№ 2
декабрь
2017

Российская академия наук

Электронный журнал

ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Chemical Safety Science

http://chemsafety.ru

ISSN
2541-9811

ИХФ РАН

Российская академия наук

Электронный журнал

ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Chemical Safety Science

Том 1 № 2 декабрь 2017

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

Редакционный Совет

Председатель Совета

Б.Ф. Мясоедов — академик РАН, Президиум РАН, Москва

Члены редакционного Совета

К.С. Даниелян — кандидат биологических наук, доктор географических наук, профессор, Республика Армения

В.А. Колесников — доктор технических наук, профессор, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

В.Б. Кондратьев — доктор технических наук, ГосНИИОХТ, Москва

В.Ю. Корчак — доктор экономических наук, профессор, Секция прикладных проблем при Президиуме РАН

В.В. Мустафина — директор Центра «Содействие устойчивому развитию Республики Казахстан», Алматы

В.С. Петросян — доктор химических наук, профессор, эксперт ООН по химической безопасности, МГУ, Москва

О.В. Печенюк — доктор делового администрирования (DBA), НПО «Независимая экологическая экспертиза», Кыргызстан

В.А. Потапкин — кандидат технических наук, директор Департамента Минпромторга России, Москва

О.А. Сперанская — кандидат физико-математических наук, «Эко-Согласие», Москва

П.А. Стороженко — член-корреспондент РАН, доктор химических наук, ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС, Москва

К.К. Стяжкин	доктор биологических наук, ОАО «Корпорация «Росхимзащита», Тамбов
Е.И. Тихомирова	доктор биологических наук, Саратовский государственный технический университет
В.В. Усин	доктор технических наук, профессор, ИХФ РАН, Москва
А.Г. Чистяков	Российский Союз химиков, Москва

Редакционная коллегия

Главный редактор

А.В. Рощин — доктор технических наук, профессор, ИХФ РАН, Москва

Заместитель главного редактора

И.В. Кумпаненко — доктор физико-математических наук, ИХФ РАН, Москва

Члены редакционной коллегии

А.А. Берлин	академик РАН, ИХФ РАН, Москва
А.В. Анисимов	профессор, МГУ, Москва
В.А. Иванченко	кандидат физико-математических наук, Московское отделение РХО им. Д.И. Менделеева, Москва
И.И. Морозов	доктор физико-математических наук, профессор, ИХФ РАН, Москва
Т.В. Савицкая	доктор технических наук, профессор, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва
Е.А. Саратовских	доктор биологических наук, ИПХФ РАН, Черноголовка
Ю.И. Скурлатов	доктор химических наук, профессор, ИХФ РАН, Москва
Ю.А. Трегер	доктор химических наук, НИИЦ «Синтез», Москва
Т.Н. Швецова-Шиловская	доктор технических наук, профессор, ГосНИИОХТ, Москва
Е.В. Штамм	доктор химических наук, ИБХФ РАН, Москва

Редакция

Н.Ю. Ковалева	заведующая редакцией, кандидат химических наук, ИХФ РАН, Москва
Е.Г. Раевская	ответственный редактор, кандидат химических наук, ИХФ РАН, Москва
И.П. Тихонов	координатор, кандидат технических наук, ИХФ РАН, Москва
В.Г. Крашенинников	администратор сайта издания, кандидат химических наук, ИХФ РАН, Москва
И.Д. Эпинатьев	редактор, кандидат технических наук, ИХФ РАН, Москва
М.В. Дюбанов	секретарь редакции, ИХФ РАН, Москва

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

Том 1, номер 2, 2017

СОДЕРЖАНИЕ 3

Вступительная статья

ВЛИЯНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ НА ИЗМЕНЕНИЕ КЛИМАТА
Петросян В.С. 5

Влияние загрязнителей окружающей среды на здоровье человека

CHILDREN'S HEALTH CHALLENGES CAUSED BY ENVIRONMENTAL DEGRADATION AND CLIMATE CHANGE AND MAIN PROPOSED SOLUTION APPROACHES
Danielyan K., Nazaretyan A., Kosyan S., Nersisyan L. 11

Наноразмерные объекты и наноматериалы

ПРОБЛЕМЫ БЕЗОПАСНОСТИ НАНОМАТЕРИАЛОВ: НАНОБЕЗОПАСНОСТЬ, НАНОТОКСИКОЛОГИЯ, НАНОИНФОРМАТИКА. ОБЗОР
Ковалева Н.Ю., Раевская Е.Г., Рощин А.В. 44

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА БАКТЕРИАЛЬНЫЕ ПОПУЛЯЦИИ
Банникова Д.А., Кононенко А.Б., Лобанов А.В. 88

Идентификация опасных веществ

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ТОКСИЧНЫХ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ КИСЛОТ В ВОДНОЙ СРЕДЕ
Карпов Г.В., Виноградова О.А., Васильев Е.С., Бутковская Н.И., Морозов И.И., Петров Ю.И., Сыромятников А.Г. 97

Мониторинг состояния почвы, воздуха, воды

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГАЗОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА В ПРИСУТСТВИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ
Авилова М.М., Петров В.В. 108

Федеральные целевые программы

ТЕХНОЛОГИЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ГРУНТА, ЗАГРЯЗНЕННОГО ХЛОРСОДЕРЖАЩИМИ ТОКСИЧНЫМИ АГРОХИМИКАТАМИ
Елеев Ю.А., Корольков М.В., Симонова Н.Ю., Афанасьев В.В., Суровцев В.В. 117

ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРИ ОБРАЩЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ
Цыб С.А., Скобелев Д.О., Орлов А.Ю., Филаткин П.В., Виноградова Е.Н. 130

КАРТОГРАФИРОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ ДЛЯ ПРИНЯТИЯ РЕШЕНИЙ ПО ЗАЩИТЕ НАСЕЛЕНИЯ ОТ НЕГАТИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ОПАСНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ
Цыб С.А., Скобелев Д.О., Орлов А.Ю., Филаткин П.В., Ляшик А.М. 139

ОПЫТ ОРГАНИЗАЦИИ И ПРОВЕДЕНИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ РЕЗУЛЬТАТОВ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ПРОГРАММЫ
Проничкин С.В., Раевская Е.Г., Тихонов И.П. 147

Источники химической опасности. Опасные химические вещества

КЛАССИФИКАЦИЯ ОПАСНОСТИ ОТХОДОВ В ШЛАМОНАКОПИТЕЛЕ «ЧЕРНАЯ ДЫРА»
Михайлова П.Г., Савицкая Т.В. 158

БЕЗОПАСНАЯ ЛИКВИДАЦИЯ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ НИТРАМИНОВОГО РЯДА
Павловец Г.Я., Мелешко В.Ю.,Эпинатьев И.Д., Рощин А.В. 166

ТОКСИЧЕСКАЯ И ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ СОВРЕМЕННЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЮЩИХСЯ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ
Илларионова Л.В., Аносова Е.Б. 176

Утилизация и биодеградация отходов

ПЛАЗМЕННАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ: ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
Артемов А.В., Переславцев А.В., Вощинин С.А., Кулыгин В.М. 183

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОГО СПОСОБА УТИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ
Торосян Г.О., Исаков А.А. 198

ВКЛЮЧЕНИЕ БЕЛОГО ФОСФОРА В ПРИРОДНЫЙ КРУГОВОРОТ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Кулик Н.В., Сапармырадов К.А., Хаяров Х.Р., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г. 205

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКОГО ТОПЛИВА ПУТЕМ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ И МАЗУТА
Исаков А.А., Торосян Г.О. 221

ПОЛУЧЕНИЕ ИОНИТОВ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ОТХОДОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА
Базунова М.В., Мустакимов Р.А., Гимаева Ф.Р. 227

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

Оригинал-макет подготовлен редакцией журнала «Химическая безопасность»

ВСТУПИТЕЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 504.054 DOI: 10.25514/CHS.2017.2.10980

ВЛИЯНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ НА ИЗМЕНЕНИЕ КЛИМАТА

В. С. Петросян

Московский государственный университет, химический факультет, Москва

Поступила в редакцию 20.10.2017 г.

ВВЕДЕНИЕ

Рассматривая проблему влияния загрязнения атмосферы на изменение климата, необходимо сформулировать различия в понятиях ***«климат»*** и ***«погода»***. Общепринято, что ***«погода»*** определяется физическим состоянием атмосферы в заданной точке земного шара в конкретный момент времени. Характеристиками этого состояния являются температура воздуха, давление, скорость ветра, влажность, осадки, солнечное сияние и облачность, а также такие явления, как туман, иней, град и другие погодные переменные (элементы погоды). Что касается ***«климата»***, то он представляет собой обобщение изменений погоды и является набором условий погоды в заданной области пространства в заданный интервал времени.

Для характеристики климата используется статистическое описание показателей изменчивости соответствующих величин и повторяемостей явлений за выбранный период времени. Эти статистики называются ***климатическими переменными***. Таким образом, можно говорить о климате города, страны, материков и океанов, полушарий и Земного шара, а также о климате года, десятилетия или геологической эпохи. Наиболее важными климатическими переменными являются температура воздуха у поверхности земли и атмосферные осадки. Глобальная климатическая система объединяет пять основных компонентов: атмосферу, гидросферу, криосферу, поверхности континентов и биосферу, взаимодействие которых друг с другом существенно влияет на колебания погоды за длительные промежутки времени.

Изменчивость климата во времени зависит от воздействия собственной внутренней динамики и внешних воздействий, например, извержения вулканов, изменения потока солнечного излучения и воздействий, обусловленных хозяйственной деятельностью человека, таких как изменение состава атмосферы и изменений в землепользовании. Результаты наблюдаемых изменений современного климата, оцениваемые по данным инструментальных наблюдений, доступны, к сожалению, не более чем для последних полутора веков. Анализ этих результатов показывает, что территория России существенно более чувствительна к глобальному изменению климата, чем Земной шар в целом. Размах аномалий (то есть разность между максимумом и минимумом) среднегодовых температур в России достигает 3-4°С, в то время как для всего Земного шара он лишь несколько превосходит 1°С.

ПАРНИКОВЫЙ ЭФФЕКТ

Реальность глобального изменения климата подтверждается многими фактами. Так, например, обнаруженный по данным наблюдений рост глобальной температуры у поверхности Земли сопровождается ростом среднего уровня океана и уменьшением площади снежного покрова на суше Северного полушария. Следует отметить, что факт потепления климата не отвергается противниками научного вывода о реальности наблюдаемого потепления, а возражения сводятся к тому, что, поскольку подобные периоды потепления наблюдались и в прошлом, нет оснований предполагать их антропогенное происхождение. При подробном анализе возможных причин роста приповерхностной температуры Земного шара в масштабах столетия было сделано предположение, что наиболее существенное влияние оказывает усиление парникового эффекта в результате роста концентрации углекислого газа за счет сжигания органического топлива (нефть, газ, уголь).

Постоянные наблюдения за изменением климата, в особенности, за содержанием молекул CO_2 в атмосфере, ведутся с 1858 года (Мауна-Лоа, Гавайи, США). Многолетние исследования показали, что некоторые углеродсодержащие и другие газы влияют на формирование теплового баланса атмосферы. Эти газы удерживают тот процент отражаемого от поверхности Земли инфракрасного излучения, который не был задержан водяным паром (наилучшим поглотителем теплового излучения!). Было выяснено, что наибольший вклад (49%) в повышение температуры в системе «Земля-атмосфера» вносит углекислый газ. Меньшее влияние оказывают такие газовые составляющие, как метан (CH_4) - 18%, фреоны ($CFCl_3$, CF_2Cl_2) – 14% и закись азота (N_2O) – 6%. Элементный углерод в виде сажи служит поглотителем УФ-излучения Солнца, которое также удерживают пары воды, что способствует дополнительному повышению температуры в приземном слое атмосферы.

Ж.Б. Фурье представлял атмосферу как «стеклянную оболочку», которая позволяет проникать солнечному свету на поверхность Земли, но не пропускает исходящие потоки. В таком виде были представлены первичные теории о «парниковом эффекте», которые позднее развивались Тиндаллом, Аррениусом и Чемберленом. Двое последних предположили, что увеличение концентрации CO_2 в атмосфере стало причиной четвертичного оледенения и теперь может привести к глобальному повышению температуры. Действительно, увеличение или уменьшение малых газовых составляющих в атмосфере (N_2O, а также O_3, NH_3, SO_2 и другие газы – 13%), которые могут удерживать исходящие потоки тепла, скажется на радиационном равновесии, приведя к его смещению.

Вклад «парниковых газов» в общее повышение температуры зависит от спектральных характеристик того или иного соединения. Помимо этого, вклад одного и того же газа в формирование парникового эффекта зависит от его распределения в толще атмосферы. Так, например, пары воды имеют различную концентрацию как в вертикальном положении (скапливаясь в приземном слое), так и горизонтальном, присутствуя не во всех областях

земного шара, в отличие от углекислого газа, который равномерно перемешан в воздухе в обоих направлениях.

ИК-радиацию поглощают и многие другие газообразные соединения, не считая газов, официально признанных «парниковыми». Однако общая концентрация таких газов не является большой, а время жизни слишком мало и на данный момент времени отсутствует тенденция к их накоплению. Поэтому включение их в список соединений, несущих реальную угрозу изменения климата, пока не рассматривается.

В последнее десятилетие широкое распространение получила точка зрения, что, помимо диоксида углерода, все более возрастающий вклад в глобальный парниковый эффект стал вносить ***метан.*** Было показано, что в 2014 - 2015 годах происходило ежегодное увеличение концентраций метана в воздухе на 10 или более миллиардных долей. Это намного превысило показатели первых годов 21-го века, когда концентрации метана росли лишь на 0,5 миллиардных долей в год. Предполагается, что такой существенный рост выбросов метана связан со значительным увеличением в мире рисовых плантаций и голов домашних животных. А учитывая, что выбросы CO_2 не меняются, то эффект растущих выбросов метана, парниковый коэффициент которого в 28 раз больше, чем у диоксида углерода, ситуация с относительной ролью CO_2 и CH_4 в глобальном парниковом эффекте может измениться и метан перехватит пальму первенства у диоксида углерода.

В пользу таких предположений свидетельствуют и открытия последних лет. В октябре 2011 года российско-американская экспедиция обнаружила в Восточной Арктике залежи твердых метаногидратов (рис. 1), образовавшихся в результате внедрения молекул метана в полости различных кластеров воды (рис. 2).

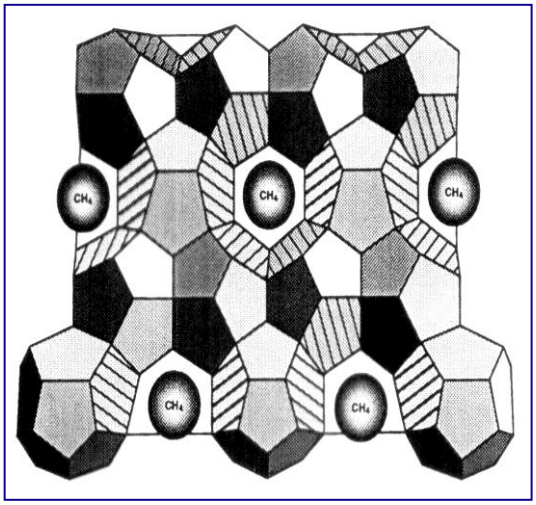


Рис. 1. Метаногидраты

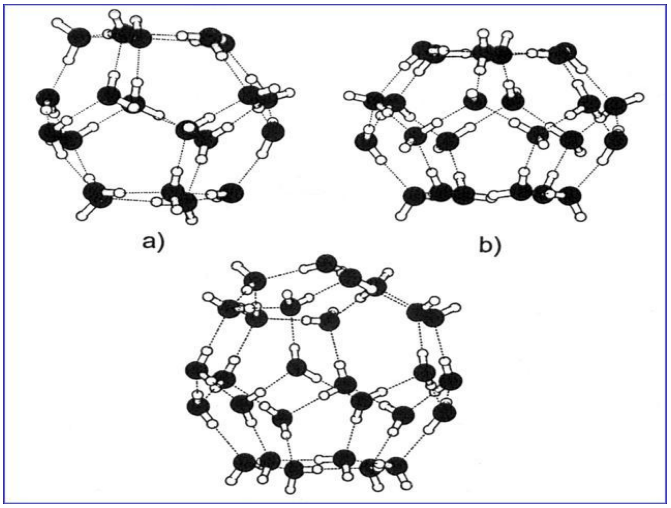


Рис. 2. Кластеры воды

Проведенные для метаногидратов квантовохимические расчеты указывают на два типа возможных структур: пентагональный додекаэдрон (5^{12}) и тетракаидекаэдрон ($5^{12}6^2$). Энергия связывания метана с водой равна –6,9

ккал/моль для (5^{12}) и –7,0 ккал/моль для ($5^{12}6^2$). Среднее расстояние C-O=3,88Å в CH_4•$20H_2O$ и 4,27Å в CH_4•$24H_2O$.

В обнаруженных в Восточной Арктике залежах твердых метаногидратов максимальный фонтан в диаметре – около 1 км. При расконсервации 1-2 процентов этих запасов концентрация атмосферного метана может увеличиться многократно, что может привести к трудно предсказуемым последствиям. Уже сейчас в Арктике повсюду видны признаки глобального потепления. Например, в последнее время резко возросло количество штормовых дней, а температура воды аномально высока для разных времен года. Замедляется и процесс образования льда.

В 1992 году в Нью-Йорке (США) была принята Рамочная конвенция ООН об изменении климата (РКИК), в которой были продекларированы два основных вывода:

1) Уровень поступления парниковых газов в атмосферу необходимо регулировать так, чтобы обеспечить стабильный рост экономики в соответствии с принципами устойчивого развития (Ст. 2);

2) Всем странам следует защищать климатическую систему на благо нынешнего и будущего поколений (Ст. 3).

В 1997 году в Киото (Япония), в дополнение к этой конвенции было принято международное соглашение, известное под названием Киотский протокол. Это соглашение подписали представители развитых стран и стран с переходной экономикой, обязуясь стабилизировать и сократить выбросы парниковых газов, в особенности CO_2. Конвенцию приняли, но на Земле продолжалось потепление климата и уровень воды в Мировом океане продолжал расти. В 2007 году средняя температура на Земле за 100 лет выросла на 0,74°, а в России в 2009 году среднее значение превысило норму 1961 - 1990 годов на 0,55°, а в рекордном 2007 г. – на 2,1°, и в целом линейный тренд изменения температуры – положительный. Последствия выглядят обескураживающими: в 2016 году поступило сообщение о том, что 5 из 11 Соломоновых островов ушли под воду, и остальные острова в ближайшее время ожидает такая же судьба.

