.* // Vestnik tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of Technological University]. 2016. V. 19, No. 10. P. 152 [in Russian].
4. *Bayramoglu G., Arica M. Y.* // Journal of Hazardous Materials. 2008. V. 156. No. 1-3. P. 148. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.008.
5. *Veitch N.C.* Horseradish peroxidase: a modern view of a classic enzyme // *Phytochemistry*. 2004. V. 65. No. 3. P. 249. DOI: 10.1016/j.phytochem.2003.10.022.
6. *Bilal M., Iqbal H.M.N.* // International Journal of Biological Macromolecules. 2019. V. 130. P. 462. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.02.152.
7. *Malik D.J., Sokolov I.J., Vinner G.K. et al.* // Advances in Colloid and Interface Science. 2017. V. 249. P. 100. DOI: 10.1016/j.cis.2017.05.014.
8. *Zhao L., Wang J., Zhang P., Gu Q., Gao Ch.* Absorption of Heavy Metal Ions by Alginate. In: *Bioactive Seaweeds for Food Applications*. Ed. Yimin Qin. Academic Press, 2018. P. 255. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2016-0-04566-7>.
9. *Asadi S., Eris S., Azizian S.* // ACS Omega. 2018. V. 3(11). P. 15140. DOI: 10.1021/acsomega.8b02498.

Хемилюминесцентный метод определения несимметричного диметилгидразина в водных объектах

В. В. Усин¹, В. А. Пашинин^{2}, Н. Ю. Ковалева¹, Е. Г. Раевская¹, А. В. Рощин¹*

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет транспорта», Москва, Россия,

*e-mail: pashininmiit@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.07.2019 г.

Аннотация – Для оперативного контроля качества водных сред предложен хемилюминесцентный метод количественного определения несимметричного диметилгидразина (НДМГ) в водных объектах. В основе метода анализа НДМГ лежит определение расхода окислителя на нейтрализацию исследуемого вещества. В качестве окислителя использован перманганат калия, подкисленный концентрированной серной кислотой до pH = 1–2. На первом этапе перманганат калия реагирует с НДМГ, далее количество непрореагировавшего окислителя измеряется в ходе его реакции с люминолом методом хемилюминесценции. По результатам изменения интенсивности излучения света в реакции хемилюминесценции определяется концентрация окислителя в реакционной смеси, что позволяет количественно определить содержание НДМГ в пробе. Концентрацию НДМГ определяют по максимальной интенсивности свечения в системе люминол – подкисленный перманганат калия. Показано, что предлагаемый метод превосходит по точности измерений традиционный фотоколориметрический метод определения НДМГ. При этом хемилюминесцентная реакция позволяет значительно сократить продолжительность снятия показаний и ускорить обработку данных (продолжительность измерений не превышает 2,5 мин), т.е. обеспечить экспресс-анализ НДМГ в растворах в полевых условиях и в мобильных лабораториях.

Ключевые слова: несимметричный диметилгидразин, хемилюминесценция, люминол, перманганат калия, экспресс-анализ.

Chemiluminescence-Based Determination of Unsymmetrical Dimethyl Hydrazine in Aqueous Media

V. V. Usin¹, V. A. Pashinin^{2}, N. Yu. Kovaleva¹, E. G. Raevskaya¹,
and A. V. Roshchin¹*

¹N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

²Federal State Institution of Higher Education “Russian University of Transport” (RUT - MIIT), Moscow, Russia, *e-mail: pashininmiit@yandex.ru

Received July 19, 2019

Abstract – A chemiluminescence mediated procedure for quantitative determination of unsymmetrical dimethyl hydrazine (UDMH) in water bodies is proposed which can be applied for prompt quality control of aqueous media. The UDMH analysis is based on determining an oxidizing agent uptake required for neutralization of the analyzed compound. Potassium permanganate acidified with concentrated sulfuric acid for pH value adjustment up to 1–2 is used as the oxidizing agent. The first step of the procedure involves interaction of potassium permanganate with UDMH followed by chemiluminescence reaction of unreacted oxidant residues with luminol. Measurements of changes in the intensity of light emission in the chemiluminescence reaction are performed for determination of concentration of the oxidizing agent in the reaction mixture, which provides quantitative determination of UDMH content in the sample. The concentration of UDMH is calculated from maximum luminous intensity in the luminol – acidified potassium permanganate system. The proposed method has demonstrated a superior accuracy as compared to the traditional photocolometric method for determining UDMH. Moreover, the chemiluminescent reaction allows to reduce significantly the duration of the analytical procedure and accelerates the data processing (the average time of measurement does not exceed 2.5 minutes), i.e. provides express-analysis of UDMH in aqueous solutions, in particular, in the field conditions and mobile laboratories.

Keywords: unsymmetrical dimethylhydrazine, chemiluminescence, luminol, potassium permanganate, express-analysis.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с увеличением техногенного воздействия на гидросферу задач государственной важности является обеспечение контроля качества водных ресурсов. Повышение эффективности очистки сточных вод и контроль их качества являются приоритетными направлениями в сохранении водных ресурсов. Так, одно из пяти направлений Национального проекта Российской Федерации «Экология», рассчитанного на период с 2019 по 2024 годы [1], относится к воде, и в его задачи входит повышение качества питьевой воды посредством модернизации систем водоснабжения с использованием перспективных технологий водоподготовки, включая технологии, разработанные организациями оборонно-промышленного комплекса; экологическая реабилитация водных объектов, в том числе сокращение в три раза доли загрязненных сточных вод и другие задачи, связанные с контролем качества воды.

Контроль качества вод – это проверка соответствия показателей качества вод установленным нормам и требованиям [2].

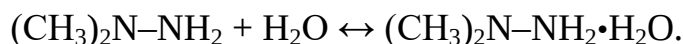
Существует несколько методов оперативного контроля качества воды [3]:

- спектрофотометрические (широкополосная спектрофотометрия – одновременное снятие спектров в ИК-, видимом и УФ-диапазонах);
- хроматографические;
- электрохимические методы (измерение проводимости водных растворов).

Однако необходимость разработки универсальных и высокочувствительных методов анализа, пригодных для непрерывного контроля качества воды, остается весьма актуальной задачей.

В настоящее время загрязнение объектов окружающей среды несимметричным диметилгидразином (НДМГ) и его производными является одной из назревших экологических проблем [4, 5]. НДМГ широко используется в качестве эффективного высокоэнергетического ракетного топлива, в синтезе полимеров и пластмасс и как полупродукт в тонком органическом синтезе медицинских препаратов, регуляторов роста растений, ингибиторов коррозии и др. Производство НДМГ в связи с широкими масштабами его применения является многотоннажным [6].

НДМГ (гептил) является очень токсичным веществом, которое отнесено к 1-му классу опасности. По физиологическому воздействию на организм человека и животных его можно квалифицировать как суперэкоотоксикант [7, 8]. Согласно СанПиН 1.2.2353-08, ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) НДМГ для воды водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 0,00006 мг/л [9]. НДМГ обладает высокой летучестью, хорошо адсорбируется на различных поверхностях, в том числе металлических, легко испаряется и десорбируется, смешивается с водой практически в любых соотношениях, т.е. является мобильным токсикантом, легко мигрирующим по любым объектам окружающей природной среды. По химической природе - это сильный восстановитель, при окислении которого образуется целый ряд веществ, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду. НДМГ хорошо растворим в воде, спиртах, аминах, смешивается с нефтепродуктами и многими органическими растворителями. С водой НДМГ образует смеси со значительным выделением тепла, при этом возможно образование дающего аэрозоли малолетучего диметилгидразингидрата [10]. Образующийся гидрат устойчив и не дегидратируется полностью даже при температуре кипения НДМГ (62°C), что затрудняет процессы определения НДМГ в микроколичествах:



При наземном загрязнении гептилом оценка его воздействия затруднена прежде всего из-за низкой чувствительности доступных методов определения НДМГ и продуктов его распада. Например, нижний предел обнаружения НДМГ в почве фотоколориметрическим методом составляет 0,001 мг на 50 мл почвенного экстракта или 0,2 мг/кг сухо-воздушной почвы при ПДК 0,1 мг/кг [11].

В растениях этот предел составляет 0,05 мг/кг сухой массы (при навеске растений 20 г) (ПДК не нормирована) [6], ПДК в воде – 0,02 мг/дм³ [12].

Более чувствительными являются методы инверсионной вольтамперометрии и высокоэффективной жидкостной хроматографии. Однако они требуют длительной пробоподготовки и неприемлемы для применения в полевых условиях.

В настоящей работе предложен метод количественного определения содержания в воде несимметричного диметилгидразина (НДМГ) и его производных с помощью жидкофазной хемилюминесценции для оперативной оценки качества водных ресурсов. Приводится также краткое обсуждение принципов хемилюминесценции, в частности, хемилюминесцентных реакций с участием люминола.

ХЕМИЛЮМИНИСЦЕНЦИЯ: ПРИНЦИПЫ И ПРИМЕНЕНИЕ

Теоретические основы хемилюминесцентного метода анализа

Хемилюминесцентный анализ относится к разновидности люминесцентного метода анализа. Он является одним из наиболее

эффективных, универсальных и высокочувствительных методов определения следовых количеств химических загрязнителей.

Люминесцентный анализ основан на зависимости интенсивности люминесценции (свечения) от концентрации вещества. Эту реакцию можно осуществить за счет: света – фотолюминесценция; рентгеновских лучей – рентгенолюминесценция; радиоактивного излучения – радиолюминесценция и химических реакций – хемилюминесценция.

Хемилюминесценцию (ХЛ) можно определить как образование электромагнитного излучения (ультрафиолетового, видимого или инфракрасного) вследствие химической или биохимической реакции. В процессе химической реакции производится достаточно энергии, чтобы вызвать переход электрона из его основного состояния в возбужденное состояние. При возвращении в основное состояние возбужденная молекула испускает фотон, т.е. происходит ХЛ [13, 14].