Канадский биолог и фотограф журнала «National Geographic» Пол Никлен опубликовал в 2014 году фотографию мертвого белого медведя, сделанную им в ходе экспедиции на севере Норвегии, на полярном архипелаге Шпицберген (Свальбард). Гибель медведей здесь обусловлена тем, что таяние льда, вызванное глобальным потеплением, не позволяет им добывать себе пищу привычным способом – охотиться на тюленей. В 2012 году арктические льды в этом районе истончились до рекордного уровня.

Доктор Йан Стерлинг, представитель международной организации по защите полярных медведей, в сотрудничестве с Канадской службой охраны диких животных и университетом Альберты, занимается изучением этих крупных млекопитающих уже более сорока лет. Исследователь отмечает, что погибшие от голода медведи на острове Свальбард были обнаружены в отдалении от их привычного ареала обитания. Этот факт был обусловлен отсутствием достаточного уровня промерзания фьорда, что спровоцировало

медведей осуществлять поиск пищи на других территориях. В конце концов, медведи, не сумевшие найти еду, просто умирали от истощения.

Аэрокосмическое исследование НАСА в мае 2014 г. показало, что остановить сильное таяние ледников в Антарктиде невозможно (Рис. 3).

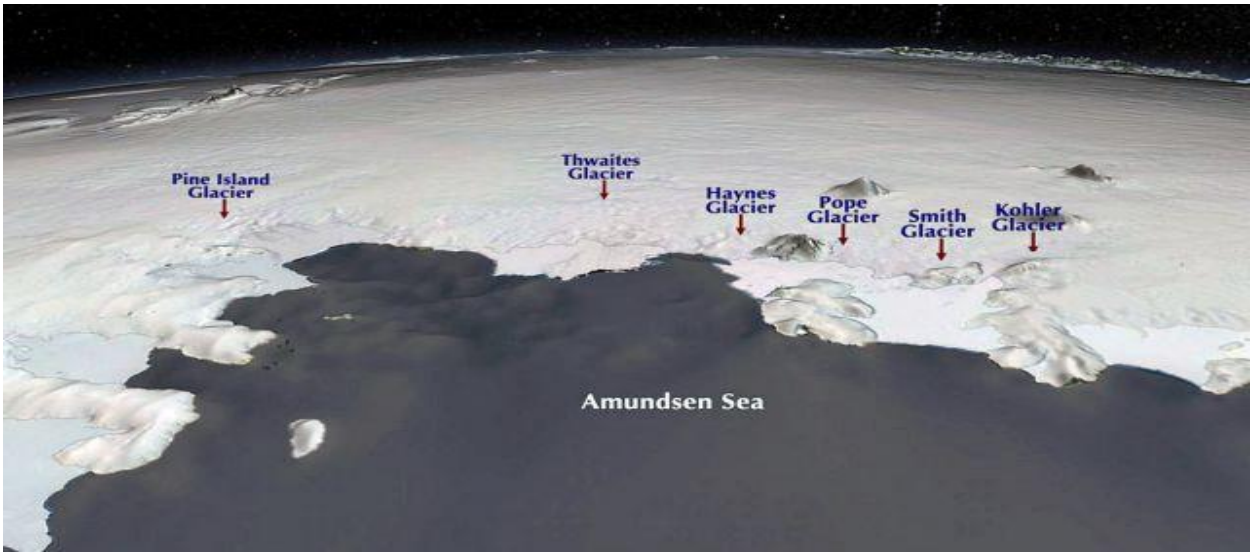


Рис. 3. Таяние ледников в Антарктиде в районе моря Амундсена.

Только таяние ледников моря Амундсена приведет к поднятию воды в Мировом океане на 4 фута. Когда вода поднимется на 12 футов, то под водой окажутся 20% Лос-Анджелеса, 25% Нью-Йорка и 75% Майами. Еще большим является вклад термального расширения, в результате чего с 1993 по 2010 гг. ежегодно уровень воды увеличивался в среднем на 1,1 мм.

В последних научных трудах сообщается, что изменения климата происходят именно из-за выбросов парниковых газов. В итоге жара накатывает волнами: в 2010 году это испытала Россия, в 2012 году – США, а в 2014 году – Европа. Прогнозируется, что во второй половине XXI века площадь суши, подверженной аномально высоким температурам, будет возрастать примерно на 1% в год, а к концу столетия от жары будет страдать 85% суши на Земле.

Уже в 2012 году в руководстве РФ было заявлено, что первые шаги по противодействию климатическим изменениям, сделанные в начале 90-х годов, явились успешным опытом, но теперь они требуют оценки и переосмысления. Два сформулированных направления: смягчение последствий и адаптация, и два механизма для продвижения по этим направлениям – финансирование и передача технологий, можно обоснованно считать весьма перспективными, так как каждое из них связано с концепцией устойчивого развития. Смягчение последствий – сокращение антропогенных выбросов и сохранение климата на благо будущих поколений. Адаптация - приспособление к изменениям климата, которое позволяет уменьшить вред или использовать его благоприятные возможности.

Всеобщая обеспокоенность в мире проблемами, связанными с изменением климата, привела к массовым демонстрациям во многих странах,

особенно, после того, как ООН объявила о проведении новой климатической конференции в Париже, целью которой было подписание международного соглашения по поддержанию увеличения средней температуры планеты на уровне 2°С, применимого ко всем странам.

Каковы должны быть сокращения эмиссии, в частности, CO_2 для достижения поставленной цели? В специальном исследовании было показано, что для достижения этой цели (2°С) среднемировые темпы сокращения эмиссии CO_2 должны составлять примерно 5,5% в год, достигая для развитых стран величин 10-15% в год. Это ставит под вопрос возможность экономического роста в этих странах. А если еще иметь в виду то, что мы сказали об инвертировании роли диоксида углерода и метана, то задача представляется и вовсе трудно разрешимой, если не поменять кардинально в мире энергетическую политику, с преимущественной ориентацией на возобновляемые источники электроэнергии.

ВОЗМОЖНОЕ РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ

Чем больше в тропосферу будет поступать, в частности, продуктов горения, тем больше будет образовываться CO_2 и других парниковых газов, а значит и действие «парникового эффекта» будет расти. Однозначного метода предотвращения этого эффекта нет и быть не может, т.к. CO_2 выбрасывается в атмосферу слишком большим количеством источников, а его образование в атмосфере происходит в процессе разложения большого количества органических соединений. Однако есть возможность снизить его количество, подходя к использованию природных ресурсов более рациональным образом. Так, например, сокращение использования ископаемого топлива, особенно угля и нефти, позволит снизить количества выбрасываемых в атмосферу соединений, окисляющихся до CO_2. Использование специальных фильтров и катализаторов, позволяющих удалить углекислый газ, прежде чем произойдет его выброс, также поспособствуют снижению концентрации CO_2.

Использование альтернативных источников энергии, повышение КПД ТЭС за счет скрытых экологических резервуаров, а также прекращение уничтожения лесов и компенсаторное озеленение пострадавших от пожаров и человеческого воздействия территорий будут способствовать восстановлению теплового баланса Земли и предотвратят не только изменение климата, но и глобальное загрязнение.

Член Редакционного Совета,
заслуженный профессор, доктор химических наук, эксперт ООН по химической безопасности

В.С. Петросян

Влияние загрязнителей окружающей среды на здоровье человека

UDC 504.75 DOI: 10.25514/CHS.2017.2.10981

CHILDREN'S HEALTH CHALLENGES CAUSED BY ENVIRONMENTAL DEGRADATION AND CLIMATE CHANGE AND MAIN PROPOSED SOLUTION APPROACHES[1]

K. Danielyan**, A. Nazaretyan, S. Kosyan, and L. Nersisyan
Association "For Sustainable Human Development"
Chair on Ecology and Sustainable Development of Armenian State Pedagogical University,
Yerevan, Republic of Armenia, *e-mail: karined@web.am

Received August 16, 2017

The article summarizes and analyzes both official and independent current experimental data on the state of the environment in the Republic of Armenia in order to identify the most disadvantaged areas and the possible impact of degraded ecosystems on the health of the population, especially children. The obtained results show that the most risk-relevant zones are mining areas contaminated with heavy metals, which exert rather negative impact on human health, in particular, children's health. Some recommendations for improving the situation are presented.

Keywords: environment in Republic of Armenia, climate change, children health, disasters, mining, heavy metals in soil, water, food.

INTRODUCTION

Currently, numerous and comprehensive extensive studies resulted in the following conclusion made by the International Scientific Society in conjunction with the World Health Organization: the health of the population generally depends on the following factors:

1. *Ecology* (up to 20%);
2. *Socio-economic factors* (up to 50%);
3. *Genetics* (up to 20%);
4. *State of healthcare services* (up to 10%) [1-3].

Meanwhile, it is also obvious that these relationships are typical for "standard" situations, hence, if any of the factors is severely deteriorated, the impact/weight of this factor significantly increases. Accordingly, it is quite natural that, if the contribution of relevant environmental factors is estimated to be 20% in industrially advanced countries, the impact of those factors on population health is estimated to reach 42% in developing countries. [1-3]. By the same logic, it is evident that in some cases the lack/deficiency of healthcare services, poverty, hereditary traits, frequent natural and technological disasters, etc. may become crucial.

[1]The article is prepared within the framework of the project of the United Nations Children's Fund "Addressing the challenges of children faced by climate change and environmental degradation; main proposed solutions". The ideas and approaches expressed in the article belong to the authors and do not necessarily reflect the views of the United Nations Children's Fund.

Consequently, in recent decades, a special importance has been given to the characterization of the impact of climate change, increasing disaster risks, environmental pollution, degradation of ecosystems, etc. on human health. Measures have been taken aimed to studying, preventing and reducing the consequences of the above phenomena. Special attention is paid to adaptation to these factors, to this end, research studies are being conducted on children, as highly important and at the same time the most vulnerable group of population.

It is difficult to overestimate the importance of such research for the Republic of Armenia (RA), as a mountainous country with a complex relief, characterized by its numerous and comprehensive ecological issues associated with current extreme climatic phenomena and with the increase of various disaster risks (Fig. 1).

Fig. 1. Republic of Armenia map: Yerevan city and 11 Marzes (The term "marz" means region) [4].

1. ANALYSIS OF MANIFESTATIONS OF CLIMATE CHANGE AND DISASTER RISK IN RA

The results of numerous studies show that considerable increase in air temperature level has been observed in Armenia during last 80 years. Moreover, according to the Third National Communication [5] on Climate Change of RA, in 1935-1996, the average annual temperature increased by 0,4°C, in 1935-2007 – by 0,85°C, and in 1935-2012 - by already 1,03°C.

Likewise, a significant increase was observed in the last decades, in RA, as well as in the whole world, regarding the number of dangerous meteorological phenomena (DMPH), economy damage, as well as the number of victims. The DMPHs (hail, frost, strong wind, heavy precipitations, floods, drought, heat waves) may foster the occurrence/magnification of the following disasters: landslides (Fig. 2), avalanches, mudflows (Fig. 3), forest fires, rock falls, spread of infectious diseases, etc. in RA [5-9].

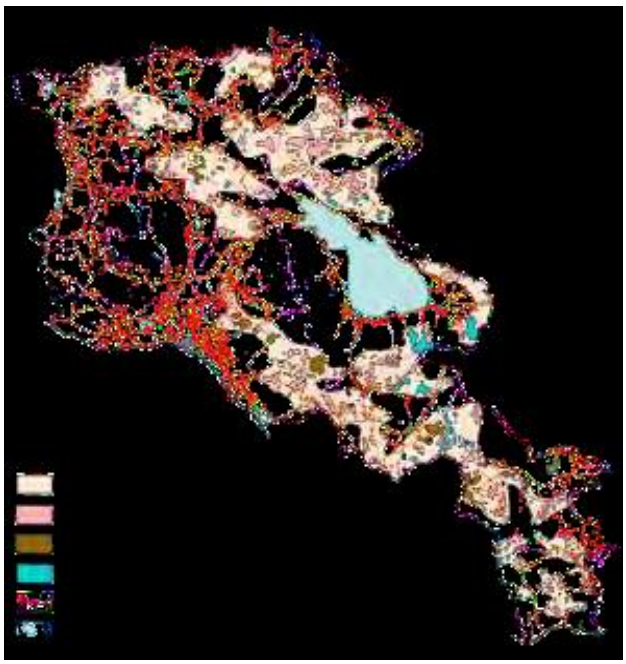


Fig. 2. Spatial location of Armenian settlements and infrastructures with regard to landslide hazard zone [5].

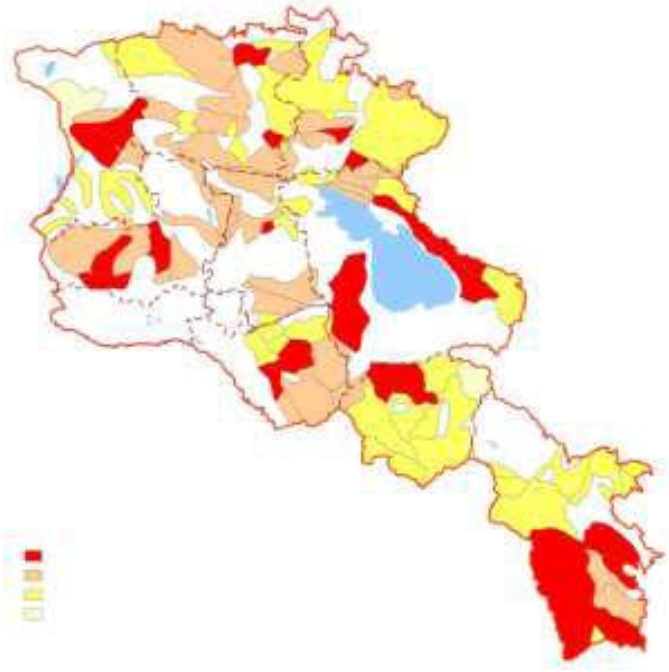


Fig. 3. Mudflow zones of Armenia according to recurrence of the phenomenon [5].

According to the results of the climate change vulnerability index, the vulnerability of the territory of the Republic of Armenia is rather high (the comparison has been made taking into account the region of Eastern Europe, Caucasus, Central Asia (Fig. 4).

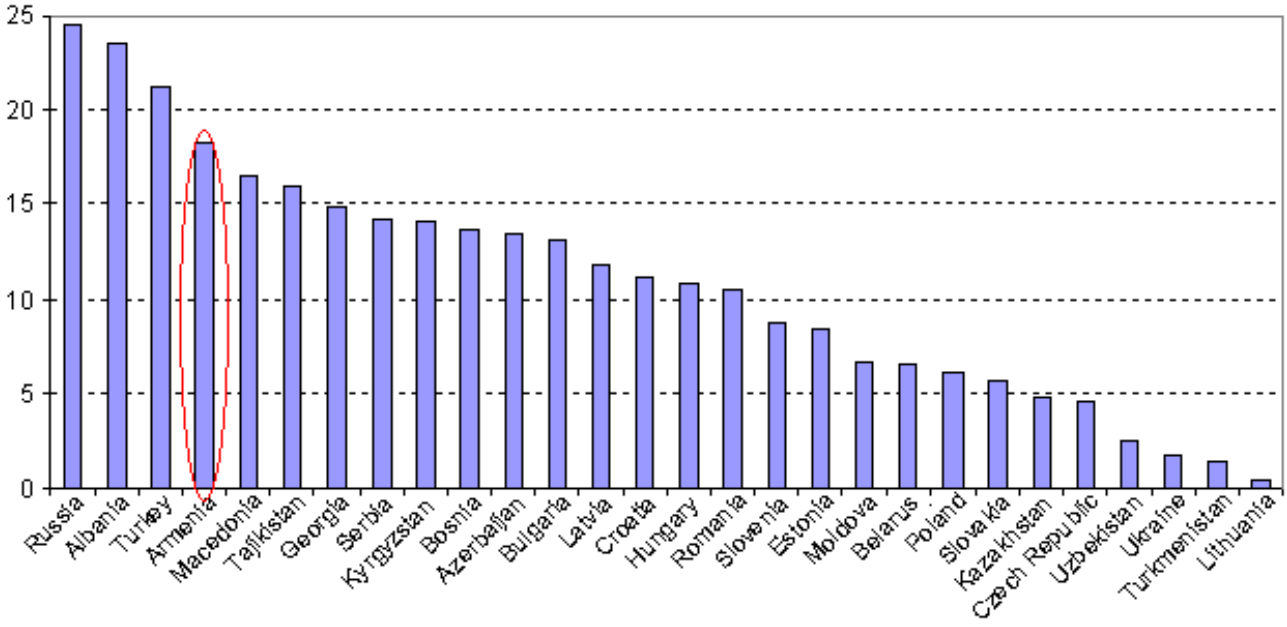


Fig. 4. Climate change vulnerability index ECA for in the region of Eastern Europe, Caucasus, Central Asia [10].

According to generalized estimates, approximately 110 types of hazards from the world-known natural hazards list, are specific for Armenia (the most important ones referring to the RA natural disasters are presented in Table 1). It is explained by the fact that Armenia is a country with complex relief, steep mountain ranges, valleys and extremely fragmented territory. Natural disasters cause greatest damage to agriculture, moreover, 46% of the total land area of the country accounts for agricultural fund. During the last two decades, the droughts had reduced the production of grain by 35%, potato – 35%, vegetable crop – 16%. In 1998-2010, the total loss of agricultural gross domestic product accounted to 2,8 billion, and annual losses reached 250 million USD at an average [5, 9-18].

As far as natural disasters are concerned, more risky Marzes (Regions) are Aragatsotn, Lori, Gegharkunik, Syunik, and concerning technological disasters, more risky zones are Yerevan, Lori, Kotayk, and Syunik. Additionally, it is worth mentioning that according to the Third National Communication on RA Climate Change [5], high vulnerability for natural DMPHs is characteristic also to Armavir and Kotayk Marzes.

Table 1. Number of natural disasters registered in RA by types, 2009-2015 [4]

	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Strong wind, storm, hurricane, tornado, dust storm	55	45	29	38	48	114	95
Thunderstorm, lightening	2	3	4	9	4	3	9
Hail	58	32	53	41	33	44	24
Heavy rain	30	19	17	15	7	12	6
Landslide	9	19	12	6	6	7	3
Mudflow	19	13	10	4	2	-	-
Heavy snowfalls, gale, snowstorm	7	19	41	81	77	64	39
Glaze	-	-	-	-	-	96	76
Avalanche	-	-	-	1	-	-	-
Forest fire	2	21	5	26	4	17	15
Frostbite in vegetative stage	2	-	-	-	3	-	-
Overflowing of rivers and flood	37	29	39	4	8	7	10
Landfall	3	15	8	2	9	11	11
Rockfall	5	11	5	19	32	48	52
Earthquake	170	150	222	179	72	76	82
Groundwater rise	-	7	-	1	-	-	-
Total	**399**	**383**	**445**	**426**	**305**	**499**	**413**

2. ECOLOGICAL SITUATION ANALYSIS OF RA ENVIRONMENT (NATURAL AND ARTIFICIAL ECOSYSTEM DAMAGE HAZARDS)

Water resources

Annual volume of water resources in the Republic of Armenia equals to 8.5 billion m^3 (in per capita terms, it is a rather small value as compared to the most countries of the world), including about 7,1 billion m^3 of water balance, 3 billion m^3 of which are ground waters. Overall 9480 small and medium-sized rivers flow in the territory of the Republic, with the total length of 23000 km, all of which are the streams of the large rivers of South Caucasus - Aras (a river bordering with Turkey) and Kura.

As it follows from monitoring data [4, 19], the waters of the following rivers and one reservoir are characterized by the 5th class of pollution:

- Debed river *(downstream from Vanadzor city),*
- Akhuryan river *(downstream from Gyumri city),*
- Hrazdan river *(downstream from Hrazdan city and in the river mouth),*
- Voghji river *(downstream from Kapan city),*
- Aghstev river *(downstream from Dilijan city),*
- Yerevan Lake.

However, it should be noted that the studies are rather limited and may not describe the situation completely. This gap is filled by a series of target studies. For example, the research studies of almost all the rivers/streams of Syunik Marz [20] showed their contamination by toxic mining residues and heavy metals.

Land resources

The land fund of the Republic accounts for of 2 974 259 ha, of which only 0,15% is a land mostly suitable for agriculture. Almost 47% of land surface is occupied by oblique and steep slopes. The soil cover is extremely diverse with the following zones to be classified as semi-deserts (236 thousand ha), dry steppe (242 thousand ha), steppe (797 thousand ha), forest (712 thousand ha), mountain-meadow (629 thousand ha). The map below presents the most common 7 types of RA soils (Fig. 5) [12, 21, 22].

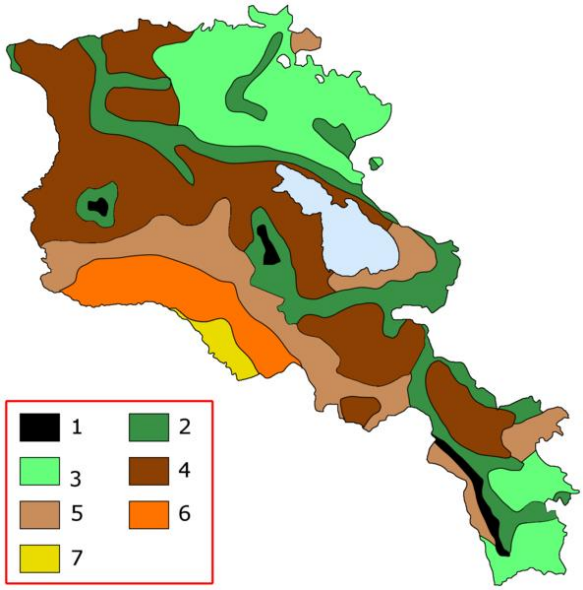


Fig. 5. The most common types of RA soils: high-mountain simple soil (1), mountain-meadow soil (2), mountain-forest soil (3), steppe soil (4), brown soil (5), drab soil (6), grey soil (7) [12, 21].

In total, about 45% of the Armenian soils are exposed to different levels of erosion, the reasons of which are overgrazing, landslides, deforestation, earthquakes and other factors. About 10% of the Ararat plain soils are subjected to secondary salinization. Because of irrational exploitation and climate change observed in recent years, about 86,5% of all the lands in the Republic are subjected to varying degrees of desertification. The lands disturbed in the result of metal and non-metal mineral extraction are located in more than 660 areas. The sources of soil contamination are the following: mining industry, processing industry, chemical industry, construction, transport, agriculture, municipal economy, etc. [12, 21, 22].

Wastes

Annually, an average of 47 mln tons of industrial wastes are being generated in the country, of which only 1,3% is involved in economic turnover, which proves the imperfection of waste management system.

An additional serious problem is the toxic wastes accumulated in a number of polygons. Mainly in a suburb of Yerevan, in a landslide zone is located a waste dump

which stores about 512 tonnes of toxic chemicals of 60 names (mainly obsolete pesticides), and in the suburb of Alaverdi-city, in the hillock near Lalvar river, there is a toxic waste dump containing arsenic compounds. Both dumps are not properly isolated from the environment and are very dangerous. Currently, measures are sought to neutralize those wastes and other accumulated toxic wastes (12 polygons/landfills are currently being investigated).

In average, 2500 thousand cubic meters of solid domestic wastes (SDW) are being generated in RA annually, which are mainly buried in polygons and only 0,3% is involved in economic turnover. Currently, SDW differentiating and reprocessing process is being initiated.

Radioactive wastes of Armenian Atomic Power Plant (with weak and average radioactivity) are buried in the temporary underground storage belonging to APP.

In the territory of the Republic**,** about 570 mines of metal and non-metal ***useful minerals*** have been discovered. Almost all metals used by people are available in the Earth's crust, most part of the revealed mines are polymetallic. Currently, the following metals are being extracted: iron, copper, molybdenum, lead, and zinc, with a small amount of rare and scattered metals. Mining wastes are stored in 21 tailing dumps, which are apparently a serious threat for the environment, and hence, for human health. At present time, measures are being taken to use tailing dumps as technological mines, which may have a significant useful ecological and environmental impact [4, 12, 21-23].

Ecological research studies and their results

A series of detailed research studies on the soil and water pollution with heavy metals has been carried out by various scientific-research institutions of RA.

The urgent necessity of the proper research was based on the following premises. According to the opinion of Center for Ecological-Noosphere Studies of NAS (NAS - National Academia of Sciences), RA, it became a common practice in RA that the mining industrial enterprises had been operating for many years without taking into account the ecological and environmental standards. The work had been performed mainly without the appropriate purification equipment, the free flow of mineral water was allowed to fall into surface waters and irrigation network, with the presence of abandoned, nonoperating tailing dumps and the exploitation of operating tailing dumps without meeting the standards, etc. All these violations surely could not but leave a negative impact on the state and quality of the environment.

In the abovementioned mining cities and in rural communities located in the deteriorated zone, such an alarming situation caused justified complaints within the local population, NGOs (NGO - Non Governmental Organization) and local self-governing bodies. Therefore, upon the request of Municipalities of Kapan and Kajaran cities and with the support of OSCE Office in Yerevan, in 2005-2011 the Center for Ecological-Noosphere Studies of NAS, RA conducted comprehensive studies in Kapan, Kajaran cities and in adjacent rural communities, and pilot studies in Alaverdi city and Akhtala town and adjacent rural communities. These studies were aimed at revealing the ecological and geochemical situation of the mentioned areas, identifying ecological risks, separating and assessing primary risks.

Geoecological principles and geochemical methods constituted the basis of the studies, whereas all the data had the distinct spatial-time correlation. Complex methods were used throughout the work, i.e. geochemical mapping, sampling, transportation and primary processing of water, soil, plants, agricultural products, biological substrates in accordance with the international and local standards.

Years of the studies resulted in conclusion that there were serious ecological risks and risks for the health of the population in the industrial mining area, which were especially connected with the penetration of heavy metals into air-water-soil-agriproduct, coupled with the including first class toxic elements into different levels of food chain [24-29].

In particular, it was found out that:

1. Mixtures of untreated effluents from mine railways, tailing dumps fall into surface water and irrigation network causing contamination of irrigation water by heavy metals. Various contents of Mo, Cu, Pb, As, Zn, Cd, Hg and other elements have been registered in the water of the Voghji river (Syunik marz) and Debed river (Lori marz) including their streams. The contamination with heavy metals was especially problematic in little streams of the mentioned rivers, where the contents of the registered heavy metals exceeded the MPC (maximum permissible concentration) values established for waters in RA.
2. High contents of heavy metals exceeding the MPCs were registered in agricultural farmlands and adjacent plots which had been irrigated with waters contaminated by heavy metals for years. An overriding concern causes the situation with the elements of first class toxicity: Hg, As, Cd, Pb.
3. The analysis of agriproducts of plant origin cultivated in contaminated soils revealed the contents of heavy metals exceeding the MPCs. Besides, it was found that the presence of Hg, an element having bioaccumulation characteristics of the first class toxicity, provided the descending series of Bioaccumulation Factor almost for every agriproduct of plant origin. This fact proves that even slight concentrations of Hg in irrigation water and soil, cause its accumulation in agriproducts. Such pattern was revealed in agriproducts of plant origin examined in the territory of the cities of Kajaran, Kapan (Syunik marz), Alaverdi (Lori marz) cities, as well as in Syunik, Neghots, and Karkop villages (the same marzes). Especially high level of contamination was registered in spicy greens, berries, beans and potatoes.
4. The territories of three nonfunctioning tailing dumps of Kajaran city are involved in agricultural turnover. These territories are used as vegetable crop cultivating plots and pastures. Both mineral elements of economic importance (Mo, Cu) and first class toxic elements (Hg, As, Cd) have also been discovered in the spoil, cultivated agriproducts, fodder grass of the territories of these tailing dumps. In most cases the registered concentrations exceeded the MPCs, in some cases by dozens of times. The heavy metals mentioned above have been found in the milk of cows grazing there.

The above mentioned examination studies have been carried out during 2004-2013 [24-28]. The examinations carried out in 2014-2015 considering vegetables cultivated in the surroundings of Kapan and Kajaran cities revealed not only high concentrations of Mo, Cu, but also noticable amounts of Pb, Ni, Cr substances exceeding the MPCs [29].

In 2013, the Center for Health Services Research and Development (CHSR) of Public Health Department of the American University of Armenia (AUA) together with "Pure Earth" (previously Blacksmith Institute) has conducted a detailed assessment of environmental risk in 11 communities of Lori and Syunik Marzes through making observations and taking soil samples in the selected communities for the purpose of discovering heavy metals. Taking into account the previously made rapid risk assessment data and the number of the population exposed to pollution, the following communities have been selected: Alaverdi, Akhtala, Amanis, Mets Ayrum, Tchotchkan, Agarak, Artsvanik, Kajaran, Kapan, Lernadzor, and Syunik Communities. The quantity of soil samples taken in each community was defined taking into account the number of the population exposed to the impact of potential pollution sources. The communities were divided into 3 groups: 1) Small villages (number of soil samples – 90-116), 2) Medium villages/small towns (number of soil samples – 166-202), and 3) Big cities (number of soil samples – 279-289) [30, 31].

In all 11 communities the soil samples were taken from yards, gardens, playgrounds of schools and kindergartens. In Akhtala town, soil samples were taken also from the Church yard of Akhtala and from soil which covered surface of adjacent Nazik tailing dump. In all the communities, besides test samples, also baseline samples were taken from 10 and 20 cm of soil depth. Table 2 presents the list of the examined communities in the order of the pollution level found there.

Table 2. List of examined communities classified in the order of found level of pollution (in Lori and Syunik marzes) [30]

Big cities Population: 8436-45711	Medium villages/small towns Population: 2138-4800	Small villages Population: 620-1023
Alaverdi	Akhtala	Armanis
Kapan	Tchotchkan	Lernadzor
Kajaran	Agarak	Artsvanik
Mets Ayrum	-	-
Syunik village	-	-

High concentrations of heavy metals have been discovered in almost all of the examined samples. Among the big cities, the most polluted community was found to be Alaverdi city. Among medium villages/small towns, the most polluted soil was in Akhtala town (Fig. 6), and among small villages – in Armanis. The following heavy metals exceeding the permitted levels were discovered in the soil samples of all three the most polluted communities: Pb, As, Cr, Cd. The main sources of pollution could be not only the smelter chimneys, but also slags (the so called "slag" looks like a kind of black sand and is generated in the result of copper melting activity in the city), which can be overspread in residential building yards, areas adjacent to yards, roads, schoolyards and cause a great concern. It's worth methioning that the obtained data are in line with the results of complex examinations of GEO-Alaverdi report published in 2009 and with other AUA CHSR investigation results, which proved the

pollution of land areas of the city with heavy metals and other toxic substances (Cu, Hg, As, Mo, Ni, Cd, Cr, Fe, etc.) [30, 31, 33, 36].

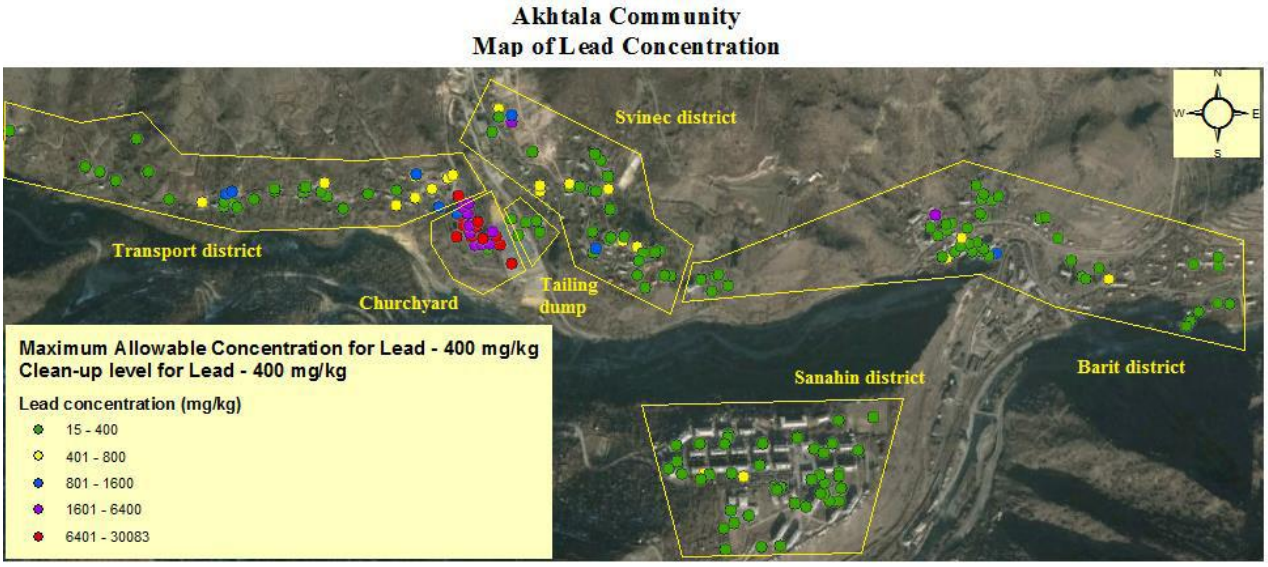


Fig. 6. Pollution in Akhtala town (Lori marz) [33].

In Akhtala town, a serious concern causes the level of pollution of Holy Mother of God Church yard (Fig. 7). Here, the measured quantities of all heavy metals exceeded the permitted concentrations significantly, particularly, the concentration of lead showed up to 75-fold excess of the maximum permissible concentration. This fact supports the possibility of a leakage from Kajaran and Kapan tailing dumps into aqueous and land resources, resulting in accumulation of heavy metals in the cultivated agriproducts and cow milk, which again confirms the above mentioned results of the RA NAS Center of Ecological Noosphere studies. A similar situation is recorded regarding the leakages of Akhtala tailing dump, resulting in both the water and the soil severe contamination of the environment with heavy metals (Pb, Zn, Cd) [36, 55, 57].

The above mentioned results are in accordance with the conclusions of studies conducted in the Armenian National Agrarian University. Wild edible plants were examined in Lori marz, where conentrations of Fe, Zn, Cu, Mn, Ni, Pb heavy metals of technogenic origin exceeding the MPCs were discovered [37].

Fig. 7. Tailing dump in Akhtala community is located in close proximity to the church and not far from the school.

According to expert assessments [38], in Kajaran (Syunik marz), Alaverdi, Akhtala, Shamlugh (Lori marz), as well as in other cities, where thousands of people live, all environmental objects are contaminated with lead, the concentration levels of which in the environment of big industrial cities (Yerevan, Gyumri /Shirak marz/, Vanadzor /Lori marz/, etc.) are manifold above the level of maximum permissible concentration of the appropriate metal, which presents a serious threat to the health of all groups of the population. Notwithstanding the drastic measures taken, the air, water, soil, food of industrial cities continue to be contaminated with lead in the quantities exceeding the permissible levels. The research studies carried out in a number of cities of the Republic, have shown that the content of lead in the atmospheric air of Yerevan city reaches the range of 1,5-45 mkg/m^3, in Alaverdi – 0,9-2,9 mkg/m^3, in Byureghavan – 0,5-1,1 mkg/m^3. Lead can be found also in the dust sittings on the walls of residential and public buildings, windowsills, and on the floor in medical institutions, kindergartens, schools and other objects of Yerevan, Gagarinavan, Hrazdan, Spitak, Gyumri, especially Byureghavan and Alaverdi [38].

The studies conducted in Yerevan State University have shown the high level of contamination with heavy metals in Gegharkunik Marz, in the surroundings of Sotk mine with MPC exceeding of: Cr – by 24 000, Ni – 25,4, Pb – 17,7, Cu – 11,1 and Zn – by 3,7 times [39].

Table 3 summarizes the above mentioned collected official data and expert evidence data. It may be concluded from the table that the most risk-relevant zones are Yerevan, Syunik and Lori, followed by Kotayk, Ararat, Aragatsotn and Gegharkunik. Obviously, the available statistical and expertise data are not comprehensive and complete, particularly, official data are very limited in terms of the number of studied indices, and the expert examinations are limited to selected target areas. Consequently, a number of areas which had not shown the worst negative phenomena indices may be omitted in studies. It is clear that natural phenomena data can't be directly connected to the territorial distribution by marzes, but there is a kind of correlation. For example, the contamination of Lori Marz Alaverdi-Akhtala-Shamlugh section and Debed river with heavy metals appears to influence on the environment of Tavush Marz and the health of its population; the same can be said also about the impact of the contamination of Syunik Marz on the territory of Vayots Dzor. But in Tavush and in Vayots Dzor no relevant research for ecological characterization of the environment has been carried out. It is noteworthy that "Ecological situation is not subjected to administrative boundaries, which complicates the identification of cause-effect relationships" [40].