Методы анализа, основанные на хемилюминесценции, по сравнению с другими существующими аналитическими методами имеют ряд преимуществ:

- более низкие пределы обнаружения. Нулевой характер измерения (отсутствие сигнала в контрольном опыте) делает хемилюменисцентный анализ очень чувствительным. Фактически пределы обнаружения обычно определяются не чувствительностью детектора, а чистотой реагента;
- быстрое время отклика и широкий динамический диапазон;
- сниженный расход реагентов на выполнение анализа;
- более простая аппаратура, поскольку не требуется внешний источник возбуждения излучения и монохроматор, так как единственным источником излучения является химическая реакция между реагентами;
- меньшее влияние на измерение оказывает фон по сравнению с фотометрическими или люминесцентными методами, где по условиям опыта фон довольно велик.

В аналитической практике основное применение нашли реакции, в которых наиболее интенсивная хемилюминесценция наблюдается при окислении таких органических веществ, как люминол, люцигенин, лофин и неорганическое вещество силиксен. В настоящее время для определения большого количества соединений, в том числе азот- и фосфорсодержащих широко применяется люминол (5-амино-2,3-дигидро-1,4-фталазиндион).

Люминол как основной компонент хемилюминесцентной реакции

Изучению реакции окисления люминола было посвящено значительное число научных публикаций, например, обзоры [15–17]. Реакция окисления люминола и его аналогов реализована в жидкофазной хемилюминесценции. Особенно широко люминол применяется для определения азотсодержащих соединений.

Для люминола характерно разнообразие хемилюминесцентных реакций с окислителями. Он доступен как реагент, а аппаратура для исследований относительно проста. Недостатки использования люминола связаны со

сложным характером процессов окисления, нестационарностью кинетики хемилюминесценции, необходимостью создания щелочной среды.

С участием люминола наиболее яркая хемилюминесценция наблюдается при наличии трех групп реагентов: I – щелочного раствора гидразида; II – окислителя; III – катализаторов, увеличивающих «световой выход» благодаря повышению скорости основной реакции.

Для многих реакций не установлены конечные продукты окисления люминола. Не выяснен до конца механизм образования эмиттера света в случае ряда двухэлектронных окислителей. Мало изучен механизм реакций, связанных с каталитическим окислением люминола. Известно, что хорошо очищенные растворы люминола и пероксида водорода в щелочной среде почти не дают свечения при смешивании, в то время как введение следов меди (или кобальта) вызывает яркую вспышку света. Мало изучен состав, а также строение комплексов металлов с люминолом и роль этих комплексов в хемилюминесценции.

Люминол существует в виде двух изомеров – «белого» (I) и «желтого» (II) (рис. 1):

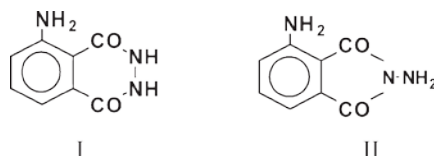


Рис.1. Изомеры люминола. (I) белый изомер – активная форма, (II) желтый изомер – неактивная форма.

Реакционная способность замещенных фталгидразидов зависит от pH среды, так как в силу протолитической диссоциации молекулы могут находиться в нескольких ионных формах. У люминола четыре ионные формы (рис. 2):



Рис. 2. Ионные формы люминола. а) катион с протонированной аминогруппой, б) нейтральная форма, в) моноанион, г) дианион.

Авторы работы [18] считают, что к хемилюминесценции способна дианионная форма (рис. 2, г).

Возможные механизмы хемилюминесцентных реакций с люминолом

В 1928 году Альбрехт впервые описал хемилюминесценцию люминола при реакции его окисления пероксидом водорода в щелочной среде [19]. Яркость свечения усиливалась в присутствии катализаторов – солей металлов (меди, кобальта, железа, марганца) [20].

По Альбрехту процесс хемилюминесценции люминола обусловлен следующими тремя последовательно протекающими реакциями, которые представлены на рисунке 3. Из рисунка видно, что в ходе этих реакций молекула люминола претерпевает ряд превращений, в конечном результате приводящих к накоплению энергии. Эта избыточная энергия возбуждает продукты реакции, дезактивация которых происходит с излучением.

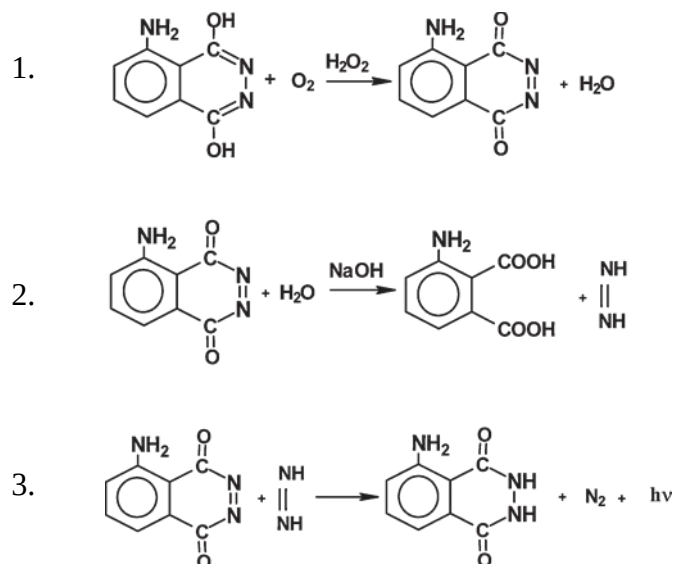
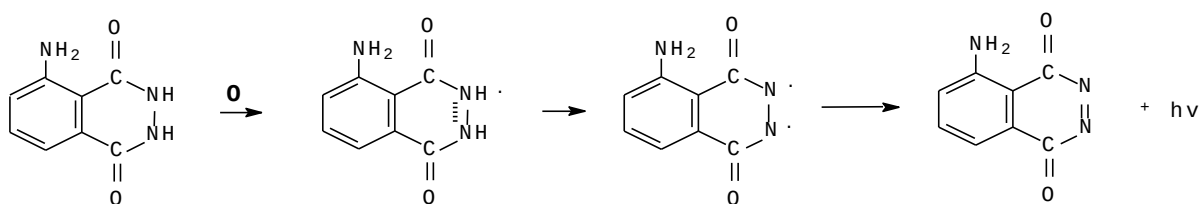


Рис. 3. Реакции окисления люминола пероксидом водорода по Альбрехту.

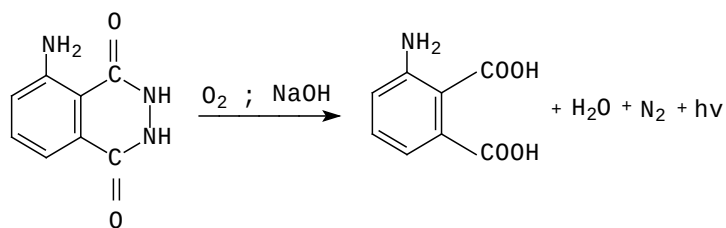
По мнению авторов работ [21, 22], возможно образование соединения люминола с пероксидом водорода состава $L : H_2O_2 = 1 : 4$. Это соединение, по их мнению, само является эмиттером света, либо является исходным веществом для образования молекулы, активной в отношении хемилюминесценции.

Предполагается, что при окислении люминола пероксидом водорода свечение люминола возникает в результате рекомбинации радикалов [23]:



Эрдей [24] предположил, что процесс хемилюминесценции люминола начинается с его окисления до красного хинона. Его мезомер – бирадикал – в щелочной среде реагирует со свободным радикалом перекиси водорода и дает перекись люминола. Последняя форма крайне неустойчива и разлагается с излучением светового кванта.

Уайт [25, 26] считает, что превращение люминола в щелочной среде в присутствии кислорода происходит по уравнению:



Ответственным за свечение, по его мнению, является аминфталат-ион. Находясь в возбужденном состоянии, он превращается в аминфталевый ангидрид, излучая свет. При этом имеет место триплет-синглетный переход. Образование азосоединения и циклического интермедиата, по мнению Уайта, маловероятно, так как первый из них не хемилюминесцирует при окислении, а второй – экспериментально не обнаружен. Авторы работы [27] также приходят к выводу, что люминофором может быть аминфталат, поскольку все флуоресцентные спектры при различных значениях pH практически идентичны и содержат максимумы при длине волны около 425 нм.

Применение реакции окисления люминола для определения различных веществ

Реакцию окисления люминола широко применяют для определения микроколичеств самых различных веществ. Например, окислителей (H_2O_2 , I_2 , ClO^- и др.), микроколичеств ионов металлов кобальта, меди, железа, циркония, титана, тяжелых металлов и других с пределом обнаружения 10^{-9} – 10^{-8} г/мл. Ионы металлов по-разному влияют на свечение. Ионы меди, кобальта и др. усиливают свечение в системе люминол – H_2O_2 , ионы циркония, титана и другие – гасят свечение [28]. Метод определения ионов алюминия, основанный на тушении свечения, приводится в статье [27].

С помощью реакции с люминолом определяют неметаллы и органические вещества с пределом обнаружения 10^{-9} – 10^{-4} г/мл, например, неорганические и органические сульфиды, 8-гидроксихинолин, аминокислоты, аминфенолы и др. [28].

Ингибиторное действие на хемилюминесценцию люминола в водных растворах используется для определения анилина (с чувствительностью 0,1 мкг/мл), ацетальдегида (100 мкг/мл) по тушению свечения при окислении люминола гипохлоритом. По тушению свечения в системе люминол – аммиакат меди – пероксид водорода предложено определять фенол (20 мкг/мл), пирокатехин, резорцин, гидрохинон, пирогаллол, флороглюцин; для всех реакций чувствительность составляет около 3 мкг/мл. В качестве измеряемого свойства системы выбрана максимальная интенсивность свечения, определяемая фотоэлектрическим методом [29].