Therefore, even though the obtained results may be described as somewhat approximate, however, it can be stated that this brief description is quite corresponding to the reality.

Table 3. Assessment of environmental situation in RA Marzes and Yerevan city

Risk factors	Yerevan	Aragatsotn	Ararat	Armavir	Gegharkunik	Lori	Kotayk	Shirak	Syunik	Vayots Dzor	Tavush
Heat waves	**V**	-	**V**	-	-	-	-		**V**	-	-
Natural disasters	**V**	-	-	**V**	V	**V**	**V**	V	**V**	**V**	-
Technological disasters	**V**	-	-	-	-	**V**	**V**	-	**V**	-	-
Desertification risks	V	V	V	V						V	
Biodiversity loss	-	-	-	-	**V**	**V**	-	-	**V**	-	**V**
Air basin pollution (emissions)	V	-	-	-	-	**V**	V	-	-	-	V
Water resources pollution - rivers, irrigation water - fresh water	**V** V	V V	-	-	-	**V** V	**V**	**V**	**V**	-	**V**
Waste generation	**V**	-	-	-	**V**	**V**	-	-	**V**	-	-
Soil pollution by heavy metals	V	-	V	-	V	V	V	V	V	-	-
Soil pollution by pesticides and other toxic substances (PoPs)	V	V	V	-		-				-	-
Abandoned settlements	-	-	V	-	V	-	V	V	V	-	-
Disturbed settlements	-	V	-	V	-	-	-	-	-	-	-
Concentration of tailing dumps	-	-	-	-	-	V	-	-	V	-	-
TOTAL NEGATIVE POINTS	**10**	5	5	3	5	**9**	6	4	**9**	2	3

V – official data, **V-** expertise data

3. IMPACT OF CLIMATE CHANGE AND ECOSYSTEM DEGRADATION ON CHILDREN'S HEALTH

Analysis of official statistical data on child health

We examined in detail all the available statistical data on the morbidity of children in the country. Below the nosological data are presented referred to a limited number of diseases, especially focusing on neoplasms and congenital abnormalities as the most dangerous and intractable diseases, which are also mainly dependent on the presence of carcinogens and mutagens in the environment [41, 42].

It can be seen from these statistic data that there was a significant increase in the children's morbidity referring to cancer and congenital abnormalities during 1990-2014, whereas the total morbidity showed a decrease.

At Marz level, the situation among 0-14 year-old children is as follows:

– Tumor morbidity is higher in Yerevan, Kotayk, Tavush, Lori;
– Morbidity referred to congenital abnormalities was higher in 2012 and 2013 in Yerevan, Armavir, Lori, Syunik (the same situation was observed among 0-17 years old children), and in 2014 – in Yerevan, Armavir, Lori, Kotayk, Syunik.

– According to the data for "cancer as the most common cause of death", tumor rates are higher in Lori, Syunik, Yerevan, Shirak (unfortunately, age distribution data are not available here).

It is also important to note the morbidity in the following nosological class "Diseases of blood and hematopoietic organs: separate disorders by immune mechanisms invasion", which is also generally associated with environmental toxins. Here, the highest rates are in Lori, Aragatsotn and Vayots Dzor Marzes.

Quite similar situation is characteristic for the people who have applied to policlinics with various health complaints throughout 2006-2014, i.e. the most frequent visits were registered in Syunik, Yerevan, Lori, and Shirak. Similar situation is with the hospitalization rates. The highest rates are in Shirak, Lori, Syunik marzes and Yerevan. The highest number of children with disabilities with distribution by marzes is as follows: Lori, Ararat, Syunik, Shirak.

It is also worth mentioning that the described situation is in line with the values for the coefficient of Natural growth by marzes throughout 2000-2014. Thus, in 2014, the minimum numbers were: Lori – 2,67; Syunik – 1,71; Tavush – 1.27 (the average index in RA is 5,08) [41-43]. The above mentioned indices are summarized in Table 4 showing that the most unfavorable characteristics are again observed in Yerevan, and Lori and Syunik marzes.

Table 4. Morbidity data and demographic indices in RA

Characteristics of indices	Yerevan	Aragatsotn	Ararat	Armavir	Gegharkunik	Lori	Kotayk	Shirak	Syunik	Vayots Dzor	Tavush
Morbidity with neoplasms (0-14 years old) in 2013	**V**	-	-	-	-	**V**	**V**	-	-	-	**V**
Morbidity with neoplasms (0-14 years old) in 2015	**V**	-	-	-	-	**V**	**V**	-	-	-	-
Morbidity with congenital abnormalities in 2012-2013 (0-14 years old)	**V**	-	-	**V**	-	**V**	-	-	**V**	-	-
Morbidity with congenital abnormalities in 2014 (0-14 years old)	**V**	-	-	**V**	-	**V**	**V**	-	**V**	-	-
Cancer as the most common cause of death	**V**	-	-	-	-	**V**	-	**V**	**V**		-
Blood and blood forming organs diseases: separate disorders, with the invasion of immune mechanisms, 2013 (0-14 years old)	-	**V**	-	-	-	**V**	-	-	-	**V**	-
Blood and blood forming organs diseases: separate disorders, with the invasion of immune mechanisms, 2015 (0-14 years old)	-	**V**	**V**	**V**	-	**V**	-	-	**V**	**V**	**V**
Number of children with disabilities (per100 thousand)	-	-	**V**	-	-	**V**	-	**V**	**V**	-	-
General coefficient of natural growth	-	-	-	-	-	**V**	-	-	**V**	-	**V**
THE SUM OF NEGATIVE POINTS	**5**	**2**	**2**	**3**	**0**	**9**	**3**	**2**	**6**	**2**	**3**

Figure 8 displays a significant correlation between the sums of negative ecological points and negative health effect coefficients distributed by marzes. Evidently, the results seemed to be somewhat approximate since the calculations were made using summarized values, which, however, was the only possible way at the moment. Nevertheless, it may be stated that the results deserve careful consideration.

The diagram also shows that the response of health indicators to negative ecological indicators is most pronounced in 3 marzes, which suggests the presence of additional environmental stimulus. In the case of Lori marz, combination of 2 factors is obvious, i.e. mining/processing activities in the area and the effects of the former activity of Vanadzor chemical plant: environmental pollution and impact of toxic waste dump.

As for Tavush, we have mentioned in this report that the pollution of the territory of Lori tends to spread in the adjacent territory of Tavush, but it is not fully reflected on the environmental indicators because of the lack of relevant studies. It should also be taken into account that according to [44], the percentage of mining areas in Armavir and Kotayk marzes is the highest in the country, but they are of non-metallic character.

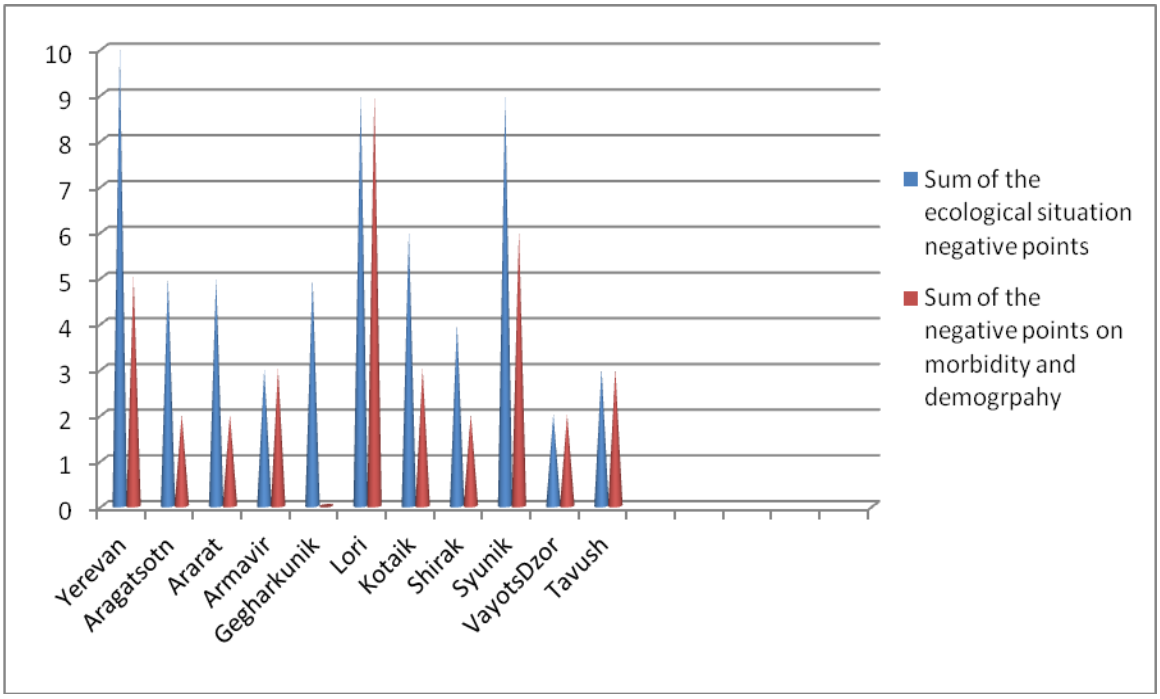


Fig. 8. The correlation of the sums of ecological and healthcare negative points distributed by marzes.

The results reflected in the diagram correspond in a certain way to the data of 2015 provided by the RA National Center of Oncology, which refer to the entire population, with no age restrictions. According to the data for morbidity rate with malignant neoplasms, the worst situation is in Lori, followed by Kotayk, Shirak and Syunik. According to the mortality rate, the worst situation is again in Lori followed by Kotayk and Syunik [45]. The data are summarized on Fig. 9.

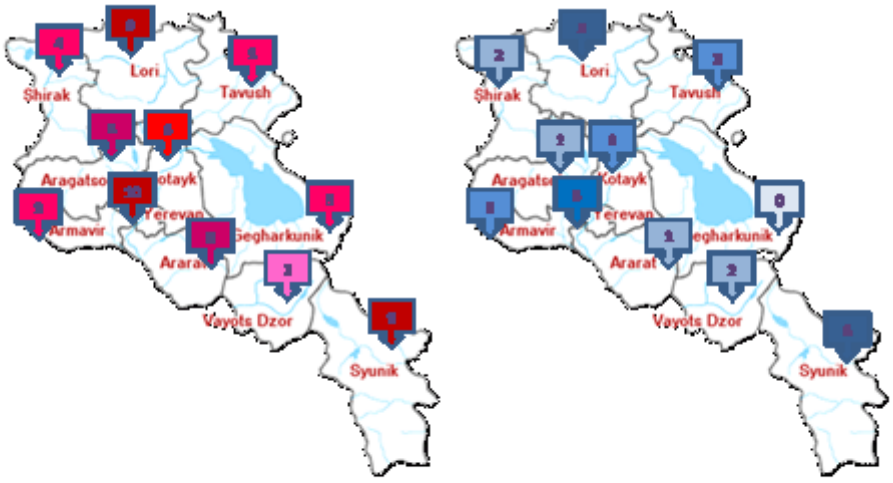


Fig. 9. Impact of the environment on the health of the population/children in RA.

The only region that does not fit the above mentioned correlation dependence is the Gegharkunik marz. This fact can be explained by the specific nature of the region, about 80% of the territory of which is occupied by the Lake Sevan.

We calculated the value of the correlation coefficient using the rank method (without taking into account the Gegharkunik marz). The following result for the correlation coefficient was obtained: r = 0,58, this value falls in the average dependence interval (0,3-0,6), closer to the upper limit. It would not be reasonable to expect a higher value of the correlation coefficient, for, as already emphasized, the processes under consideration can't so clearly correspond to the administrative division of the country's territory. Accordingly, the obtained result can be considered quite satisfactory.

In the publications of the RA Ministry of Health, the morbidity is presented with distribution for Marzes and Yerevan city. In our opinion, such a statistic approach is not complete, because it is not correct to compare the indices of Yerevan with the indices of Marzes. In particular, this type of comparison leads to the conclusion that the worst indices are specific to Yerevan city. We have tried to calculate separately the morbidity on cancer and congenital abnormalities for the large RA cities which seem to be more vulnerable in terms of the environment (data presented upon our request by the National Institute of Health named after Academician S. Avdalbekyan of the RA Ministry of Health have been used). The results are presented in Table 5, it can be seen that the highest rate of cancer morbidity is observed in the Vanadzor city (Lori marz), followed by Kapan (Syunik marz) and Yerevan. The highest rates of congenital abnormalities are characteristic to Kapan (Syunik marz), Alaverdi (Lori marz), and Yerevan cities [41-43].

Table 5. Indices of morbidity in a number of RA cities, data for 2013

Morbidity (0-14 years old) 2013	Yerevan	Alaverdi	Vanadzor	Gyumri	Kapan
Morbidity with malignant neoplasms	**31,9**	0	**61,3**	25,6	**38,5**
(RA average index: 32,0)	-	-	(Lori: 31,1)	(Shirak: 25,3)	(Syunik: 23,0)
Morbidity with congenital abnormalities	**1262,7**	**1332,9**	783,4	388,1	**2028,8**
(RA average index: 816,5)	-	(Lori:835,2)	(Lori: 835,2)	(Shirak:379,7)	(Syunik:749,0)

Impact of climate change on the health of the population/children

According to the data presented by the RA Ministry of Health [42], the climate change can be accompanied with the increase of the prevalence of eating disorders in the regions, where people are more dependent on the efficiency of agriculture, so that the foodborne disease characteristics will change. The burden of waterborne diseases will increase, especially in areas where water quality, sanitation, and personal hygiene levels are already of low quality level.

In summer, the number of accidents, injuries and poisoning of the population generally increases. Eventually, sustainable, long-lasting hot weather contributes to the increase of the rates of morbidity and mortality from cardiovascular diseases. The most vulnerable to hot weather are people of risk groups: young children, elderly people, outdoor workers. Shortage of safe water may lead to the increase in the number of intestinal infectious diseases, including outbreaks of waterborne diseases; and also may lead to drought and food provision issues. There were especially numerous foodborne outbreaks, largely due to an unprecedented prolonged hot weather in 2015. During 2015 year, 16 outbreaks of intestinal infectious diseases were registered in the Republic of Armenia, both food and waterborne (in 2014, only 3 outbreaks of intestinal infectious diseases were recorded in RA, only one of which had foodborne origin) [42].

From the above mentioned analysis we can conclude the following:

- Climate change may mostly affect the agriculture, to this end, the most vulnerable RA territories are Ararat Valley and other agricultural areas. The situation is exacerbated by desertification process, which has already been developing in Aragatsotn, Armavir, Ararat, Vayots Dzor marzes. The other problem is water level decline as a result of overuse of Ararat Artesian Basin. Thus, food safety issue becomes a matter of concern.
- Along with the climate change, nutritional disorders will increase in the territories where people mainly depend on the efficiency of agriculture, which can lead to changing foodborne disease characteristics. The burden of waterborne diseases will increase, especially in the regions where water quality,

sanitation, and personal hygiene levels are already of low quality. Lack of safe water may lead to the growth of intestinal infectious diseases, including outbreaks of waterborne diseases. The year of 2015 was characterized by outbreaks of particularly foodborne diseases, which was largely due to unprecedented prolonged hot weather.

- Heat waves occurred most frequently in Yerevan, Meghri, Ararat cities. A significantly negative impact on the health of the population was revealed in Yerevan. Children, as a more vulnerable group, are a subject of special examination and protection.
- Taking in consideration international experience, we examined the rates of morbidity in regard to cholera, malaria, plague, tularaemia, Crimean-Congo haemorrhagic fever, tick encephalitis and meningoencephalitis, and Siberian anthrax. The results have shown that only cases of Siberian anthrax and leishmaniosis occurred in Armenia, the remained possible risks were not implemented, but the problem should be kept in the focus of attention.
- Considering the impact of degraded ecosystems on the health of the population, especially children, the most risk-relevant areas are Yerevan, Lori and Syunik. In addition, the ecological issues in Yerevan are multivariable, whereas the top-priority issue in Lori and Syunk Marzes is the heavy metal pollution of soil, water, food-chain caused by mining industry.

Although, the last statement has given rise to considerable controversies from some specialists of Ministry of Health.

Below we have tried to present the differences in approaches and views.

It should be emphasized that each marz has its unique characteristic features to be considered risky; in particular, the following marzes should be noted:

- Shirak Marz is of special interest since there it is characterized by the high level of poverty.
- Aragatsotn and Ararat, as can be seen from the studies of "Armenian Women For Health And Healthy Environment" NGO, caused concern in terms of pollution by toxic chemicals (mainly pesticides).
- In Gegharkunik and Ararat, quite negative factors can cause gold mining/manufacturing processes.
- However, the presence of protected nature areas in some marzes can have a positive effect both on the ecosystems in the marz and on the health of the population living there [29, 30, 34, 35, 46-49].
- Yerevan seems to face almost all known kinds of hazards (Nubarashen dump with toxic materials, which spreads persistent organic pollutants, city landfills, drainage system imperfection, the mines operating not only in a suburban area but even in the center of the city, which are lavishly "supplying" emissions of dust to the air basin of the city, deforestation, etc.). The situation is getting worse due to the anti-ecological urbanization which took place during the years of independence. In particular, the intensive construction of high-rise buildings in the city centre has played a significantly negative role, most often harmful to green areas, which became an obstacle for self-purification of air basin, construction/closure of Getar mudflow channel and removal of the respective

catchment protective structures. In the context of the discussed topic, special attention should be given to the construction of high-rise buildings in the immediate vicinity of a number of schools to the detriment of green areas and sports-ground areas, which can also enhance the seismic hazard in these schools. Additionally, the concentration of such construction materials may contribute to higher radioactive background [75-82].

As we have already noted, the research studies conducted only at Marz level, and particularly comparing data for Yerevan city with marzes data is not unsufficient and incorrect. This is evidenced particularly from the data of Table 5.