Хемилюминесцентным методом в неводных растворах предложено определять ингибиторы свободно-радикальных реакций окисления углеводов с чувствительностью 0,5 М, таких как α -нафтол, β -нафтол, неозон А, тетраизопропилфенолфталейн, дифениламин, фенол [29].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались следующие реактивы:

- калий марганцевоокислый, ч.д.а. по ГОСТ 20490-75 (ООО Новосибирский завод медицинских препаратов, Россия);
- люминол, CAS 521-31-3, артикул A513000 (фирма Ареолаб, Россия);
- несимметричный диметилгидразин в соответствии с ГОСТ Р ИСО 15859-7-201, Россия.

Методика количественного определения содержания НДМГ в водных объектах основана на последовательно протекающих процессах, связанных сначала с расходом окислителя, взаимодействующего с НДМГ и продуктами его трансформации, а затем с определением остаточного окислителя по хемилюминесцентной реакции с люминолом.

Методика приготовления растворов НДМГ и окислителя

В ходе исследования применялись свежеприготовленные водные растворы НДМГ в бидистилляте, приготовленные последовательным разбавлением; 0,1, 0,08, 0,06, 0,04, 0,02, 0,01 мг/л. По 0,5 см³ каждой пробы переносили в пробирки. Отбор пробы и дозировка осуществлялись при помощи поршневого дозатора со сменными насадками.

В качестве окислителя в системе был применен водный раствор перманганата калия. Непосредственно перед исследованиями исходный раствор KMnO_4 разбавляли до концентрации $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Затем водный раствор окислителя, предварительно подкисленный с помощью 0,5 М раствора серной кислоты до $\text{pH} = 2$, с помощью пипетки или шприца-дозатора в объеме 0,5 см³ переносили в пробирки с НДМГ. После смешивания растворы выдерживали в течение 2 мин, поскольку периода времени менее 2 мин недостаточно для полного завершения химической реакции. Далее измеряли максимальную интенсивность свечения калибровочных растворов и по известным концентрациям строили калибровочный график [30].

Определение интенсивности свечения

Определение интенсивности свечения проводилось на опытном образце портативного анализатора жидких проб (ОСЕ-2, ООО «Гидролит», Россия). Для определения интенсивности свечения в реакционную кювету, изготовленную из кварцевого стекла и промытую этиловым спиртом, помещали 0,2 мл люминола. Кювету устанавливали в аналитический узел анализатора жидких проб ОСЕ-2, в пробку-дозатор помещали 0,1 мл раствора окислителя, предварительно подкисленного концентрированной серной кислотой до $\text{pH} = 1-2$, и 0,1 мл водного раствора НДМГ. Через 120 с после смешения растворов в пробке-дозаторе производился сброс капли в кювету и снимались данные об интенсивности свечения с интервалом 5 с за период свечения от 0 до 30 с.

Интенсивность свечения значительно изменяется в течение первых 10 с после введения окислителя в реакционную смесь, что позволяет технически ограничить продолжительность снятия показаний.

Отсутствие хемилюминесценции в реакции окисления люминола свидетельствует о полном расходе окислителя.

Технические характеристики прибора анализатора жидких проб ОСЕ-2:

- Диапазон измеряемых концентраций растворов веществ в пресной воде, $1,00 \cdot 10^{-9} - 9,99 \cdot 10^2$ мг/л
- Погрешность измерения концентрации не более 5%
- Дрейф параметров прибора 0,01 за 1 ч работы
- Продолжительность одного анализа 10 – 250 с
- Дискретность измерений 0,01 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

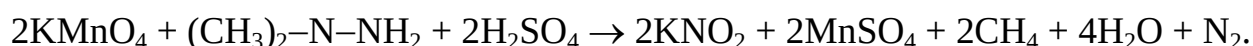
Суть предложенного метода количественного определения НДМГ заключается в том, что НДМГ и его производные, являющиеся восстановителями, взаимодействуют в водных растворах с перманганатом калия, который является одним из сильных окислителей. При этом окислительно-восстановительный потенциал перманганата калия существенно увеличивается с увеличением концентрации H^+ ионов (табл. 1).

Таблица 1. Окислительно-восстановительные потенциалы $KMnO_4$ [31]

Система	E_0 , В
$MnO_4^{4-} + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	0,60
$MnO_4^{4-} + 8H^+ + 5e^- \rightarrow 2Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51

В связи с этим авторами предложено предварительное подкисление раствора $KMnO_4$ серной кислотой до $pH = 1-2$ для увеличения скорости и полноты протекания реакции нейтрализации НДМГ перманганатом калия.

При этом процесс распада НДМГ при взаимодействии с подкисленным раствором $KMnO_4$ происходит с образованием экологически безопасных продуктов, вероятно, по следующей схеме:



Приведенная схема косвенно подтверждается результатами исследований, приведенных в работе [32]. Авторами показано, что детоксикация водных растворов НДМГ с концентрацией 1 мг/дм^3 (т.е. при 50-кратном превышении ПДК) перманганатом калия в комбинации с пероксидом водорода происходит без накопления токсичных продуктов трансформации НДМГ, таких как диметиламиноацетонитрил, нитрозодиметиламин и др. или неидентифицированных продуктов. Также известен способ очистки водных растворов от 1,1-диметилгидразина путем его каталитического окисления пероксидом водорода [33].

В основе предложенного авторами метода обнаружения НДМГ лежит факт расходования окислителя на нейтрализацию исследуемого вещества, в результате которого по изменению концентрации перманганата калия в реакционной смеси, а, следовательно, и интенсивности излучения света количественно определяется содержание НДМГ в пробе. Концентрацию НДМГ определяют по максимальной интенсивности свечения в системе люминол – подкисленный перманганат калия.

При обработке результатов измерений используется ряд характеристик кинетической кривой, представленной на рисунке 4.

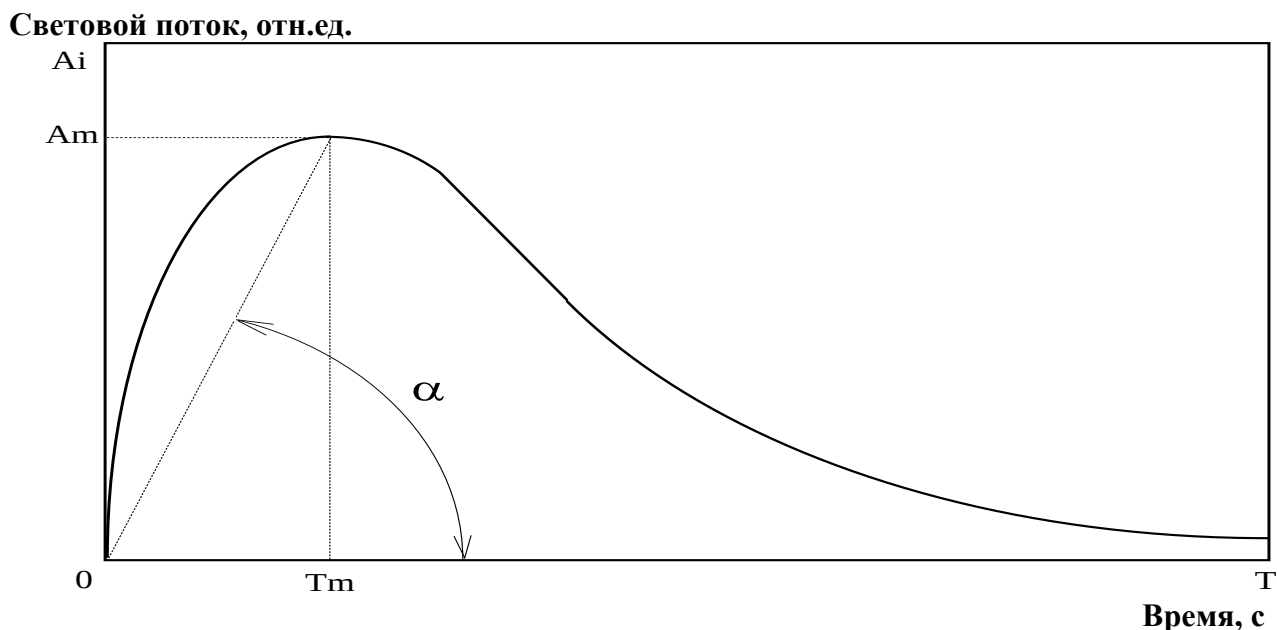


Рис. 4. Кинетическая кривая светового сигнала хемилюминесценции.

Концентрацию исследуемого вещества определяют по максимальной интенсивности светового потока A_m с использованием калибровочных графиков. Величину A_m – максимальное значение светового потока за период измерения (в условных единицах) определяют по формуле

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{A_m}{T_m},$$

где T_m - время появления максимального значения; $\operatorname{tg} \alpha$ – тангенс угла α (рис. 4). Величины T_m и $\operatorname{tg} \alpha$ отражают специфичность хемилюминесцентной реакции в опыте по конкретной методике и могут быть использованы для повышения достоверности получаемых результатов.

На рисунке 5 представлены результаты исследований, сравнивающие два метода определения НДМГ – хемилюминесцентный и фотоколориметрический. Как видно из рисунка, в данном случае точность измерений предложенным методом жидкофазной хемилюминесценции не уступает точности измерений фотоколориметрическим методом. При этом метод на основе ХЛ демонстрирует более низкие пределы обнаружения, а использование хемилюминесцентной реакции позволяет значительно снизить продолжительность снятия показаний и ускорить обработку данных, т.е. обеспечить экспресс-анализ определения массовой концентрации НДМГ в полевых условиях и в мобильных лабораториях.