In our opinion, along with the statistics carried out at Marz level, the research aimed at determining main environmental indices for at least big cities of the country would greatly assist in receiving a more complete and comprehensive picture in that important endeavour.

As it was already mentioned above, the studies carried out by RA NAS Center of Ecological Noosphere Studies have shown that emissions from Zangezur Copper Molybdenum Combine resulted in significant pollution of the atmospheric air of neighbouring settlements with solid particles (dust), carbon, nitrogen and sulfur oxides. The waters of the affected area are found to contain metals belonging to different classes of danger: arsenic and mercury (I class), copper, molybdenum, zinc, manganese and nickel (II class), sometimes substantialy exceeding the MPCs. These data are confirmed also by the the results of the investigations carried out by Armenian State Economic University (ASEU) [44]. Significant concentrations of molybdenum, copper, lead, nickel, arsenic, mercury, zinc and cobalt can be found iIn the soils, sand and dust of the Zangezur Combine and of the neighbouring settlements, including playground areas. Soil contamination with heavy metals leads to contamination of food of plant and animal origin produced in the region: relatively high contents of mercury and arsenic were discovered in the samples of cultivated plants and dairy products. According to the researchers, environmental pollution with heavy metals is fraught with the risk of serious diseases among the population. Apart from breathing dust by people and metal penetration into water, these metals are characterized by ability of transfer via food chains and accumulating in human organism (mercury, cadmium and arsenic in concentrations exceeding the MPC values were recorded in the hair of the children living in the two villages adjacent to the Combine: Kajaran city and an adjacent village) [24-29].

The above conclusions were confirmed by a series of expert examinations [30-38]. Namely, according to the examinations carried out by “Kanaker-Zeytun” MC CJSC Hygiene and Professional Diseases Scientific Research Institute” in Yerevan, Byureghavan, Alaverdi and other cities, hazardous lead concentrations were discovered in the blood of children (10-20 mkg/dl and above 20 mkg/dl) [38]. Similar examinations were carried out by the Public Health School of American University in Armenia, which confirmed the mentioned results. For example, the percentage of children living in big cities and having impermissible lead contents in their blood was found to be as follows: in Akhtala - 84,6%, in Alaverdi - 75,4%, and in Yerevan - 57,4% of children examined [33]. The researchers express deep concern about the situation in Alaverdi city, which stands out from the others when compared the

indices of Alaverdi and Artik cities, i.e. studies of women have demonstrated the most unsatisfactory data for their reproductive health [34]. The authors also linked the unfavourable health indices registered in Alaverdi with the environment pollution with heavy metals, especially lead, and also with sulphur dioxide.

In the report titled "Analysis of the socio-economic situation of the Republic of Armenia and Lori Marz" prepared within the framework of the UNDP/UNEP project "Economic valuation of ecosystem services" implemented in Armenia, in 2013, the following statements were made:

"By the volume of specific atmospheric emissions as a result of mining industry Lori marz is the first from all Marzes surpassing even Syunik Marz. It is noteworthy that the index of Lori Marz on per capita ratio is higher than the national average index approximately for 4 times, and for one square km approximately for 2.5 times.

Notwithstanding the reforms, child health and mortality is still a serious issue in Lori Marz. Worrisome is the fact that, the specific weight of the death cases from perinatal diseases and developmental defects in the structure of child mortality is gradually increasing" [50].

According to another study [51], the "high rates of almost all diseases of Syunik Marz are mainly due to the penetration of emissions of the most powerful man-made mining industrial enterprises of the Marz (heavy metals, dust, chemicals, etc.) into the human organism through food chains or through respiratory system".

According to [44], "When talking about mining industry, the limitations and peculiarities of the RA geographical territory should be taken into account. Stressing the importance of this provision, it should be noted that today there are 11 metal mines in Syunik and another 28 are waiting for exploitation. As a result of exploitation of the operating mines there are already 12 big and small tailing dumps in Syunik. For a small country like Armenia the mining with such volumes is impermissible".

It is important to note also the results of joint studies of the specialists of RA National Academy of Science's Institute of Geological Sciences and RA MoH National Institute of Health, which revealed that the territories of Yerevan city and Lori marz are geoecologically unfavourable for health and by 1,5 times exceed the general morbidity indices of the Republic [49].

It is logical that the assessment of dietary risks of the population has led to serious concerns about the health of the population, especially children [29, 52]. In this context, there is also alarming situation with the registered cases of anemia of children, which also requires comprehensive studies [35].

It is worth mentioning that the negative impact of mining industry on the environment and on the health of the population was the main focus of attention in the society and was also examined and admitted by the Commission established in accordance with the Decision № 1147-A dated 09.12.2013 of RA Prime Minister (amendments of the Decision № 899-A dated 05.10.2015 of RA Prime Minister) within the framework of preparing the Report on the Concept on the Strategy of the Realization of the UN "Rio+20" Summit Recommendations in the Republic of

Armenia in the context of the World program "Transforming our World. 2030 Agenda for Sustainable Development" [53].

Noteworthy that the above mentioned strategic program of UNICEF for 2016-2017 emphasizes the need of improving social protection systems for children, women in most risky zones, polluted industrial zones, mining areas, tailing dumps, landfills, landslides, etc. [54].

However, as we have mentioned, according to the data provided by the specialists of the RA Ministry of Health within the framework of this investigation, the viewpoint on the primary negative impact of mining on the health of the population, particularly children, is not enough substantiated.

It is truly noted that "the environmental factors monitoring system is still imperfect, ambient air fixed monitoring points are practically missing in affected communities related with the activity of mining and metallurgical industry" [42].

We admit the view that both the environmental indices and the data on health indices are not complete and can't provide making conclusions, but it is difficult for us to ignore the significant negative impact of mining on the environment, and consequently on the health of the population, particularly children. It is noteworthy that the lack of statistical data, which had also hindered our analysis, was also highlighted in other studies [55].

It should be noted also that it is difficult to imagine that Marz sectors of nearly homogenous population can significantly differ in genotype and other above mentioned factors. Of course, poverty rates differ in different marzes, and this was taken into consideration in the case of Shirak Marz.

We consider it necessary to add the following.

- The negative impact of heavy metals on human health has been proved by long-lasting international practice (Table 6) [56-61].
- Subsequent discussions of the results obtained by the Ministry of Health convinced the Ministry's specialists in the fairness of these conclusions to a certain extent.
- In 2017, the Ministry of Territorial Administration and Development of RA presented a Draft of regional development programs (for marzes) [62]. In this document only Lori region showed a negative indicator with a high mortality, which completely coincides with our conclusions.

Table 6. Negative impact of high (toxic) concentrations of Arsenicum and some heavy metals on human health [56-61]

Element	*Negative impact*
Pb	Saturnizm (lead poisoning). Anemia, kidney, brain and peripheral nervous system lesions, hearing loss, growth retardation, bone tissue destruction, attacks, rheumatism, reduction of reaction of immune system, impairment of the functions of cardiovascular system, gastrointestinal tract, decrease in fertility. Penetrates through the placenta, as well as accumulates in breast milk.
Zn	Anemia. Increases the toxic impact of other heavy metals.
Cu	Intoxication, anemia, hepatitis, organic changes in tissues, bone tissue abrasion.

Ni	Dermatitis, eczemas, respiratory diseases, asthmatic bronchitis, bronchial asthma, asthenoneurotic disturbances, disturbance of protein, DNA and RNA synthesis, disturbance of the functions of cardiovascular system. Ni compounds belong to the first group of carcinogens, mouth cavity, throat, lung, bronchus, kidney, colon and rectum cancer, sarcoma.
Co	Toxic myocarditis.
Fe	Siderosis and pneumosclerosis, in case of systematic breathing of air containing metal dust.
Mn	Neurotoxic effects (fatigue, sleepiness, decreased reaction rate, decreased work capacity, dizziness, depressive, depressed emotional state), dynamic lesion of the central nervous system, pneumonia, disturbance of calcification, processes of internal structure of bones, toxicosis of pregnant women, development of dementia in embryos.
Cr	Dermatitis, eczemas, allergic reactions, upper respiratory tract lesions, asthmatic bronchitis, bronchial asthma, diffuse pneumosclerosis, asthenoneurotic disturbances, disorders of gastric function (gastritis, ulcer disease), liver (hepatitis), pancreatic function disorder. Cr (VI) and Cr (III) compounds – are carcinogenous, lung cancer and bronchial cancer.
As	Arsenosis (arsenic poisoning), blockade of enzymatic systems, accumulation of acid metabolite in tissues (total acidosis), tissue respiration disorder, peripheral neuritis, disturbance of the functions of cardiac system, haemolysis, anemia, thrombosis, bone marrow atrophy, degenerative and necrotic processes in tissues, disturbance of the functions of stomach and liver. Carcinogenous: lung cancer, and skin cancer. Mutagenic and teratogenic effect, without causing gene mutation causes chromosomal anomalies.
V	Local inflammatory processes in the mucous membrane of the eye, skin, upper respiratory tract, in case of acute exposure to toxic doses, accumulation of mucus in the bronchi and alveoli. Asthma, eczemas, anemias, leucopenia, growth retardation, diarrhea.
Sr	Locomotor system pathologies (osteoporosis, etc.).
Hg	Disorder of the functions of endocrine and central nervous systems, decreased vision, damage of respiratory organs, disorder in the course of pregnancy in women.
Mo	Weight loss, kidney and joints lesion, swellings, increase in arterial blood pressure.
Cd	Kidney, lung and bone system lesions, anemia, carcinogenic.

4. ACTIVITIES AND PROPOSALS AIMED AT IMPROVING THE SITUATION

According to the data of the RA Ministry of Emergency Situations Rescue Service and other authors,

- 100% of the territory of the Republic is prone to earthquakes,
- 4,1% – to landslides (approximately 15% of the population lives in landslide risk zones),
- 30% – to mudflows and floodings,
- 0,5% – to collapses and rock falls,
- 12% – to frosts,
- 15% – to droughts,
- 17% – to hails,
- More than 80% of the RA territory is prone to the impact of erosion, salinization or alkalization, excessive humidity, overwatering hazards [17, 63, 64].

A significant part of these phenomena is also closely connected with climatic changes that aggravate disaster risks and consequences. Therefore it is difficult to overestimate the various activities aimed at:

- Climate change prevention/mitigation,

- Adaptation to climate change,
- Reduction of disaster risks and negative consequences.

Climate change prevention/mitigation and adaptation activities carried out in the RA follows from the United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC) and the corresponding protocols and is included also in various sectoral sub-programs.

The Republic of Armenia signed the United Nations Framework Convention on Climate Change in 1992 and ratified it in 1993. In December 2002, the Republic of Armenia has ratified the Kyoto Protocol to UNFCCC. According to a Decree of the Government of the Republic of Armenia No. 974-N adopted on July 13, 2006, on "Implementation of Projects in the Framework of Clean Development Mechanism (CDM) under the Kyoto Protocol", the RA Ministry of Nature Protection was declared as designated national authority for Clean Development Mechanism (CDM) under Kyoto Protocol. The procedure for submission and approval of CDM projects was approved, according to which projects should be in line with the sustainable development strategy and criteria of the country. As of 2014, within the framework of CDM, 6 projects have been approved in Armenia by the International Executive Board.

The Government of Armenia adopted the following decisions for the implementation of the Convention: "On Approval of the Procedures of the Forecasting, Warning and Response on Dangerous Hydrometeorological Phenomena Related to Atmosphere Excessive Pollution, Climate Change and Ozone Layer Condition" (Decree No. 1186-N October 16, 2008), "On Approval of the Action Plan of the Republic of Armenia Obligations Emanated from a Number of RA Environmental Conventions" (Decree No. 1594-N dated 10.11.2011). These decisions also define the measures and responsible parties for the implementation of Armenian obligations under the Convention on Climate change.

On October 2, 2012, the RA Prime Minister adopted Decree No. 955-A on "Approval of the Composition and Functions of the Interagency Coordinating Council for the Implementation of the Requirements and Provisions of the Framework Convention on Climate Change". The Council was established to ensure the implementation of the provisions of the FCCC, in general, the implementation of the measures set forth in the above mentioned Decree No. 1594-N and for the efficient participation of the Republic of Armenia in the developments under the Convention. Currently, the National Action Plan for RA climate change mitigation, with a relevant road map is at the stage of discussion [5]. RA also joined the Paris Agreement on Climate Change [65].

The country has developed and implements "National Strategy on Disaster Risk Reduction of the Republic of Armenia and the Action Plan for the Implementation of the National Strategy on Disaster Risk Reduction" (Decree No. 281-N, 07.03.2012) approved by the RA Government in 2012 [66]. Below are presented the introductory points of this strategic plan, which reflect the fundamental principles of the program fairly accurately.

«1. One of the most important factors for sustainable development of the Republic of Armenia is the establishment and development of efficient system for disaster risk reduction that involves all sectors of the economy and wide layers of the society.

2. The disaster risk reduction system is a framework of processes and functions aimed at strengthening capacities for disaster resilience. It is aimed at prevention or mitigation of hazards, reduction of their negative implications, as well as contribution to the sustainable development of the society.

3. The process of disaster risk reduction cannot be the monopoly of one institution. It requires comprehensive approach, including mobilization of resources of all structures of the country, as well as utilization of political, technical, scientific and participatory components.

4. The disaster risk reduction system is an important factor for the country's development, which involves all sectors of the country and all layers of the society. It implies joint actions of the Government, other state agencies, communities and community based structures, the civil society, scientific institutions, the private sector and the mass media" [66].

It is noteworthy that major activities are taking place at local community level both aimed at climate change prevention/mitigation and adaptation, and disaster risk reduction [63, 66].

The principles and approaches of these projects are in line with positive international experience, particularly with the activity carried out in the appropriate field by the Czech Republic, which is presented as an exemplary experience in the international arena [67, 68] and it is certainly welcome.

However, when adopting correctly internationally recognized positive experience as a guideline, it is also necessary to take into account local climatic and socio-economic conditions. For example, small hydropower plants are considered to be a positive example of renewable carbonless energy for RA and in the last decade, preferential conditions were created for the construction and use of these energy plants. But, in fact, the practice of the construction and use of small hydropower plants has caused serious environmental and social problems in the country. As a result, degradation of a number of rivers and coastal water ecosystems had started, which was exacerbated by climate change. Besides, a shortage of the amount of irrigation water occurred, causing additional damage to agriculture, and therefore to regional/local communities [69-72].

What main obstacles are to be overcome and what measures are to be taken to improve the situation in the country

1. We have already mentioned the imperfection of both ecological and health statistics. In particular, the following is stated in the report submitted by the RA Ministry of Health:

- "To assess the impact of environmental factors on children's health and to identify the risks, it is necessary to have a comprehensive monitoring system for the assessment of the impacts of environmental factors. This issue has been approved at the session of the Government as of August 14, 2008, and by point 33 of protocol decree the "Second national environmental protection action

plan" was approved, which was intended to improve the environmental monitoring, including waste, soil monitoring and to enhance air monitoring system. However, the environmental monitoring system is still imperfect.

- Ambient air fixed monitoring points are practically missing in affected communities related with the activity of mining and metallurgical industry. Samplings from Kapan, Kajaran, Akhtala, Syunik village and other affected communities are made by passive samplers; the research is carried out only by the indices of nitrogen dioxide and sulfur dioxide.
- In order to assess the impact on health, including children, and the risks, it is mandatorily necessary to include the suspended particles: $PM_{2.5}$, PM_{10} in the monitored indices of ambient air. Although safety rules have been established for these indices in the annex approved by the Decision No. 160-N of the RA Government, as of 02.02.06 "On the approval of norms for maximum permissible concentrations (MPC) of air polluting substances in settlements", but their monitoring is not still being implemented.
- The system of risk assessment related to ambient air pollution is imperfect. The degree of air pollution in developed countries is estimated by "Air Pollution Index" or "Air Quality Index", which is calculated based on the levels of main air pollutants (NO_2, SO_2, PM2.5, PM10, CO) and is regularly posted to the relevant site as information necessary to the population. (We note that in 2017 the Ministry of Nature Protection slightly expanded the list of air pollutants to be monitored [19]).
- Monitoring of soil pollution is not carried out in the Republic, that's why it is impossible to distinguish between baseline and technological pollution of the soil. In terms of safety for health, RA standards are established for soil quality. There are no international standards for soil quality and safety. Each country has its own approach on this issue. There is no methodology in line with international approaches for environmental and health risks associated with soil pollution.
- The quality and safety of raw food products are directly related to environmental pollution, which is not regarded as a sector subject to monitoring in RA. Thus, in RA there are no safety rules for irrigation water, in the result of which agricultural lands may be irrigated by waters of any quality and pollution level. As a result, both waters contaminated as a result of in industrial activity, as well as industrial waste water, including tailings effluent waters are being used for irrigation purposes. At the same time cattle-breeding activities are sometimes carried out in the pastures contaminated by mining industry or other types of industry. However, contamination of meat, milk and dairy products with heavy metals, chemicals is not subject to monitoring, and so on" [73].

According to [42]:

- "There is no study that will include a risk assessment of the entire RA territory.
- Regular data updating is not fully operational".

Thus, it is evident that the above issues are of vital importance and must be solved.

2. We suggest to replenish the morbidity data by indices referring to cities and stop to compare the indices of Yerevan city with the indices of marzes.

It is also desirable to study the RA territory in the context of the discussed issues by joint efforts, since the available experimental data refer only to a limited number of settlements and their surroundings and are not enough to form a complete environmental picture of the entire territory of the country.

3. The cooperation between sectors for solving the problems is now poor enough (this drawback was also highlighted in the conclusions of the analysis of RA public healthcare services made by the American University of Armenia [74]). It is necessary to strengthen interagency coordination and cooperation between the RA Ministry of Nature Protection and Ministries of Health, Urban Development, Economy and other ministries, in order to demonstrate a more complex approach while solving problems and considering the environmental components comprehensively. It is particularly important both in sectoral projects and in strategic programs for the development of the country, to take into consideration not only economic priorities, but also the two other components of sustainable development: social and ecological ones.

The above mentioned suggestions mostly refer to mining industry, development of renewing energy, design and implementation of urban development programs.

4. With the support of various international organizations a number of pilot programs/projects have been implemented in the country aimed at climate change mitigation and adaptation, as well as prevention of ecosystem degradation, development of green economy, but, unfortunately, the acquired positive experience is mostly being used in the limited parts of the country. Stating that the fulfilled works are completely in line with the directions of strategic framework of UNICEF [54], we believe that it is necessary to demonstrate a more careful approach to this positive experience and to make efforts to promote it throughout the country.