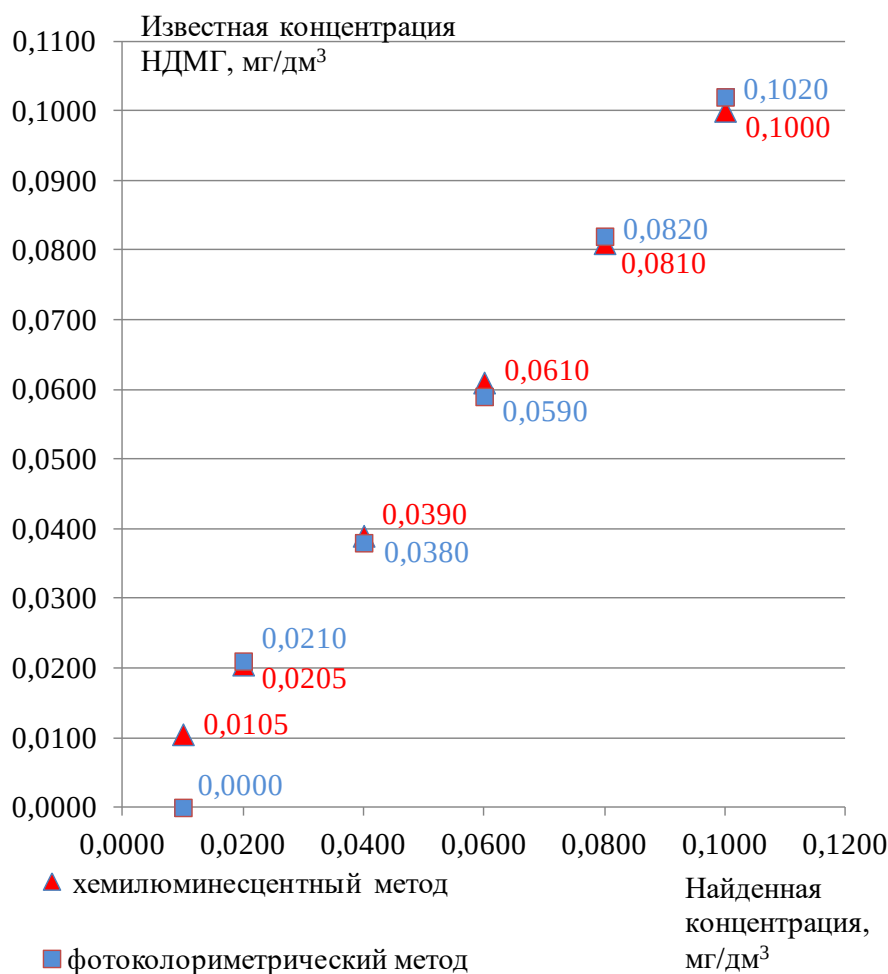


Рис. 5. Сопоставление результатов определения содержания НДМГ хемилюминесцентным и фотоколориметрическим методами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены основные принципы метода хемилюминесценции, имеющего существенные преимущества перед другими методами обнаружения и анализа малых количеств химических веществ, причем особое внимание уделено реакциям хемилюминесценции с участием люминола.

Предложен метод количественного определения НДМГ в растворах методом хемилюминесценции. Для этого разработан состав на базе люминола и окислителя – KMnO_4 , предварительно подкисленного концентрированной серной кислотой до $\text{pH} = 1-2$. Применение этой системы позволило увеличить скорость и полноту реакции нейтрализации НДМГ.

Показано, что точность измерений НДМГ предложенным методом жидкофазной хемилюминесценции не уступает точности измерений фотоколориметрическим методом. При этом метод на основе ХЛ демонстрирует более низкие пределы обнаружения НДМГ и может применяться в полевых условиях.

Предложенная авторами хемилюминесцентная реакция позволяет значительно сократить продолжительность снятия показаний и ускорить обработку данных, т.е. обеспечить экспресс-анализ, поскольку интенсивность

свечения технически значимо изменяется в течение первых 10 с после введения окислителя в реакционную смесь. Общее время проведения анализа при этом составляет не более 2,5 мин. Таким образом, разработан простой и удобный способ экспресс-анализа НДМГ в растворах методом хемилюминесценции, который может быть легко осуществлен в полевых условиях и в мобильных лабораториях, в том числе для применений, связанных с контролем качества сточных вод.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ИХФ РАН № 46.15 госзадания № 0082-2014-0005 (номер государственной регистрации ЦИТИС: АААА-А17-117091220076-4).

ACKNOWLEDGEMENT

This work was performed as part of the Basic Research Program No. 46.15 of the Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, in accordance with Government Task No. 0082-2014-0005, Government Registration No. АААА-А17-117091220076-4.

Список литературы:

1. Паспорт Национального проекта «Экология».
http://www.mnr.gov.ru/activity/directions/natsionalnyy_proekt_ekologiya/ (дата обращения: 11.12.2019).
2. ГОСТ 27065-86. Качество вод. Термины и определения. М: ИПК Изд. стандартов, 2003 (переиздание).
3. Методы и средства обеспечения химической безопасности. Под ред. А.В. Рощина. М.: Буки Веди, 2016. 356 с.
4. Малышева А.Г., Сотников Е.Е., Московкин А.С. // Гигиена и санитария. 2003. № 5. С. 74.
5. Мессинева Е.М., Фетисов А.Г., Мануйлова Н.Б. // Экология и промышленность России. 2018. Т. 22. № 8. С. 55. DOI: <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2018-8-55-59>.
6. Вредные химические вещества. Азотсодержащие органические соединения. Справочник. Под ред. В.А. Филова и Б.А. Курляндского. Л.: Химия, 1992. С. 245.
7. Иванова Л.А. // Россия молодая: передовые технологии – в промышленность! 2015. № 3. С. 153.
8. Бугаев П.А., Антушевич А.Е., Рейнюк В.Л. и др. // Современные проблемы науки и образования. 2017. № 4. С. 31.
9. СанПиН 1.2.2353-08. Канцерогенные факторы и основные требования к профилактике канцерогенной опасности. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011 (с изменениями 2015 г.).
10. Тулунов П.Е. и др. Химические превращения диметилгидразина в атмосфере воздуха и идентификация их продуктов. В кн.: Загрязнение атмосферы и почвы. М.: Гидрометеиздат, 1991. С. 87.
11. ГН 2.1.7.2735-10. Предельно допустимая концентрация (ПДК) 1,1-диметилгидразина (гептила) в почве. М.: Роспотребнадзор, 2010.
12. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. М.: 2003.
13. Mestre Y.F., Zamora L.L., Calatayud J.M. // Luminescence. 2001. V. 16. No. 3. P. 213. DOI: 10.1002/bio.608.

14. Robards K., Worsfold P.J. // *Anal. Chim. Acta*. 1992. V. 266. No. 2. P. 147. DOI: [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(92\)85040-D](https://doi.org/10.1016/0003-2670(92)85040-D).
15. Dodeigne C., Thunus L., Lejeune R // *Talanta*. 2000. V. 51. No. 3. P. 415. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(99\)00294-5](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(99)00294-5).
16. Marquette C.A., Blum L.C. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2006. V. 385. P. 546. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0439-9>.
17. Roswell D.F., White E.H. // *Methods in Enzymology*. 1978. V. 57. P. 409. DOI: [https://doi.org/10.1016/0076-6879\(78\)57038-9](https://doi.org/10.1016/0076-6879(78)57038-9).
18. Головина А.П., Левшин Л.В. Химический люминесцентный анализ неорганических веществ. М.: Химия, 1978. С. 248.
19. Albrecht H.O. Ueber die Chemiluminescenz des Aminophthal saure hydrazide // *Z. Physik. Chem.* 1928. V. 136. P. 321.
20. Harris L., Parker A.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 1935. V. 57. No. 10. P. 1939. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01313a056>.
21. Zellner C.N., Dougherty G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1937. V. 59. No. 12. P. 2580. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01291a031>.
22. Bernanose A. La chimiluminescence des hydrazides. Mecanisme du phenomene // *Bull. Soc. France*. 1951. V. 18. P. 329.
23. Bremer T. Le mecanisme de la chemiluminescence en solution // *Bull. Soc. Chim. Belges*. 1953. V. 62. P. 569.
24. Erdey L., Buzas I. // *Anal. Chim. Acta*. 1960. V. 22. P. 524. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)88331-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88331-2).
25. White E.H., Bursey M.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1964. V. 86. No. 5. P. 941. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01059a051>.
26. White E., Zafiriou O., Kagi H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1964. V. 86. No. 5. P. 940. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01059a050>.
27. Pan J., Huang Y., Shu W., Cao J. // *Talanta*. 2007. V. 71. No. 5. P. 1861. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.08.030>.
28. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. М.: Химия. 1990. Кн. 1. 480 с.
29. Виноградов А.П. Современные методы анализа: Методы исследования химического состава и строения вещества. В сборнике: К 70-летию академика А.П. Виноградова. М.: Наука, 1965. 335 с.
30. Патент 2090863С1 РФ, 1997.
31. Лебедева М.И. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Тамбов: Издательство ТГТУ, 2005. С. 67.
32. Buryak A.K., Serdyuk T.M., Ul'yanov A.V. // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2011. V. 45. No. 4. P. 550. DOI: 10.1134/S0040579510051057.
33. Пестунова О.П., Елизарова Г.Л., Пармон В.Н. // *Журнал прикладной химии*. 1999. Т. 72. № 7. С.1147.

References:

1. Passport of National Project "Ecology" [in Russian]. http://www.mnr.gov.ru/activity/directions/natsionalnyy_proekt_ekologiya/ (accessed: 11.12.2019).
2. GOST [State Standard]. Water Quality. Terms and Definitions. М: ИПК Изд. standartov, 2003 (Revised edition) [in Russian].
3. Methods and means of ensuring chemical safety. Ed. By A.V. Roshchin. М.: Buki Vedi, 2016. 356 p. [in Russian].
4. Malysheva A.G., Sotnikov E.E., Moskovkin A.S. // *Gigiena i sanitariya* [Hygiene and sanitation]. 2003. No. 5. P. 74 [in Russian].

5. *Messineva E.M., Fetisov A.G., Manuilova N.B.* // *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia]. 2018. V. 22. No. 8. P. 55 [in Russian]. DOI: <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2018-8-55-59>.
6. Hazardous chemicals. Nitrogen-containing organic compounds. Handbook. Ed. by V.A. Filov and B.A. Kurlyandskiy. L.: Khimiya, 1992. P. 245 [in Russian].
7. *Ivanova L.A.* // *Rossiia molodaya: peredovyye tekhnologii – v promeshlennost'* [Young Russia: advanced technologies into industry]. 2015. No. 3. P. 153 [in Russian].
8. *Bugaev P.A., Antushevich A.E., Reinyuk V.L. et al.* // *Sovremennye problem nauki i obrazovaniya* [Modern problems of science and education]. 2017. No. 4. P. 31 [in Russian].
9. Sanitary Regulations and Norms 1.2.2353-08. Carcinogenic factors and basic requirements for prevention of carcinogenic hazards. M.: Fed. tsentr gig. epidem. Rospotrebnadzora, 2011 (amended in 2015) [in Russian].
10. *Tulupov P.E. et al.* Chemical transformations of dimethylhydrazine in air and identification of the products. In: *Air and soil pollution*. M.: Gidrometeoizdat, 1991. P. 87 [in Russian].
11. Hygienic Standard 2.1.7.2735-10. Maximum permissible concentration (MPC) of 1,1-dimethylhydrazine (heptyl) in soil. M.: Rospotrebnadzor, 2010 [in Russian].
12. Hygienic Standard 2.1.5.1315-03. Maximum permissible concentrations (MPCs) of chemicals in water of water bodies for domestic and drinking water and cultural and domestic water use M.: 2003[in Russian].
13. *Mestre Y.F., Zamora L.L., Calatayud J.M.* // *Luminescence*. 2001. V. 16. No. 3. P. 213. DOI: [10.1002/bio.608](https://doi.org/10.1002/bio.608).
14. *Robards K., Worsfold P.J.* // *Anal. Chim. Acta*. 1992. V. 266. No. 2. P. 147. DOI: [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(92\)85040-D](https://doi.org/10.1016/0003-2670(92)85040-D).
15. *Dodeigne C., Thunus L., Lejeune R* // *Talanta*. 2000. V. 51. No. 3. P. 415. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(99\)00294-5](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(99)00294-5).
16. *Marquette C.A., Blum L.C.* // *Anal. Bioanal. Chem*. 2006. V. 385. P. 546. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0439-9>.
17. *Roswell D.F., White E.H.* // *Methods in Enzymology*. 1978. V. 57. P. 409. DOI: [https://doi.org/10.1016/0076-6879\(78\)57038-9](https://doi.org/10.1016/0076-6879(78)57038-9).
18. *Golovina A.P., Levshin L.V.* Chemical luminescent analysis of inorganic substances. M.: Khimiya, 1978. P. 248 [in Russian].
19. *Albrecht H.O.* Ueber die Chemiluminescenz des Aminophthal saure hydrazide // *Z. Physik. Chem*. 1928. V. 136. P. 321.
20. *Harris L., Parker A.S.* // *J. Am. Chem. Soc*. 1935. V. 57. No. 10. P. 1939. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01313a056>.
21. *Zellner C.N., Dougherty G.* // *J. Am. Chem. Soc*. 1937. V. 59. No. 12. P. 2580. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01291a031>.
22. *Bernanose A.* La chimiluminescence des hydrazides. Mecanisme du phenomene // *Bull. Soc. France*. 1951. V. 18. P. 329.
23. *Bremer T.* Le mecanisme de la chemiluminescence en solution // *Bull. Soc. Chim. Belges*. 1953. V. 62. P. 569.
24. *Erdey L., Buzas I.* // *Anal. Chim. Acta*. 1960. V. 22. P. 524. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)88331-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88331-2).
25. *White E.H., Bursey M.M.* // *J. Am. Chem. Soc*. 1964. V. 86. No. 5. P. 941. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01059a051>.
26. *White E., Zafiriou O., Kagi H.* // *J. Am. Chem. Soc*. 1964. V. 86. No. 5. P. 940. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01059a050>.
27. *Pan J., Huang Y., Shu W., Cao J.* // *Talanta*. 2007. V. 71. No. 5. P. 1861. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.08.030>.
28. *Pilipenko A.T., Pyatnitskiy I.V.* Analytical chemistry. M.: Khimiya. 1990. Part 1. 480 p. [in Russian].
29. *Vinogradov A.P.* Modern methods of analysis: Methods for studying chemical composition and

- structure of substances. In: To the 70th anniversary of acad. A.P. Vinogradov. M.: Nauka, 1965. 335 p. [in Russian].
30. Patent 2090863C1 Russian Federation, 1997.
31. *Lebedeva M.I.* Analytical chemistry and physicochemical methods of analysis. Tambov: Izd. TGTU, 2005. P. 67 [in Russian].
32. *Buryak A.K., Serdyuk T.M., Ul'yanov A.V.* // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2011. V. 45. No. 4. P. 550. DOI: 10.1134/S0040579510051057.
33. *Pestunova O.P., Elizarova G.L., Parmon V.N.* // Zhurnal prikladnoi khimii [Journal of Applied Chemistry]. 1999. V. 72. No. 7. P.1147 [in Russian].

Экспертная поддержка перехода на принципы наилучших доступных технологий в химической промышленности

О. В. Гревцов^{1}, В. М. Костылева¹, А. С. Малявин¹, Е. Е. Груздев²*

¹Федеральное государственное автономное учреждение «Научно-исследовательский институт «Центр экологической промышленной политики», г. Мытищи, Московская обл., Россия, *e-mail: o.grevcov@eipc.center

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Рязанский государственный медицинский университет имени академика И.П. Павлова», г. Рязань, Россия

Поступила в редакцию 7.10.2019 г.

Аннотация – В состав действующего в Российской Федерации национального проекта «Экология», рассчитанного на 2019-2024 гг. и направленного на улучшение сложившейся в стране неблагоприятной экологической ситуации, входит федеральный проект «Внедрение наилучших доступных технологий». Этот проект должен обеспечить переход промышленности на принципы наилучших доступных технологий (НДТ). В статье рассмотрены вопросы экспертного сопровождения проекта, а именно создание экспертного сообщества и обеспечение работы экспертов. Описаны задачи экспертного сопровождения процессов оценки выполнения требований НДТ, этапы формирования экспертного сообщества, критерии выбора экспертов, принципы экспертной оценки, ближайшие шаги по формированию экспертного сообщества и системы оценки НДТ. Акцент сделан на применение НДТ в химической промышленности, что должно способствовать снижению негативного антропогенного воздействия на окружающую среду и здоровье населения.

Ключевые слова: наилучшие доступные технологии, загрязнение окружающей среды, экспертная поддержка.

Expert Support for Transition to Principles of Best Available Techniques in Chemical Industry

O. V. Grevtsov^{1}, V. M. Kostyleva¹, A. S. Malyavin¹, and E. E. Gruzdev²*

¹Environmental Industrial Policy Centre, Mytishchi, Moscow region, Russia,
*e-mail: o.grevcov@eipc.center

²Ryazan State Medical University named after academician I.P. Pavlov, Ryazan, Moscow, Russia

Received October 7, 2019

Abstract – The national project “Ecology” acting in the Russian Federation (period of duration 2019–2024) is aimed at improving an unfavorable environmental situation in the country and includes a series of federal projects, among them – the federal project “Implementation of the Best Available Techniques” (BAT). This project is intended to ensure transition of the industry to the BAT principles. The article addresses the issues of expert support of the project, namely the creation of an expert community and the provision of the proper expert work. The goals of the expert support for the processes for assessing compliance with BAT requirements, the immediate steps required for creating the expert community, the criteria for selection of experts, general principles of expert evaluation procedure, close-in steps in the formation of the expert community and the BAT assessment system are described. The emphasis is made on the use of BAT in the chemical industry, which will enhance reducing the negative anthropogenic impact on the environment and human health.

Keywords: best available techniques, environmental pollution, expert support.

ВВЕДЕНИЕ

Термин «наилучшие доступные технологии» (англ. Best Available Techniques, BAT) впервые появился на официальном уровне в странах ЕС в Директиве Совета Европы 96/61/ЕС о комплексном контроле и предотвращении загрязнений [1, 2]. Как говорится в директиве, под наилучшими доступными технологиями (НДТ) подразумеваются известные на текущий момент наиболее эффективные производственные процессы и методы, использование которых помогает предотвращению или ослаблению негативного влияния человека на окружающую среду до допустимого уровня. Предполагается, что применение НДТ должно способствовать переходу использующих эти принципы стран на более экологически безопасные и экономически выгодные пути технического регулирования и нормирования загрязнения окружающей среды.

В рамках действия упомянутых принципов, в европейских странах регулярно подготавливаются и публикуются специальные технические справочники по НДТ, собирающие данные о наиболее эффективных современных технологических установках и методах, применяемых в различных отраслях промышленности, например, в справочниках есть НДТ, относящиеся к области обращения с отходами. Технологии, которые включаются в эти справочники, предварительно тщательно анализируются и обязательно проходят апробацию, которая подтверждает эффективность их работы.