5. It is necessary to intensify the activities of the Sendai Action Plan for Disaster Risk Reduction [83] for the implementation of its localized version in RA.

6. It is necessary to bring to life many of these officially approved programs, as, unfortunately, there is a negative experience in the country, when conscientiously developed, comprehensive programs remain on paper, or are implemented partially.

7. It is essential to implement targeted monitoring of ecological safety and disaster risk resistance of school and pre-school facilities/homes and their surrounding, especially in climate change conditions (pollution by toxins, radiation background, noise, microclimate, sanitary-hygienic conditions, building density, green and evacuation buffer zones availability, etc.), to develop and implement measures to improve the situation.

It is also expedient to regularly examine children's toys, clothes and other items of use with respect to the content of toxic chemicals and heavy metals.

8. It is necessary to solve the following issues:

As a result of the urbanization carried out in Yerevan during the last twenty years, a number of kindergarten buildings were unfortunately destroyed (replaced by high-rise buildings with other aims of significance), that were exemplary and

specifically designed to be extremely comfortable for children and surrounded by children's playgrounds and green buffer zones. As a result, the following situation was created:

- The number of public kindergartens has been reduced, it is not enough for the city's children, long queues have formed for kindergarten admission.
- Kindergartens were organized in a number of ordinary apartments of residential buildings, so they are not adapted for this function. In addition, as a result of the created situation, the existing kindergartens are often overloaded with superdense admission capacity.
- There is a certain amount of relatively comfortable private, paid kindergartens, but they are accessible for the economically well-situated people, and poor families are not able to use this possibility.

It is necessary to examine the situation at governmental and municipal level and develop the ways of solving the issue.

9. It would be reasonable to focus particularly on the implementation of Education for Sustainable Development in the country. Although the UN "Rio+20" Summit decided that the activities taking place within the framework of "Education for Sustainable Development" Decade should be continued, and UNESCO has developed Global Action Plan and the Road Map [84, 85], in Armenia all the initiatives were carried out by individual educational institutions and non-governmental organizations, and, unfortunately, almost nothing is carried out at state level, neither within a decade nor in recent times. We can confirm, that, quite the contrary, in some universities corresponding specializations and class hours were reduced, etc.

It is necessary to reconsider this inadequate approach and make maximum efforts to train qualified professionals, as well as to create ecological culture within the society, engaging the media (unfortunately, the only environmental TV program "Ecologica" was closed, nowadays only one radio program "Ecosphere" is working). It is also important to activate healthy lifestyle propaganda using the mass media.

It should be noted also that UNICEF strategic plan pays an exclusive attention to environmental education both in schools and universities, as the most important means of multilateral awareness and creating ecological culture, as well as developing scientific grounds for clean technologies [54].

10. There is some discrepancy between the data, approaches and conclusions of the employees of the RA Ministry of Health and independent experts. Therefore, in order to receive a distinct comprehensive picture on the discussed issues, it is reasonable to carry out additional target research studies locally: especially in the above mentioned most risk-related marzes/cities.

11. The issues discussed in this work are of profound importance and require a comprehensive, systemic approach. Such an approach can provide the localization and implementation of sustainable development goals within the framework of the UN "Transforming our World: 2030 Agenda for Sustainable Development" Global Program [86].

The first step in that direction was made within the framework of drafting the Concept on the Strategy of the Realization of the UN "Rio+20" Summit

recommendations in the Republic of Armenia in the context of the World program "Transforming our World. 2030 Agenda for Sustainable Development". It is expedient to expand the achieved results and to start from the implementation of developed and widely discussed recommendations [53].

It should be noted that the 17 goals of the above mentioned sustainable development are closely linked to each other, demonstrate comprehensive, ecosystematic approach and as is emphasized in GEO-6, "These goals are integrated, indivisible and balance the three dimensions of sustainable development. One goal should not be achieved at the expense of another goal, making an integrated approach vital" [87].

Therefore, the comprehensive plan based on them should lead to a higher efficiency in all sectors, as well as in the most overarching challenge of creating favourable conditions for the health of the population, especially children.

Currently, the SDGs implementation process in the Republic of Armenia has been initiated and is actively developing: an interdepartmental commission has been set up under the government, many NGOs and the expert community (including the authors of this article) have been involved in these activities. The group of independent experts analysed all the strategic programs in the country in terms of compliance with SDGs and identified shortcomings (the most significant ones were found mainly in the sphere of ecology), which should be eliminated in the process of implementing programs to achieve these goals [88].

Список литературы:

1. Факторы здоровья человека. Медицина, Валеология. http://www.grandars.ru/college/medicina/faktory-zdorovya.html (дата обращения 15.08.2017).
2. Окружающая среда и здоровье человека: факторы риска. https://ecology-education.ru/index.php?action=full&id=384 (дата обращения 15.08.2017).
3. Protecting Health from Climate Change. World Health Organization. http://www.who.int/globalchange/publications/reports/9789241598880/en/ (дата обращения 15.08.2017).
4. Environment and Natural Resources in the Republic of Armenia. Yerevan: RA Statistical Service, 2014, 2015, 2016. http://www.armstat.am (дата обращения 15.08.2017).
5. Republic of Armenia. Third National Communication on Climate Change. RA Ministry of Nature Protection, UNDP, GEF. 2015. http://www.nature-ic.am/wp-content/uploads/2013/10/1.Armenias-TNC_2015_ENG.pdf (дата обращения 15.08.2017).
6. Climate Risk Management in Armenia. Country report. UNDP, 2013. http://www.nature-ic.am/Content/announcements/7154/Armenia_CRM_TASP_Report_eng-for_web.pdf (дата обращения 15.08.2017).
7. Local Level Risk Management. Practical Manual. Yerevan: UNDP, 2012. http://www.preventionweb.net/files/workspace/30411_attachment3llrmmanual.pdf (дата обращения 15.08.2017).
8. *Khoyetsyan A., Hakobyan K.* // Materials of the First National Conference "Sustainable social development and Armenia". Yerevan: YSU, 1997. P. 65 (in Armenian).

9. Analysis of Technological, Natural and Social-domestic Emergency Cases, Accidents Registered on the Territory of the Republic of Armenia in the First Quarter of 2014. Yerevan: RA Ministry of Emergency Situations Rescue Service, 2014 (in Armenian).
10. Republic of Armenia. Climate Change and Agriculture. Country report. 2012. http://siteresources.worldbank.org/ARMENIAEXTN/Resources/CN_Armenia_FINAL.pdf (дата обращения 15.08.2017).
11. National Climate Vulnerability Assessment, Armenia. Yerevan, 2014. http://redcross.am/public/files/admin_upload/files/Climate%20ENG.pdf (дата обращения 15.08.2017).
12. *Khoyetsyan A.* "Cause-effect relations of desertification and volume spatial assessment principles in the Republic of Armenia". PhD thesis. Yerevan: YSU, 2004 (in Armenian).
13. Millennium Development Goals. National Progress Report. Armenia 2015. Yerevan: UN Armenia, RA Government, 2015. http://un.am/up/library/MDG%20NPR_15_eng.pdf (дата обращения 15.08.2017).
14. Republic of Armenia. "Convention on Biodiversity" Fifth National Report. Yerevan: GEF, Ministry of Nature Protection, World Bank, 2014.
15. Socio-economic Impact of Climate Change in Armenia. Yerevan: Stockholm Environment Institute, UNDP Armenia, 2009. http://www.un.am/up/library/The%20Socio-economic%20Impact%20of%20Climate%20Change%20in%20Armenia_eng.pdf (дата обращения 15.08.2017).
16. Republic of Armenia, DRR National Platform. www.arnap.am (in Armenian) (дата обращения 15.08.2017).
17. *Matevosyan H., Ghazaryan H., Hovhannisyan A. et al.* Manual for Risk Reduction of Natural and Man-made Disasters Hazardous for Agriculture in the Republic of Armenia". Yerevan: Food and Agriculture Organization of the United Nations, ENPARD, 2015. P. 174.
18. *Kotanyan A.O.* Yerevan State Medical University, Chair of Hygiene and Ecology. Hygienic peculiarities of climate change and their impact on the health of the population. Reference submitted within the framework of the present UNICEF project. Yerevan, 2016. (See Footnote 1).
19. Annual Reports of Armecomonitoring. Ministry of Nature Protection. www.armmonitoring.am; www.mnp.am (2000-2016) (дата обращения 15.08.2017).
20. *Sayadyan H., Hovsepyan A.* // Materials of Republican Conference "Contemporary Issues of the Development and Placement of the Republic of Armenia". Yerevan: YSU, 2015. P. 254 (in Armenian).
21. *Даниелян К., Саргсян Л.* К реализации процесса «Post Rio+20» в Республике Армения. EU/GEF, UNDP. Ереван: Ассоциация «За УЧР», 2014.
22. National Atlas of Armenia. Volume A. Yerevan: State Committee of Real Estate Cadastre Adjunct to the Government of the Republic of Armenia, 2007 (in Armenian).
23. Republic of Armenia. RIO+20 National Assessment Report. Yerevan: RA Government, 2012.
24. *Saghatelyan A., Sahakyan L., Belyaeva O.* // Proceedings of 13th Int. Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2013 "Ecology, Economics, Education and Legislation". Albena, Bulgaria: SGEM, 2013. V. 1. P. 489. DOI: 10.5593/sgem 2013.
25. *Saghatelyan A.K., Sahakyan L.V.* et al. Medical Geology in Russia and the NIS, Chapter 9 in Book "Medical Geology – a Regional Synthesis". Springer Science + Business Media B.V., 2010. P. 221.

26. *Сагателян А.К., Саакян Л.В., Микаелян М.Г., Беляева О.А.* // Известия РАН. Сер. Географич. 2010. № 5. С. 94.
27. *Сагателян А.К., Геворкян В.Ш., Аревшатян С.Г., Саакян Л.В.* // Эколого-геохимическая оценка состояния окружающей среды города Каджарана. Колективная монография, Ереван: Изд.-во Центра Эколого-ноосферных исследований НАН РА, 2008. 200 с.
28. *Сагателян А.К.* Особенности распределения тяжелых металлов на территории Армении. Ереван: Изд-во Центра эколого-ноосферных исследований НАН РА, 2004. 156 с.
29. *Pipoyan D.* // XX Workshop of the Developments in the Italian PHD Research on Food Science, Technology and Biotechnology. Perugia, Italy: Universita degli studi della Tuscia - Viterbo, 2016. http://hdl.handle.net/2067/3012.
30. *Akopyan K., Petrosyan V., Grigoryan R., Melkomian D.M.* Through Risk Assessment of 11 Communities in Armenia: Final Report. American University of Armenia School of Public Health, Center for Health Services Research and Development. Yerevan, Armenia, 2014.
31. *Petrosyan V., Orlova A., Dunlap C.E. et al.* // Environmental Research. 2004. No. 94. P. 297.
32. *Nazaryan G*. GEO Alaverdi. Environment and Urban Development. UNEP GRID Arendal, RA Ministry of Nature Protection, OSCE. Yerevan: Asoghik, 2009.
33. *Petrosyan V., Grigoryan R. et al.* Akhtala Pilot Project on Community Empowerment Final Report. /Prepared for Blacksmith Institute for a Pure Earth/. AUA, School of Pulic Health, Center for Health Services and Development, Armenia, 2014.
34. *Sargsyan A.*, Advising team: Petrosyan V., von Braun M., Grigoryan M.. Heavy Metals and Reproductive Health. Reproductive Health Problems among Women of Childbearing Age in Alaverdi (Lori) and Artik (Shirak) Cities: a cross-sectional Survey. AUA, College of Health Sciences. Yerevan, Armenia, 2013.
35. *Demirchyan A.* with contribution from Harutyunyan T. and Petrosyan V. Prevalence and Predictors of Under nutrition & Anemia among Under-five Children in Talin Region of Aragatsotn Marz, Armenia. AUA, World Vision, AUA School of Public Health, Center for Health Services and Development, Yerevan, 2014.
36. *Grigoryan R., Petrosyan V., Melkomian D.M. et al.* // BNC Public Health. 2016. V. 16. P. 945.
37. *Hovsepyan T.* Qualitative and Quantitative Dynamics of Heavy Metal Contents in Wild Vegetable Plants in Different Ecological Conditions. Autoabstract of candidate thesis, National Agrarian University of Armenia. Yerevan, 2015 (in Armenian).
38. Babayan E.A., Hovhannesyan R.D., Saryan L. et al. "Kanaker-Zeytun" MC CJSC SRI of Hygiene and Professional Diseases. Environmental Pollution of Alaverdi Copper Smelter Plant by Harmful Substances and its Medical and Biological Consequences. Armenian medicine N3, 2008. http://www.med-practic.com/arm/21/category.root.html (in Armenian) (дата обращения 15.08.17).
39. *Minasyan G.* Geoecological Value of the Distribution of Elements in the Species of Sevan-Amasia Zone. Autoabstract of candidate thesis. Yerevan: YSU, 2014 (in Armenian).
40. *Айриян А., Гамшян Л., Айрапетян А.* // Материалы первой национальной конференции «Устойчивое человеческое развитие и Армения». Ереван: ЕГУ, 1997. С. 125.
41. RA Ministry of Health, National Institute of Health named after Academician S. Avdalbekyan, Health information analytical centre: "Health and Healthcare" statistical yearbook. Yerevan, 2014.
42. Data submitted by the RA Ministry of Health employees within the framework of the project of UNICEF. Yerevan, September, 2016 (in Armenian).
43. Data of the RA Ministry of Health, National Institute of Health named after Academician S.

Avdalbekyan, Activity of Healthcare System of Armenia. Yerevan, 2014, 2015.
44. *Mardoyan A.* // Materials of Republican Conference "Contemporary Issues of the Development and Placement of the Republic of Armenia". Yerevan: YSU, 2015. P. 263 (in Armenian).
45. Statistical data presented by the National Center of Oncology of the RA Ministry of Health. 2016 (in Armenian).
46. Toxic Hot Spots in Armenia. Monitoring and Sampling Reports. Prague, Yerevan: ARNIKA, AWHHE, 2011. http://www.awhhe.am/downloads/Toxic_Hot_Spots_Armenia.pdf (дата обращения 15.08.17).
47. *Petrlik J.* // Conference "10th Anniversary of the Stockholm Convention". POPs hot spots - evaluation of Arnika's research at 5 sites in Armenia Arnika – Toxics and Waste Programme. "Scaling up Experience in Improvement of Chemical Safety to Contribute to Poverty Reduction in Rural Armenia" project. Tsakhkanadzor, AWHHE, 2011.
48. *Movsesyan R.S., Movsisyan H.I.* Table of Tailing Dumps and Enrichment Tails of RA Metal Mineral Ore Enrichment Plants. Yerevan: YSU, 2014.
49. *Nalbandyan M.A., Andreasyan D.M.* // Medical Journal. 2016. V. 11. No. 1. P. 53 (in Armenian).
50. Report "Analysis of Socio-Economic Situation of the Republic of Armenia and Lori Marz" within the framework of UNDP/UNEP "Economic Assessment of Ecosystem Services". Yerevan, 2013.
51. *Hovsepyan A.* // Armenian Highland" Materials of Republican Conference, devoted to the 100th anniversary of the Armenian Genocide. Yerevan: Armenian State Pedagogical University, 2015. P. 167.
52. *Осипян Л.* // Материалы первой национальной конференции «Устойчивое человеческое развитие и Армения». Ереван: ЕГУ, 1997. С. 128.
53. "Concept for the Implementation Strategy of the Recommendations of UN "Rio+20" Summit in the Republic of Armenia within the Framework of "2030 Agenda for Sustainable Development" Global Program". Yerevan: Government of the Republic of Armenia, EU/GEF, UNDP, "For SHD" Association, 2016 (in Armenian, the concise versions in Russian and in English, the Editor K. Danielyan).
54. UNICEF Strategic Framework on Environmental Sustainability for Children 2016-2017. Division of Data, Research and Policy. Approved by UNICEF Director 3 December 2015. https://www.unicef.org/environment/files/Framework_on_Environmental_Sustainability_final_as_ approved_by_OED_3Dec15.pdf (дата обращения 15.08.17).
55. Environmental Hygiene Indicators: For the WHO European Region. Consultation "Evaluation of the efficiency and choice of indicators of environmental hygiene sector", February 11-13, 2002.
56. Chemical Safety Bulletins. Information Service "Eco-Accord" Centre. Moscow. http://www.ecoaccord.org/. 2014-2016.
57. Тяжелые металлы в окружающей среде городов. Российский гос. пед. университет им. Герцена. http://geoecology.nethouse.ru/page/147831 (дата обращения 15.08.17).
58. Действие ртути на организм человека. http://www.fptl.ru/tehnika_bezopasnosti/rtut_02.html (дата обращения 15.08.17).
59. Молибден в организме: роль, нехватка и избыток, молибден в организме человека. www.inflora.ru/directory/vitamins-and-minerals/molybdenum.html (дата обращения 15.08.17).
60. Кадмий, недостаток и избыток кадмия, роль кадмия в организме человека. am-am.su/497-

kadmiy.html (дата обращения 15.08.17).
61. *Саакян Л.В., Мелконян Г.А., Тепаносян Г.О., Беляева О.В*. // Сборник докладов Международной конференции государств-членов ОДКБ «Проблемы безопасности окружающей среды». Ереван, 2016. С. 183.
62. The RA regional development program. RA Ministry of regional management and development. Yerevan, 2017 (in Armenian).
63. *Sargsyan A., Chilingaryan A. et al.* Local Level Disaster Risk Management. Practical Guide. RA Government, UNDP. Yerevan, 2012 (in Armenian).
64. Natural disaster risk reduction. EU, CENN, Mercy Corps. Tbilisi, 2014. www.mercycorps.ge (дата обращения 15.08.17).
65. Adoption of the Paris Agreement. Framework Convention on Climate Change. Conference of the Parties, Twenty-first session. 12 December 2015. https://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21 (дата обращения 15.08.17).
66. National Strategy of the Republic of Armenia on Disaster Risks Reduction. Approved by the Decree No. 281-N, as of March 7, 2012 of the RA Government (in Armenian).
67. Disasters and Risks. Information and Message. Educational material for Aarhus Centers. ENVSEC, Regional Environmental Center, 2015.
68. Regional Climate Change Impacts Study for South Caucasus Region. UNDP, ENVSEC. Tbilisi, 2011.
69. Sustainable Energy Pathways in the South Caucasus. Opportunities for Development and political Choices. Heinrich Boll Foundation. South Caucasus, 2015. https://ge.boell.org/en/2015/06/19/sustainable-energy-pathways-south-caucasus-opportunities-development-and-political (дата обращения 15.08.17).
70. *Gabrielyan A., Harutyunyan D., Sargsyan M.* Overview of the Framework Convention on Climate Change Nationally Appropriate Mitigation Actions and CDM Standardized Baseline. GEF, RA Ministry of Nature Protection, UNDP. Yerevan, 2014, www.nature-ic.am (дата обращения 15.08.17).
71. Manual. Support to Small HPP-relating Reforms through the Dialog of Public and the RA Nature Protection Ministry for Sustainable Use of River Ecosystems. GEF, Ecolur, SGP, RA Ministry of Nature Protection, UNDP. Yerevan, 2016 (in Armenian).
72. Ways of Long-term Development of Armenia's Energy System (until 2036). RA Ministry of Energy and Natural Resources. Yerevan, 2015 (in Armenian).
73. Data submitted by the RA Ministry of Health employees within the framework of the UNICEF project. Yerevan, October, 2016 (in Armenian).
74. *Armenyan H.K., Byron Crape, Grigoryan R. et al.* Analysis of Public Healthcare Services in the Republic of Armenia. American University of Armenia, Centre for Health Services Research and Development, with the support of World Health Organization Country Office in Armenia. Yerevan, October 2009.
75. *Магакян Н.Р.* // Сборник докладов Международной конференции государств-членов ОДКБ «Проблемы безопасности окружающей среды», Ереван, 2016. С. 114.
76. *Оганесян А.А., Нерсисян Г.С. Хачатрян Л.Р., Григорян М.А.* // Сборник докладов Международной конференции государств-членов ОДКБ «Проблемы безопасности окружающей среды». Ереван, 2016. С. 148.
77. *Нерсисян Г.С., Оганесян А.А.* // Сборник докладов Международной конференции государств-членов ОДКБ «Проблемы безопасности окружающей среды». Ереван, 2016. С. 138.