В России одной из актуальных задач развития отечественной промышленности, повышения ее конкурентоспособности и инвестиционной привлекательности [3] является стимулирование рационального и эффективного использования материальных, финансовых и природных ресурсов и внедрение ресурсосберегающих и экологически безопасных технологий. Во всех стратегических документах Российской Федерации, касающихся развития промышленности, делается акцент на необходимости разумного природопользования и уменьшения степени техногенного воздействия на окружающую среду [4, 5]. Представителям промышленности и природоохранных органов предписывается соблюдать разумный баланс между экологичностью производства, финансовыми возможностями предприятий и общей экономической ситуацией в стране.

Во всех развитых странах, включая Российскую Федерацию, химический комплекс является одним из важнейших секторов промышленности. По количеству основных фондов он уступает лишь таким отраслям, как топливно-энергетический комплекс, машиностроение и металлургия [6]. Российская химическая промышленность осуществляет производство нескольких тысяч видов продукции, однако, несмотря на динамичный рост ее отдельных подотраслей, доля импорта химической продукции сейчас достаточно велика и составляет более 17% или свыше 40 млрд. долларов в год [7]. Для того чтобы ослабить зависимость страны от внешних рынков в среднесрочной перспективе встает первоочередная задача развивать свой собственный отраслевой инновационный потенциал химического комплекса, а также внедрять импортозамещение химической продукции [2, 8, 9].

Как известно, химическая промышленность – это один из главных факторов неблагоприятного антропогенного воздействия на окружающую среду и здоровье населения. По оценкам Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, в 2018 г. в 15 субъектах Российской Федерации было зарегистрировано повышенное загрязнение атмосферного воздуха различными химическими веществами на уровне 5 и более ПДК. Более чем 50 млн. жителей подвергается риску хронического воздействия таких вредных веществ, как бенз(а)пирен, формальдегид, СО, Н₂S, фенол и др. [10, 11]. По информации Минприроды России, загрязнение почвы в РФ зарегистрировано на уровне более 82 млрд. т накопленных твердых отходов, из них более 1,5 млрд. т имеют высокую токсичность. Среди самых распространенных опасных химических загрязнителей почвы называют следующие опасные вещества: V, Cd, Co, Cu, As, Ni, Hg, Pb, Zn и Cr [12]. Известно также, что больше 10% населения России в 2018 г. употребляло питьевую воду плохого качества [11].

Подытоживая все вышесказанное, можно заключить, что сложившаяся в стране неблагоприятная ситуация с загрязнением окружающей среды и состоянием здоровья населения в регионах России, в совокупности с неэффективностью или недостаточностью природоохранных мероприятий (что часто объясняется экономическими и техническими причинами), настоятельно требует изменения и разработки новых подходов государственного регулирования. Одним из способов изменить ситуацию может стать переход промышленности на принципы НДТ с использованием современных ресурсо- и энергосберегающих инноваций.

В настоящее время в РФ действует национальный проект «Экология», рассчитанный на период 2019-2024 гг. (рис. 1) [13].



Рис. 1. Структура национального проекта «Экология».

В состав этого проекта входят 11 федеральных проектов (рис. 1), которые должны решить вопросы эффективного управления отходами производства и потребления, обеспечить снижение уровня загрязнения атмосферного воздуха, повысить качество питьевой воды, сохранить биологическое разнообразие, в том числе путем создания особо охраняемых природных зон, а также провести ряд мероприятий, нацеленных на экологическое оздоровление водных объектов и восстановление баланса воспроизводства лесов и другие.

Как видно из рисунка, в состав национального проекта «Экология» включен также федеральный проект «Внедрение наилучших доступных технологий». Его задача – консолидировать все мероприятия по оздоровлению природной среды. Отметим, что именно целевые показатели, установленные в паспорте данного федерального проекта, дали толчок развитию нового направления, получившего название «экологическая промышленная политика» [14].

Под «экологической промышленной политикой» подразумевается новая система регулирования, которая должна обеспечить достижение баланса экономических, экологических и социальных интересов, а также обеспечить улучшение ресурсо- и энергоэффективности и снизить негативное воздействие производства на состояние окружающей среды и здоровье населения, в том числе – за счет внедрения НДТ в секторе промышленности Российской Федерации.

Согласно федеральному закону [15], НДТ представляет собой технологию производства продукции (товаров), выполнения работ, оказания услуг, которая учитывает экономически доступные и экологически обоснованные технические приемы и методы, обеспечивающие внедрение ресурсосберегающих и безотходных производств, модернизацию технологий, в том числе постепенное выведение эксплуатации устаревшего оборудования.

Предполагается, что переход на НДТ в РФ будет осуществлен в 3 этапа. На первом этапе (2015–2018 гг.) предусмотрена разработка нормативной правовой базы, включая создание информационно-технических справочников (ИТС) по НДТ; на втором (в 2019–2022 гг.) – предполагается внедрение НДТ на «пилотных» предприятиях, реализация оснащения производств автоматическими средствами измерения и учета показателей выбросов загрязняющих веществ и (или) сбросов загрязняющих веществ; на третьем этапе (в 2023–2025 гг.) должен произойти переход всех предприятий I категории на нормирование на принципах НДТ.

Можно признать, что реализация первого этапа прошла успешно. Так, в 2015-2017 гг. были разработаны и утверждены все запланированные справочники ИТС НДТ (всего 51) для таких важнейших отраслей экономики, как производство алюминия, драгоценных металлов, основных органических химических веществ, твердых и других неорганических химических веществ, топливно-энергетического комплекса, интенсивного разведения свиней, производства напитков, молока и молочной продукции и т.д.

Дальнейший этап, который должен обеспечить переход на новую систему регулирования на основе НДТ, включает в себя проработку вопросов

правоприменения ИТС НДТ, а также экспертную оценку соответствия технологических процессов, оборудования, технических приемов и методов, используемых объектами I категории, требованиям НДТ, и соответствия технологических показателей – отраслевым показателям НДТ, размещенным в справочниках НДТ.

Цель данной статьи заключается в изложении дальнейшего развития идеологии наилучших доступных технологий, а также обосновании необходимости информационной и методической поддержки экспертного сопровождения процесса оценки выполнения требований НДТ. Для этого, как будет показано далее, должны быть сформированы система оценки и экспертное сообщество наилучших доступных технологий [16].

ЭКСПЕРТНАЯ ПОДДЕРЖКА ПЕРЕХОДА НА ПРИНЦИПЫ НДТ

В 2014 году в ходе выполнения системы мер, нацеленных на отказ от устаревших и неэффективных технологий и способствующих переходу на принципы НДТ и внедрению современных технологий, были подготовлены предложения по разработке в РФ системы оценки соответствия промышленных предприятий принципам НДТ [17].

Как было сказано выше, в РФ действует национальный проект «Экология» (период действия с 2019 по 2024 гг.). Одним из важнейших входящих в него федеральных проектов является проект «Внедрение наилучших доступных технологий». В паспорте этого федерального проекта [18, 19] перечислен ряд индикаторов (рис. 2) и сформулированы основные задачи.

	2019	2020	2021	2022	2023	2024
 СНИЖЕНИЕ ДОЛИ ИМПОРТА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ, ЭКСПЛУАТИРУЕМОГО В СЛУЧАЕ ПРИМЕНЕНИЯ НДТ, %	50	47	44	40	38	36
 ВЫДАННЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ РАЗРЕШЕНИЯ (КЭР), ШТ.	15	80	150	300	4000	6900
 АКТУАЛИЗИРОВАННЫЕ ИНФОРМАЦИОННО-ТЕХНИЧЕСКИХ СПРАВОЧНИКИ ПО НАИЛУЧШИМ ДОСТУПНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ, ШТ.	7	14	23	32	41	51
 ПОДДЕРЖАННЫЕ ИНВЕСТИЦИОННЫЕ ПРОЕКТЫ ПО ВНЕДРЕНИЮ НДТ, ШТ.	5	35	75	125	150	175

Рис. 2. Индикаторы федерального проекта «Внедрение наилучших доступных технологий».

Среди задач проекта: совершенствование нормативной правовой базы в части разработки, актуализации и применения информационно-технических справочников НДТ; предоставление субсидий из федерального бюджета

российским организациям на возмещение части затрат на выплату купонного дохода по облигациям, выпущенным в рамках реализации инвестиционных проектов по внедрению НДТ на объектах, оказывающих существенное отрицательное воздействие на окружающую среду и относящихся к областям применения НДТ; потребностей в оборудовании экологического машиностроения [18, 19].

В целях осуществления экспертной оценки внедрения НДТ (экспертная оценка НДТ) Минпромторг России должен сформировать сообщество экспертов в области наилучших доступных технологий (далее – экспертное сообщество НДТ) в отраслях, которые относятся к областям применения НДТ в РФ, а также экспертов в межотраслевых вопросах.

Организацией, ответственной за работу по созданию экспертного сообщества НДТ, назначено Бюро наилучших доступных технологий (Бюро НДТ), которое ведет информационно-аналитическое сопровождение внедрения НДТ [20]. Эксперты НДТ могут либо состоять в штате Бюро НДТ, либо быть внештатными экспертами, выбранными из числа кандидатов, рекомендованных другими авторитетными организациями. Главной задачей экспертов НДТ является объективная оценка экологической результативности и эффективности ресурсов предприятий, технологических процессов, оборудования, технических способов и методов с точки зрения соблюдения ими требований НДТ (рис. 3) [21, 22].