78. *Даниелян К., Саратикян А., Погосян Ю. и др.* Состояние окружающей среды г. Еревана. Доклад за 2004-2005 гг. UNEPGRID Arendal и Ассоциация «За УЧР»/ Ереван, 2006.
79. *Даниелян К.* Ереван на пути к зоне экологического бедствия. Фонд Туфенкян, Ассоциация «За УЧР». Ереван, 2008.
80. *Даниелян К.* Современная цивилизация перед выбором: Переход к устойчивому развитию или самоуничтожение. Saarbrucken, Germany: Palmarium Academic Publishing, 2014.
81. *Zakaryan N.* Geological and Nature Protection Aspects of the Pollution of Precipitations of Yerevan city. Summary of candidate thesis. Yerevan: YSU, 2012 (in Armenian).
82. *Sayadyan H.Y., Sardaryan A.S.* // Armenian Aarmy Journal. 2014. No.3-4. P. 178.
83. Sendai Framework for Disaster Risk Reduction 2015-2030. www.unisdr.org/we/inform/publications/43291 (дата обращения 15.08.17).
84. UNESCO Roadmap for Implementing the Global Action Programme on Education for Sustainable Development. UNESCO, 2014. http://unesdoc.unesco.org/images/0023/002305/230514R.pdf (дата обращения 15.08.17).
85. Aichi-Nagoya Declaration on Education for Sustainable Development. UNESCO Forum. November 14, 2014 . https://sustainabledevelopment.un.org/content/documents/5859Aichi-Nagoya_Declaration_EN.pdf (дата обращения 15.08.17).
86. Transforming Our World: 2030 Agenda for Sustainable Development. UN GA, 25.09.2015.http://www.unfpa.org/resources/transforming-our-world-2030-agenda-sustainable-development (дата обращения 15.08.17).
87. Global Environment Outlook. GEO-6. Assessment for the Pan-European Region. UNEP, UNECE, Nairobi, Kenya, 2016. https://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/europe/monitoring/18th_Meeting/Official/Agenda_item_6_Key_Messages.pdf (дата обращения 15.08.17).
88. Rapid Integrated Assessment: Armenia. Key observations, findings and provisional recommendations. UN office in Yerevan, RA Government, December, 2016.

ПРОБЛЕМЫ ЗДОРОВЬЯ ДЕТЕЙ, ВЫЗВАННЫЕ УХУДШЕНИЕМ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ИЗМЕНЕНИЕМ КЛИМАТА, И ПРЕДЛАГАЕМЫЕ ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ[1]

К. Даниелян*, А. Назаретян, С. Косян, Л. Нерсисян

Ассоциация по устойчивому человеческому развитию
Кафедра экологии и устойчивого развития Армянского Государственного Педагогического Университета, г. Ереван, Республика Армения, *e-mail: karined@web.am

Поступила в редакцию 16.08.2017 г.

Аннотация – В статье обобщены и проанализированы как официальные, так и независимые экспериментальные данные о состоянии окружающей среды в республике Армения с целью выявления наиболее неблагополучных зон и возможного влияния деградированных экосистем на здоровье населения, в особенности детей. Полученные результаты свидетельствуют, что наиболее рисковыми зонами являются территории горнодобывающей промышленности, загрязненные тяжелыми металлами, показано также их весьма негативное влияние на здоровье людей, в частности, детей. Представлены некоторые рекомендации по улучшению ситуации.

Ключевые слова: Экологическая ситуация в республике Армения, изменение климата; катастрофические бедствия, горнодобывающая промышленность, тяжелые металлы в почве, воде и пище, здоровье детей.

[1]Статья подготовлена в рамках проекта Детского фонда ООН (UNICEF) “Решение проблем детей в результате изменения климата и загрязнения окружающей среды» (“Addressing the challenges of children faced by climate change and environmental degradation; main proposed solutions”). Мнения и взгляды, содержащиеся в статье, принадлежат авторам и могут не совпадать с точкой зрения Детского фонда ООН (UNICEF).

Наноразмерные объекты и наноматериалы

УДК 504.054, 615.9 DOI: 10.25514/CHS.2017.2.10982

ПРОБЛЕМЫ БЕЗОПАСНОСТИ НАНОМАТЕРИАЛОВ: НАНОБЕЗОПАСНОСТЬ, НАНОТОКСИКОЛОГИЯ, НАНОИНФОРМАТИКА

Н. Ю. Ковалева*, Е. Г. Раевская, А. В. Рощин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, *e-mail: nkova@bk.ru

Поступила в редакцию 20.10.2017 г.

В обзорной статье рассмотрены проблемы безопасности наноматериалов (НМ) с точки зрения их воздействия на окружающую среду и здоровье человека. Обсуждаются такие недавно появившиеся области исследований и разработок, как нанобезопасность, нанотоксикология, наноинформатика. Представлена современная ситуация в области безопасности НМ в России и за рубежом. Рассмотрены оценка и управление рисками при обращении с промышленными НМ, оценка и контроль опасности воздействия НМ на окружающую и производственную среду. Приведены классификация и свойства НМ, механизмы их токсического воздействия, методы определения токсичности, цитотоксичность различных видов НМ. Коротко обсуждаются информационные ресурсы по НМ, которые могут быть полезны химикам и другим специалистам, работающим в данной области.

Ключевые слова: наночастицы, наноматериалы, нанотехнологии, нанобезопасность, нанотоксикология, механизмы воздействия наноматериалов, экотоксикологический эффект, методы оценки токсичности, оценка риска, наноинформатика, онтологии и базы данных по наноматериалам.

ВВЕДЕНИЕ

Материалы и частицы с ультрамалыми размерами природного и антропогенного происхождения были известны достаточно давно, однако нанотехнологии как самостоятельная область фундаментальных и прикладных исследований возникли только к концу 20-го века. Тем не менее, они развиваются необычайно стремительными темпами и находят все более широкое применение в различных областях, включая электронику, энергетику, химическую и фармацевтическую промышленность, агротехнику, медицину, производство пищевых и косметических продуктов и многие другие, и оказывают огромное влияние на развитие экономики и жизнь человека [1-4]. Такой прогресс объясняется уникальными свойствами наночастиц (в материаловедении к ним относят частицы, у которых хотя бы один размер находится в диапазоне от 1 до 100 нм) [5], коренным образом отличающимися от свойств тех же материалов макроскопических размеров.

По оценкам экспертов, к 2020 году мировое производство наноматериалов (НМ) достигнет 58000 тонн в год, что, вероятно, приведет к значительным выбросам промышленных наночастиц (НЧ) в окружающую среду [6, 7]. В мире уже сейчас выпускается более 1800 наименований НМ [8]. В связи с этим встает очень важная и актуальная задача оценить потенциальный риск использования НМ для здоровья человека и безопасности окружающей среды. Такая оценка имеет большое значение и в долгосрочной перспективе, поскольку нанотехнологии и НМ появились не так давно и последствия такого воздействия могут пока еще не проявиться.

Целью данного обзора является обобщение, систематизация и анализ современной информации, касающейся безопасности обращения с НМ, подходов к оценке рисков и токсичности НМ, мер снижения риска, механизмов токсикологического воздействия наночастиц на живые организмы, воздействия НМ на окружающую среду и здоровье человека.

АКТУАЛЬНОСТЬ И МАСШТАБ ПРОБЛЕМЫ ОЦЕНКИ БЕЗОПАСНОСТИ НМ

Общая ситуация в мире

Растущие масштабы развития нанотехнологий требуют внимания к проблемам безопасности. Проблемы оценки риска, безопасности производства и воздействия НМ носят глобальный характер. На сегодняшний день более, чем в 60 странах, таких как США, Япония, страны Евросоюза, Россия, Белоруссия и ряд стран Азии и Ближнего Востока, а также в ряде международных (ВОЗ, ФАО, ILSI и др.) и национальных (FDA и EPA в США и др.) организаций, приняты и выполняются комплексные национальные программы развития наноиндустрии. В эти программы входят фундаментальные исследования, разработка и производство нанопродукции, образование, здравоохранение, вопросы обороны и экологии [4].

Первой программой, обратившейся к исследованиям рисков наноматериалов, стала «Национальная нанотехнологическая инициатива» (National Nanotechnology Initiative, NNI), принятая в США в 2000 г. Около 5% ежегодного бюджета NNI, т.е. ~50-60 млн. долл. выделялось на разработку эффективных методов оценки токсичности НМ и их влияния на окружающую среду и здоровье человека. В 2011 г. бюджет NNI составил 1,8 млрд. долл., бюджет на 2018 г. запланирован в размере 1,2 млрд. долл. [9]. Неплохо финансируются европейские научно-исследовательские проекты, нацеленные на разработку проблем, связанных с НМ и нанобезопасностью. На исследовательские проекты программы ЕС «Горизонт 2020» в области нанотехнологий и новых материалов в 2017 г. было выделено 571,25 млн. евро, бюджет на 2018 г. должен составить 533,8 млн. евро [10]. Перечень проектов кластера ЕС по нанобезопасности (Nanosafety Cluster Compendium) в 2017 г. включает 27 научно-исследовательских программ: 17 из программы «Горизонт 2020» и 10 из FP7, рамочной научно-исследовательской программы ЕС [11].

Большая работа по координации международной деятельности осуществляется в рамках Организации экономического сотрудничества и

развития (ОЭСР, англ. Organization for Economic Cooperation and Development (OECD)) [12]. При Химическом комитете ОЭСР создана рабочая группа по промышленным наноматериалам (Working Party of Manufactured Nanomaterials, WPMN). Ее цель - содействие решению вопросов безопасности НМ для здоровья человека и окружающей среды. По итогам первого совещания рабочей группы (Лондон, октябрь 2006 года) была принята межгосударственная программа по выявлению потенциальных рисков НМ. Активные участники программы - США, Япония, Великобритания, Германия, Китай. Рабочая группа координирует восемь проектов, которые находятся на различных стадиях выполнения, например, создание базы данных по результатам научных исследований безопасности и рисков НМ; тестирование на безопасность ряда промышленных НМ; сотрудничество по оценке рисков; роль альтернативных методов исследования нанотоксичности; измерение потенциальных рисков и способы их предотвращения и снижения.

Следует подчеркнуть, что исследования по безопасности НМ существенно отстают от их разработки и коммерциализации. Несмотря на то, что наноматериалы в мире используются уже более 15 лет, ни один вид не был изучен в полном объеме на безопасность ни в одной стране мира. Вместе с тем общепризнанным является подход, согласно которому наночастицы должны рассматриваться как новые потенциально опасные материалы.

Современная ситуация в области нанотехнологий и нанобезопасности в России

В Российской Федерации развитие нанотехнологий осуществляется на национальном уровне. Начало этому было положено после выдвижения в 2007 г. Президентской инициативы «Стратегия развития наноиндустрии» [13]. Нанотехнологии в России были признаны одним из ключевых направлений инновационного развития страны: «индустрия наносистем» входит в список приоритетных направлений развития науки, технологий и техники Российской Федерации. В Перечне критических технологий Российской Федерации 6 из 27 технологий касаются развития наноматериалов, нанотехнологий, наноустройств. Важные многопрофильные исследования и разработки велись в рамках федеральной целевой программы (ФЦП) «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в РФ на 2008-2011 годы». В 2008-2015 гг. действовала «Программа развития наноиндустрии до 2015 года». В настоящее время такие работы ведутся в рамках действующей ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» [14]. Работает Федеральный интернет-портал «Нанотехнологии и наноматериалы» [15].

Значительное внимание в РФ уделяется проблемам безопасности нанотехнологий и НМ. Государственный подход к вопросам безопасности НМ с точки зрения их риска для здоровья человека и состояния среды обитания наиболее полно и обоснованно изложен в основополагающем документе - Постановлении главного государственного санитарного врача РФ от 31 октября 2007 г. № 79. В нем содержится «Концепция токсикологических исследований,

методологии оценки риска, методов идентификации и количественного определения наноматериалов». В концепции определен порядок организации надзора и проведения токсикологических исследований НМ. Отмечается, что НМ могут быть токсичными, тогда как их эквивалент в обычной форме в этой же концентрации безопасен. При этом существовавшая ранее методология оценки риска может быть неприменима или только частично применима для НМ в силу ряда причин, обусловленных их особыми свойствами и недостаточным количеством информации о них. «В связи с этим необходимо, чтобы каждый индивидуальный наноматериал был в полной мере изучен в токсикологическом аспекте с определением допустимой суточной дозы или условно переносимого недельного (месячного) поступления» [8].

В концепции приведена схема путей поступления (рис. 1), распределения и выведения наноматериалов в организме человека. Как видно из рисунка, существует три основных пути поступления НМ в организм человека: ингаляционный, через кожу и перорально, а также на период опубликования концепции предполагалось существование и других путей.

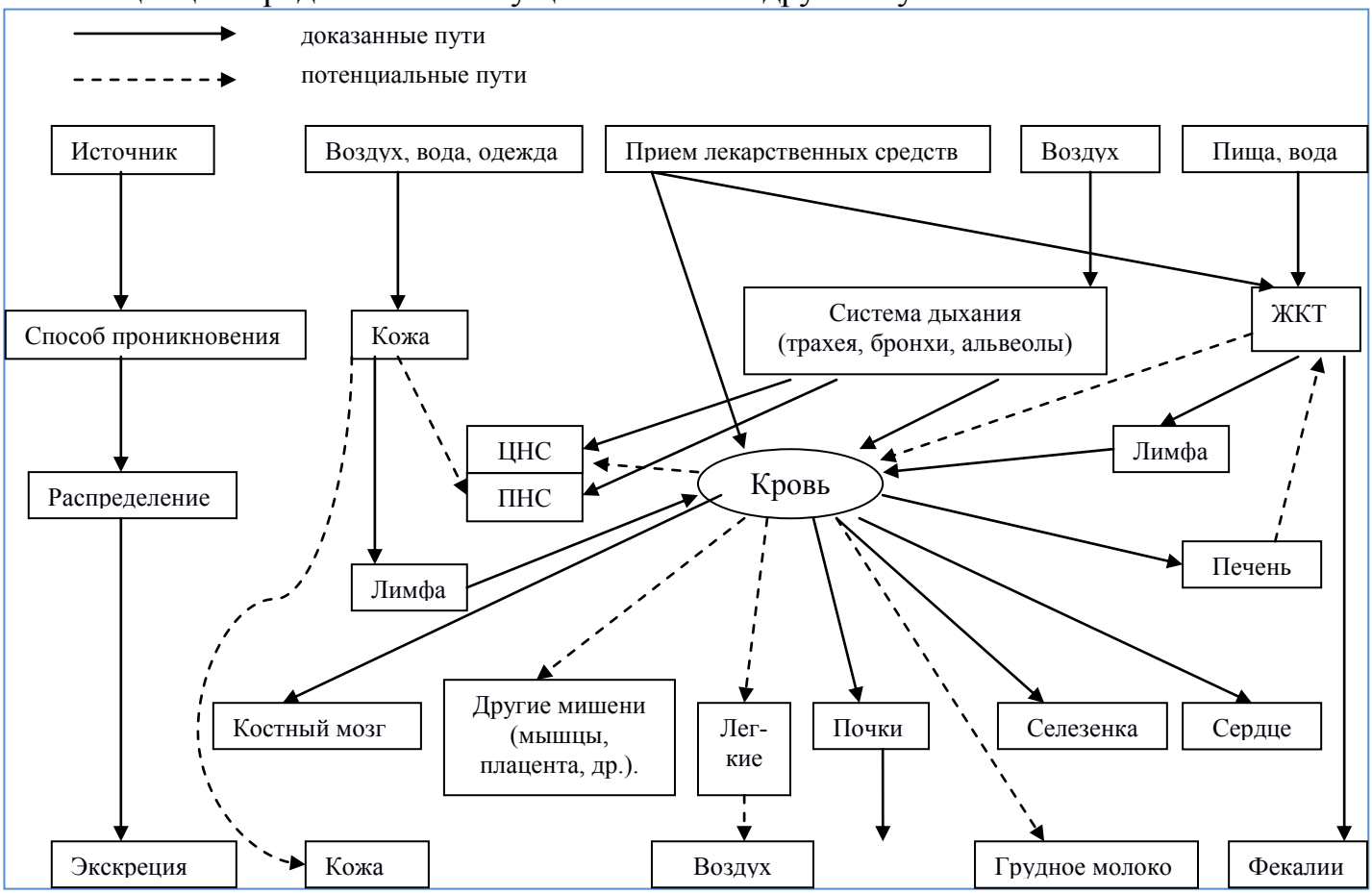


Рис. 1. Схема путей поступления, распределения и выведения наноматериалов в организме человека [8].