		
КЭР Формирование экспертного мнения о достижении нормативов допустимых выбросов, сбросов, технологических нормативов	ГЭЭ Экспертная оценка соответствия намечаемой хозяйственной и иной деятельности объекта НВОС экологическим требованиям и определения допустимости реализации проекта в части НДТ	САМООЦЕНКА Система показателей макроуровня для оценки результатов перехода на принципы НДТ
		
Методическое сопровождение ИТС НДТ ГОСТ Р Отраслевые МР Повышение квалификации	ППЭЭ Анализ проектов программ повышения экологической эффективности в рамках их рассмотрения и одобрения МВК	Меры поддержки Экспертная оценка проектов модернизации при принятии решений об оказании финансовой поддержки субъектов деятельности в сфере промышленности

Рис. 3. Участие экспертов НДТ в системе оценки НДТ.

Перечислим самые важные направления работы экспертов НДТ:

- разработка принципов и основных критериев оценки мероприятий по внедрению НДТ;
- разработка и совершенствование инструментов сравнительного анализа (сопоставления) экологической и энергетической эффективности предприятий, технологических процессов, оборудования, технических способов и методов, применяемых при осуществлении хозяйственной и (или) иной деятельности, с требованиями НДТ (с учетом отраслевых и региональных особенностей);
- анализ проектов программ повышения экологической эффективности (ППЭЭ) и формирование экспертного мнения о достаточности предложенных мероприятий для достижения нормативов допустимых выбросов, нормативов допустимых сбросов, технологических нормативов.
- Следовательно, с учетом законодательства оценка достаточности мероприятий по внедрению НДТ, включенных в проект ППЭЭ для поэтапного достижения нормативов допустимых выбросов, нормативов допустимых сбросов, технологических нормативов, должна рассматривать:
- достижение отраслевых технологических показателей НДТ;
- применение технологий, описанных в опубликованных информационно-технических справочниках НДТ, или других решений, не уступающих НДТ и обеспечивающих достижение сравнимых технологических показателей.

Главные критерии оценки – соответствие входящих в проекты ППЭЭ перечней мероприятий по реконструкции, техническому перевооружению объектов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду, сроков их выполнения – требованиям законодательства РФ и уже утвержденным информационно-техническим справочниками по НДТ, а также реалистичность и обоснованность необходимых сумм и источников финансирования.

Принципы выполнения экспертной оценки следующие:

- прозрачность, это означает, что информация о процедуре проведения оценки должна быть доступной;
- сбалансированность, что подразумевает учет в равной степени интересов всех участвующих лиц;
- объективность, что предусматривает отсутствие у экспертов, непосредственно проводящих анализ, личной заинтересованности в результатах оцениваемых работ.

ЗАДАЧИ ЭКСПЕРТНОГО СОПРОВОЖДЕНИЯ

Ожидается, что в предстоящие три года 300 предприятий РФ (из них 17 – химических предприятий), вносящих наиболее негативный вклад в экологическую обстановку, начнут модернизацию производства на принципах НДТ и по завершении обратятся в Росприроднадзор за получением комплексного экологического разрешения. Соответственно, в 2019-2022 гг. для оценки НДТ потребуется привлечь 50-60 независимых экспертов НДТ высокой квалификации с целью выдачи обратившимся организациям комплексных

экологических разрешений и рассмотрения проектов ППЭЭ. Следует подчеркнуть, что главная задача экспертов НДТ – обеспечить предприятиям поддержку путем выполнения обоснованной беспристрастной оценки материалов заявок на комплексные экологические разрешения в части применения НДТ и достижения технологических нормативов. Эти нормативы должны быть рассчитаны с учетом отраслевых технологических показателей НДТ (рис. 4).



Рис. 4. Экспертная оценка НДТ.

Экспертное сопровождение понадобится также для принятия обоснованных решений в части государственной поддержки проектов по разработке новой высокотехнологичной продукции, включающих техническое перевооружение и создание конкурентоспособных производств на базе НДТ (например, при оценке программ Фонда развития промышленности). На рис. 5. показаны этапы формирования экспертного сообщества и системы оценки НДТ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Государственное регулирование, осуществляемое с помощью наилучших доступных технологий, должно способствовать достижению технологического лидерства российской промышленности и улучшения позиций РФ на мировых рынках продукции при одновременном снижении негативного воздействия производственных предприятий на окружающую среду, что в первую очередь касается химической промышленности.

Важным условием перехода на принципы НДТ и внедрения современных технологий в химическом секторе российской промышленности является экспертная поддержка НДТ, которая поможет обеспечить поэтапное достижение нормативов допустимых выбросов и сбросов, технологических нормативов на химических объектах, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду предприятий I категории.



Рис. 5. Этапы формирования экспертного сообщества и системы оценки НДТ.

Важная задача на ближайшее будущее – поиск независимых и квалифицированных экспертов (с учетом отраслевых и региональных особенностей) с целью формирования сообщества экспертов НДТ (рис. 6).



Рис. 6. Ближайшие шаги по формированию экспертного сообщества НДТ.

Список литературы:

1. Council Directive 96/61/EC of 24 September 1996 concerning integrated pollution prevention and control <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/1996/61/oj> (дата обращения: 7.10.2019).

2. *Schoenberger H.* Integrated pollution prevention and control in large industrial installations on the basis of best available techniques – The Sevilla Process // *Journal of Cleaner Production*. 2009. V. 17. No. 16. P. 1526. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2009.06.002>.
3. Федеральный закон от 31.12.2014 № 488-ФЗ «О промышленной политике в Российской Федерации».
4. Указ Президента Российской Федерации от 07 мая 2018 г. № 204 «О национальных целях и стратегических задачах развития Российской Федерации на период до 2024 года».
5. Постановление Правительства Российской Федерации от 15 апреля 2014 г. № 328 «Об утверждении государственной программы Российской Федерации «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности».
6. Приказ Министерства промышленности и торговли Российской Федерации/Министерства энергетики Российской Федерации от 8 апреля 2014 г. № 651/172 «Об утверждении Стратегии развития химического и нефтехимического комплекса на период до 2030 года».
7. Россия в цифрах 2018. Краткий статистический сборник. М.: Росстат, 2018. 522 с. https://www.gks.ru/free_doc/doc_2018/rusfig/rus18.pdf (дата обращения 7.10.2019).
8. Приказ Министерства промышленности и торговли Российской Федерации от 29 мая 2018 г. № 2025 «Об утверждении плана мероприятий по импортозамещению в отрасли химической промышленности Российской Федерации и о признании утратившим силу приказа Минпромторга России от 29 ноября 2017 г. № 4169».
9. Основы государственной политики в области обеспечения химической и биологической безопасности Российской Федерации на период до 2015 года и дальнейшую перспективу (утв. Президентом Российской Федерации 01.11.2013 № Пр-2573).
10. *Клюев Н.Н., Яковенко Л.М.* «Грязные» города России: факторы, определяющие загрязнение атмосферного воздуха // *Вестник РУДН*. 2018. Т. 26. № 2. С. 237. DOI 10.22363/2313-2310-2018-26-2-237-250.
11. О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Российской Федерации в 2018 году. Государственный доклад. М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2019. 254 с.
12. О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2017 году. Государственный доклад. М.: Минприроды России; НПП «Кадастр», 2018. 888 с.
13. Паспорт национального проекта «Экология». Утв. Президиумом Совета при Президенте РФ по стратегическому развитию и национальным проектам, протокол № 16 от 24.12.2018. http://www.mnr.gov.ru/activity/directions/natsionalnyy_proekt_ekologiya/ (дата обращения: 12.08.2019).
14. *Мантуров Д.В.* Переход на наилучшие доступные технологии в аспекте современной промышленной политики Российской Федерации // *Вестник Московского университета. Серия 6. Экономика*. 2018. № 4. С. 25.
15. Федеральный закон от 10.01.2002 г. № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды».
16. *Гревцов О.В., Волосатова М.А., Старшинов Р.В.* Экспертная оценка внедрения НДТ: говорить нельзя молчать // *Сахар*. 2018. № 9. С. 44.
17. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 19.03.2014 № 398-р «О комплексе мер, направленных на отказ от использования устаревших и неэффективных технологий, переход на принципы наилучших доступных технологий и внедрение современных технологий».
18. Протокол заседания президиума Совета при Президенте Российской Федерации по стратегическому развитию и национальным проектам от 24 сентября 2018 г. № 12.
19. Протокол заседания проектного комитета по национальному проекту «Экология» от 21 декабря 2018 г. № 3.
20. Постановление Правительства Российской Федерации от 28.12.2016 г. № 1508 «О некоторых вопросах деятельности Бюро наилучших доступных технологий».

21. Постановление Правительства Российской Федерации от 28.09.2015 № 1029 «Об утверждении критериев отнесения объектов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду, к объектам I, II, III и IV категорий».
22. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 24.12.2014 г. № 2674-р «Об утверждении Перечня областей применения наилучших доступных технологий».

References:

1. Council Directive 96/61/EC of 24 September 1996 concerning integrated pollution prevention and control <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/1996/61/oj> (дата обращения: 7.10.2019).
2. *Schoenberger H.* Integrated pollution prevention and control in large industrial installations on the basis of best available techniques – The Sevilla Process // *Journal of Cleaner Production*. 2009. V. 17. No. 16. P. 1526. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2009.06.002>.
3. On Industrial Policy in the Russian Federation. Federal Law of the Russian Federation of December 31, 2014, No. 488 [in Russian].
4. On National Goals and Strategic Objectives of the Development of the Russian Federation for the Period until 2024. Decree of the President of the Russian Federation of May7, 2018, No. 204 [in Russian].
5. On Approval of the State Program of the Russian Federation “Development of Industry and Improvement of its Competitiveness”. Decree of the Government of the Russian Federation of April 15, 2014, No. 328 [in Russian].
6. On Approval of Development Strategy for Chemical and Petrochemical Complex for the Period until 2030. Order of the Ministry of Industry and Trade of the Russian Federation / Ministry of Energy of the Russian Federation of April 8, 2014, No 651/172 [in Russian].
7. Russia in facts and figures 2018. Statistics digest. M.: Rosstat, 2018. 522 p. https://www.gks.ru/free_doc/doc_2018/rusfig/rus18.pdf (accessed: 7.10.2019) [in Russian].
8. On Approval of Plan of Measures for Import Substitution in Chemical Industry of the Russian Federation and on repeal of the order of the Ministry of Industry and Trade of Russia dated November 29, 2017 No. 4169. Order of the Ministry of Industry and Trade of the Russian Federation / Ministry of Energy of the Russian Federation of May 29, 2018, No. 2025 [in Russian].
9. Fundamentals of the State Policy in the Field of Ensuring Chemical and Biological Safety of the Russian Federation for the Period up to 2015 and beyond. Approved by the Order of the President of the Russian Federation on 01.11.2013, No. Pr-2573 [in Russian].
10. *Klyuev N.N., Yakovenko L.M.* // *Vestnik RUDN [Bulletin of Peoples' Friendship University of Russia]*. 2018. V. 26. No. 2. P. 237 [in Russian]. DOI 10.22363/2313-2310-2018-26-2-237-250.
11. On the state of the Sanitary-epidemiological Well-being of the Population in the Russian Federation in 2018. State Report. M.: Rospotrebnadzor, 2019. 254 p. [in Russian].
12. On the State and Protection of the Environment of the Russian Federation in 2017. State Report. M.: Minprirody Rossii, NPP Kadastr, 2018. 888 p. [in Russian].
13. Passport of National Project “Ecology” of the Russian Federation [in Russian]. http://www.mnr.gov.ru/activity/directions/natsionalnyy_proekt_ekologiya/ (accessed: 7.10.2019).
14. *Manturov D.V.* // *Vestnik Mosk. Univ. Ser. 6. Ekonomika [Bulletin of Moscow University. Ser. 6. Economics]*. 2018. No. 4. P. 25 [in Russian].
15. On Environment Protection. Federal Law of the Russian Federation of January 10, 2002, No. 7-FZ [in Russian].
16. *Grevtsov O.V., Volosatova M.A., Starshinov R.V.* // *Sakhar [Sugar]*. 2018. No. 9. P. 44 [in Russian].
17. On Set of Measures Aimed at Abandoning the Use of Obsolete and Inefficient Technologies, Transition to the Principles of the Best Available Techniques and Introducing Modern Technologies. Government Resolution of the Russian Federation of March 19, 2014, No. 398-r [in Russian].

18. Protocol of the Meeting of the Presidium of the Presidential Council for Strategic Development and National Projects of September 24, 2018, No. 12 [in Russian].
19. Protocol of the Meeting of the Project Committee for the National Project “Ecology” of December 21, 2018, No. 3 [in Russian].
20. On Some Issues of the Activity of the Office of the Best Available Technologies. Decree of the Government of the Russian Federation of December 28, 2016, No. 1508 [in Russian].
21. On Approval of criteria for Classifying Objects Having Negative Impact on Environment as Objects of I, II, III and IV Categories. Decree of the Government of the Russian Federation of September 28, 2015, No. 1029 [in Russian].
22. Government Resolution of the Russian Federation of December 24, 2014, No. 674-r [in Russian].

Редакционная статья

УДК 504.05, 504.4

DOI: 10.25514/CHS.2019.2.16019

Памяти Юрия Ивановича Скурлатова

От редакции

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

Поступила в редакцию 18.10.2019 г.

Аннотация – Статья посвящена памяти крупного советского и российского ученого, профессора Юрия Ивановича Скурлатова, вся научная жизнь которого была связана с ИХФ РАН. Описан жизненный путь ученого и его научные достижения.

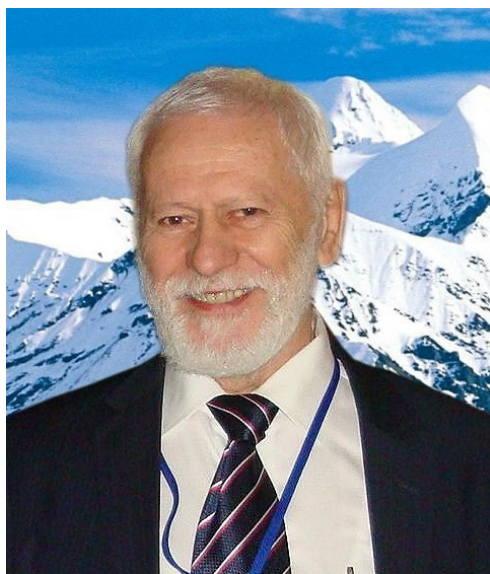
In Memory of Yuriy Skurlatov

Editorial

N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Received October 18, 2019

Abstract – The editorial article is dedicated to the memory of a prominent Soviet and Russian scientist, Professor Yuriy I. Skurlatov, whose entire scientific life was connected with the Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences. The path of life of the scientist and his basic research achievements are briefly outlined.



23 августа 2019 г. на 78 году ушел из жизни Юрий Иванович Скурлатов, главный научный сотрудник, доктор химических наук, профессор. Вся его научная жизнь была связана с Институтом химической физики Академии наук СССР, затем Институтом химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ныне Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова).

Юрий Иванович Скурлатов – крупный ученый в области химических и технологических проблем защиты окружающей среды и обеспечения химической безопасности. Под его руководством проводилась разработка экологически чистых технологических процессов с применением УФ-излучения, молекулярного кислорода, пероксида водорода, катализаторов на основе ионов металлов переменной валентности. Эти исследования были начаты им более 40 лет назад и многие результаты оказались пионерскими, положившими начало новой ветви прикладной химии – экологической химии, призванной направить потенциал химических знаний на оздоровление окружающей среды. Высокая мировая оценка достижений Ю.И. Скурлатова позволила ему организовать и провести три Всесоюзные школы по Экологической химии водной среды с участием иностранных лекторов и слушателей (1985 г. – Кишинев, 1988 г. – Ереван, 1990 г. – Алма-Ата).

Под руководством Ю.И. Скурлатова защищены 8 кандидатских и 5 докторских диссертаций. Он – автор около 200 публикаций в отечественных и зарубежных изданиях, автор монографии «Каталитические реакции и охрана окружающей среды» (Кишинев, «Штиинца», 1983), учебного пособия для студентов химических специальностей «Введение в экологическую химию» (Москва, «Высшая школа», 1994) и ряда других книг по экохимической тематике.

Ю.И. Скурлатов подробно и глубоко исследовал, как проблемы загрязнения объектов окружающей среды под влиянием химических производств, так и пути экологизации технологических процессов, а также пути миграции и трансформации загрязняющих веществ в окружающей среде, методы контроля территорий, подверженных радиационному и/или химическому загрязнению.

Ю.И. Скурлатовым был предложен способ детоксикации коммунально-промышленных сточных вод и интенсификации их биологической очистки с применением УФ-излучения и пероксида водорода, созданы водопогружные УФ-установки нового типа, открывающие перспективы замены хлора (озона) в процессах обеззараживания природных, питьевых и сточных вод, предложены способы регулирования молекулярной массы поли-N-виниламидов – водорастворимых полимеров медицинского назначения, способы выращивания осетровых и других пород рыб в условиях возникновения в природных водах редокс-токсичных условий, а также экологически чистые способы стимуляции роста растений и повышения урожайности сельскохозяйственных культур.

Ю.И. Скурлатовым впервые установлена особая роль координационных комплексов частичного переноса заряда в механизмах технологических и природных окислительно-восстановительных процессов с участием ионов металлов переменной валентности, определены условия осуществления двух- и многоэлектронных превращений реагентов, установлена ключевая роль пероксида водорода и гидроксильных свободных радикалов в природной водной среде, выявлена роль техногенных соединений восстановленной серы в нарушении естественного окислительно-восстановительного баланса в окружающей среде.

Более 20 лет Юрий Иванович активно участвовал в работе советско-американского сотрудничества в области охраны окружающей среды, его работе в области фотохимической трансформации пестицидов в 1986 году была присуждена первая премия Агентства по охране окружающей среды США (ЕРА), впервые в истории ЕРА - иностранному ученому. При проведении совместно с американскими коллегами исследований на озере Байкал, им впервые был обнаружен универсальный способ природного самоочищения водной среды за счет кавитационных эффектов, сопровождающихся образованием свободных ОН-радикалов.

Фундаментальные исследования Юрия Ивановича и его сотрудников с успехом внедрялись в различных отраслях промышленности - это и разработка и внедрение экологически чистого способа получения аскорбиновой кислоты, и решение проблемы воспроизводства осетровых на Волге, и разработка действенных рекомендаций по предотвращению радиационных последствий после аварии в Чернобыле по результатам экспедиции по Днепру, где он принимал активное участие сразу после катастрофы, и разработка бесхлорной дезинфекции воды в плавательных бассейнах с применением УФ-облучения и пероксида водорода – везде, где требовался его ясный ум, энциклопедические знания, безошибочная научная интуиция и большой исследовательский опыт.

Ю.И. Скурлатов с самого начала был членом редколлегии учрежденного в 2016 году в ИХФ РАН научного журнала «Химическая безопасность». Он принимал активное участие в издании журнала. Его рецензии отличались глубоким научным пониманием рецензируемого материала, внимательностью, конкретностью и точностью оценок статей.

Юрий Иванович жил насыщенной и разносторонней жизнью. Он положил начало развитию отечественного скалолазания как отдельного вида спорта, вывел его на международную арену. Будучи вице-президентом Федерации скалолазания России, он много сил и энергии отдал для признания скалолазания Олимпийским видом спорта.

Все мы – коллеги, друзья всегда будем помнить Юрия Ивановича не только как крупного ученого, мудрого советчика, но и как скромного, отзывчивого, доброжелательного человека.

Память о нем всегда будет в наших сердцах!