Сейчас в эту схему можно внести дополнения - к настоящему времени уже точно установлен интраназальный путь через ольфакторный тракт напрямую в центральную нервную систему [16, 17]. Показано также, что

многие виды НЧ, поступающие с воздухом, в дальнейшем разными путями могут попадать в различные органы и ткани, включая мозг [18]. Например, НЧ, введенные в трахею животных, через кровеносное русло распространялись в органах, богатых макрофагами (печень, селезенка, почки, семенники) [19]. Недавно обнаружена способность НЧ пробивать жировой слой альвеол и проникать глубоко в легочную ткань в искусственно созданных условиях (цель – адресная доставка лекарств) [20]. Достоверно установлено, что НЧ могут пересекать гематоэнцефалический барьер [21-23] и попадать в мозг. Показано прохождение НЧ плацентарного барьера и барьера молочной железы в экспериментах на лактирующих и кормящих крысах [24-27]. Продемонстрирована токсичность НЧ для ЦНС [23, 28, 29], цитотоксичность НЧ для микрофлоры и эпителиальных клеток кишечника [30], изучается токсичность НМ, применяемых в офтальмологии [31].

Решению проблем безопасности в сфере нанотехнологий были также посвящены многопрофильные исследования по госконтрактам в рамках ФЦП «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в РФ на 2008-2011 годы», некоторые результаты которых будут рассмотрены ниже в разделе «Нанобезопасность».

Совершенно очевидно, что для дальнейшего безопасного развития нанотехнологий и их внедрения во все сферы жизни необходимо углублять представления о структуре и свойствах нанообъектов и НМ, выявлять фундаментальные принципы и закономерности их поведения и воздействия на окружающую среду и живые организмы. В этой связи рассмотрим классификацию и основные свойства НМ и НЧ.

КЛАССИФИКАЦИЯ И СВОЙСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ

Определение и классификация НМ/НЧ

К НМ целесообразно относить лишь те материалы, которые содержат специфические группировки атомов (молекул) или структурные элементы нанометровых размеров (в диапазоне от 1 до 100 нм), определяющих и создающих качественно новый объект, существенно отличающийся по свойствам от не имеющих таковых (даже, если химический состав первых и вторых полностью тождественен).

В работах Герберта Глейтера, известного специалиста в области НМ, в основу первичной классификации положен критерий размерности: наличие у объекта хотя бы одного размера, относящегося к нанометровому диапазону, что является основанием считать его НМ [32].

На рисунке 2 представлена схема сравнения размеров НМ с размерами других известных объектов.

Как видно из рисунка, НМ занимают промежуточную область между миром отдельных атомов, управляемым законами квантовой механики и макромиром, хорошо описываемым в рамках различных теорий: упругости, гидродинамики и т.д. В то же время НЧ соизмеримы с биологическими молекулами, вирусами, и, благодаря своим размерам, могут иметь новые

химические и биологические свойства по сравнению с материалами больших размеров, могут проникать в живые организмы и взаимодействовать с клетками и тканями недоступными для больших частиц способами [33].

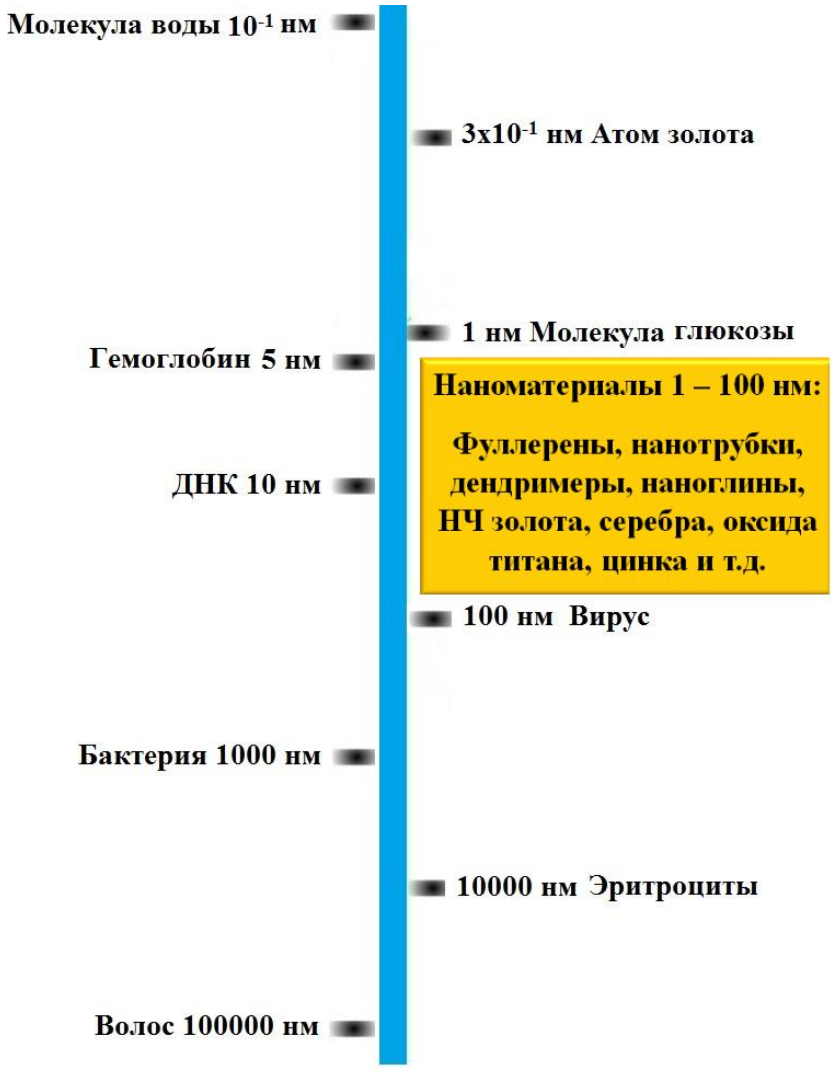


Рис. 2. Сравнение размеров НМ с размерами других распространенных объектов.

Следует отметить, что при переходе к наноразмерам происходит гигантский рост отношения числа частиц и суммарной площади их поверхности к массе (табл. 1).

Таблица 1. Количество частиц в 1 г вещества при его плотности 1 г/см^3 в зависимости от размера частиц

диаметр частицы, нм	число частиц	суммарная площадь частиц, м^2/г
2000 (2 мкм)	~10^{12}	~0,3
200	~10^{14}	~3
2	~10^{20}	~300

Примечание: для сравнения - число клеток в организме человека ~10^{14}

НМ очень разнообразны и с трудом поддаются классификации. Существуют различные виды классификации НМ в зависимости от того, какие параметры положены в их основу - структура, химический состав, метод синтеза/происхождение, размер. Некоторые классификации довольно просты. Так, например, авторы обзора [34] считают, что все наночастицы можно разделить всего на три категории: органические, неорганические и гибридные. В обзоре [35] выделяют следующие категории НЧ: на основе углерода, на металлической основе (квантовые точки, нанокристаллы золота, серебра, оксидов различных металлов и оксидов металлов) и на полимерной основе (нанокомпозиты и др.). В работе [5] классификация основана на структуре НМ. Предлагается выделить три класса НМ:

1. Наночастицы;
2. Нанослои, пленки и приповерхностные структуры;
3. Объемные наноструктурированные материалы.

В Концепции [8] выделены следующие основные виды наноматериалов:

- углеродные наночастицы (фуллерены, нанотрубки, графен, углеродные нанопены),
- наночастицы простых веществ (не углерода),
- наночастицы бинарных соединений,
- препараты наночастиц сложных веществ.

Известны также классификации и терминология НМ, разработанные международными организациями-разработчиками стандартов – ISO [36, 37] и ASTM [38]. При этом постоянно появляются новые, неизвестные ранее виды НМ и нанообъектов, которые трудно отнести к каким-либо классам.

Свойства НМ/НЧ

Малые размеры НЧ и НМ обуславливают присущий им комплекс физических, химических и биологических свойств, которые часто радикально отличаются от свойств тех же веществ в макроскопической форме. Эти свойства определяется известными законами квантовой физики. Можно выделить следующие основные свойства НЧ [1, 2, 5, 8, 39]:

- *увеличение химического потенциала* веществ на межфазной границе высокой кривизны. Это существенно меняет растворимость, реакционную и каталитическую способность НЧ и их компонентов;
- *большая удельная поверхность* (в расчете на единицу массы), что увеличивает их адсорбционную емкость, химическую реакционную способность и каталитические свойства;
- *небольшие размеры и разнообразие форм*;
- *высокая адсорбционная активность*;
- *высокая способность к аккумуляции* в живых организмах;
- *способность к самоорганизации и агломерации*.

Отметим, что склонность НМ/НЧ к образованию агломератов затрудняет их использование, хранение и транспортировку и требует особых правил работы с ними.

Таким образом, сфера нанотехнологий находится на стыке многих научных дисциплин, таких как химия, биология, физика и электроника. Большую роль в установлении структуры и свойств НМ играют также прикладная математика и компьютерное моделирование.

Экспертами Межведомственной программы по правильному обращению с химическими веществами (Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals (IOMC)) и ОЭСР разработан перечень приоритетных наночастиц для характеристики их биологического действия и изучению их безопасности. В него вошли:

1. *Углеродные НЧ*: фуллерены, одно- и многослойные нанотрубки;
2. *Металлсодержащие НЧ* серебра, золота, железа, оксида титана, оксида алюминия, оксида церия, диоксида кремния, оксида цинка;
3. *Дендримеры и наноглины*.

Большинство работ по изучению влияния НМ на здоровье человека и окружающую среду посвящено вышеперечисленным НЧ.

Сразу следует отметить, что ни в одном из приведенных выше перечней не упоминаются такие наночастицы, обладающие выраженными токсическими свойствами *в природной водной среде*, как сульфиды железа, смешановалентные оксиды марганца (III,IV).

НАНОБЕЗОПАСНОСТЬ

Оценка и управление риском и меры снижения риска при обращении с промышленными наноматериалами

Особенно важно системно и комплексно оценивать, с одной стороны, преимущества применения НМ, с другой стороны, неопределенности и риски, связанные с широким использованием НМ в нашей жизни. Поскольку скорее всего невозможно создать абсолютно безопасные материалы, следует принимать меры, чтобы удалить или уменьшить их риски [4, 40-44].

Традиционный подход к иерархии рисков воздействия инженерных НМ на здоровье и безопасность можно представить в виде пирамиды (рис. 3) [40].

На вершине пирамиды расположены наиболее эффективные меры борьбы с опасностями в виде полного удаления опасности в процессе производства (например, путем замены процесса или использования неопасного вещества). Если полное устранение опасности и риска в корне невозможно, то риск следует минимизировать путем замены способа производства или вещества менее опасными. Третьей по эффективности стратегией управления рисками является использование технических средств контроля, которые требуют физического изменения рабочего места. Далее идет административный контроль выполнения оперативных процедур с целью сведения к минимуму выбросов в рабочую зону и, наконец, применение средств индивидуальной защиты, что является наименее эффективным (т.к. зависит от поведения людей и надзора), но наиболее удобным. В идеале должно использоваться сочетание этих мер безопасности.

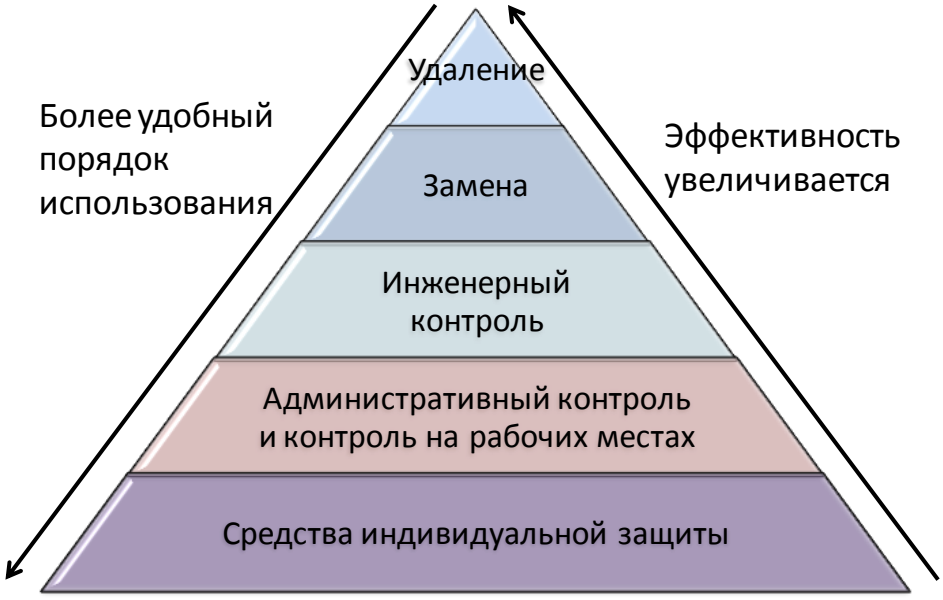


Рис. 3. Традиционная иерархия управления рисками.

Проведенные исследования показывают [35, 40, 41], что на практике, к сожалению, для снижения риска чаще всего используются только внешние меры, такие как изолирование людей от опасности и технический контроль (герметизация оборудования, вентиляция, вытяжные шкафы, соблюдение правил пожаро- и взрывобезопасности и т.п.), а также сокращение воздействия опасностей на работников с помощью защитной одежды (перчатки, респираторы, спецодежда) вместо мер по снижению опасности самого источника. Вместо этого во многих исследовательских проектах по нанобезопасности предлагается внедрять в производство НМ принцип “Safety by Design” (безопасность, заложенная в дизайне) [11, 41], согласно которому безопасность следует закладывать в дизайн НМ на стадии их разработки (например, путем использования наноформ, инкапсулированых в микро/макроформу; модифицирования поверхности НМ или других способов модификации НЧ). Авторы работы [41] предлагают при этом использовать принципы стратегии “Drug Discovery and Development”, давно и успешно применяемые при открытии и разработке лекарственных препаратов. В другой работе предложен метод экспериментального биомоделирования для оценки рисков воздействия нанокомпозитов на живой организм [44].

В одном из исследований [40] был проведен опрос в компаниях, использующих нанотехнологии и участвовавших в проекте SUN (Sustainable Nanotechnologies Project), где им было предложено оценить важность основных направлений исследований в этой области по шкале от 1 (минимум) до 4 (максимум), чтобы понять перспективу их будущих исследований (рис. 4). На первом месте оказалось накопление данных, за ним следовали стандартизация, прогноз и средства управления рисками, идентификация и классификация НМ, разработка новых методов измерения и, наконец, безопасность, заложенная в дизайне.

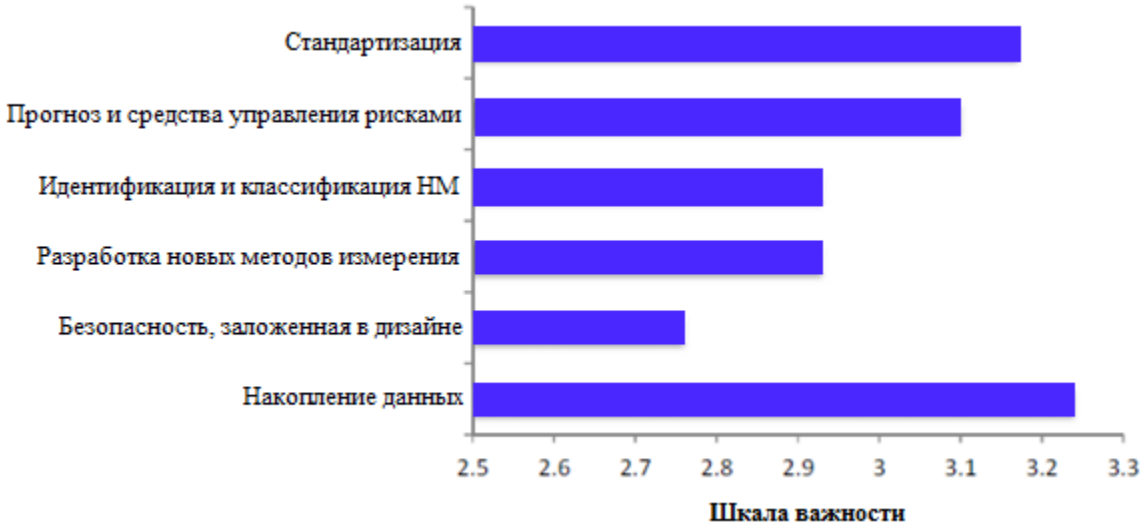


Рис. 4. Важность будущих направлений исследований снижения риска по 4-х бальной шкале по опросам производителей НМ [40].

Таким образом, при управлении рисками опасности НМ необходимо применять комплексный подход, прогнозировать риски, развивать подходы к стандартизации, накапливать, изучать и систематизировать данные.

Оценка опасности наноматериалов для окружающей среды

Анализ литературных источников показал, что проблема оценки опасности и последствий распространения наноматериалов в окружающей среде остается открытой. Существуют полярные точки зрения на проблему безопасности НЧ для живых объектов: одни заявляют о полной безвредности НМ, другие, наоборот, выражают серьезную озабоченность их распространением и бьют тревогу [35, 45-50]. Во многом это обусловлено недостаточной методической обеспеченностью процедуры их идентификации в природных средах и их слабой изученностью. На сегодняшний день нет какой-либо общепринятой теории, объясняющей механизм влияния тех или иных наноразмерных структур с учетом особенностей строения их поверхности и реакционной способности.

Один из подходов к оценке токсичности для окружающей среды химических веществ, производимых в промышленном масштабе (в том числе НМ), описан в регламенте REACH (сокращение от англ. Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals – регистрация, оценка, авторизация и ограничение химических веществ) – основном документе Европейского союза, регулирующем производство и оборот всех химических веществ в странах Евросоюза [51]. Регламент предписывает оценивать потенциальный экотоксикологический эффект всех химических веществ (включая НМ), которые производятся и продаются в ЕС в объеме более 1 тонны в год [52]. При этом количество необходимых тестов зависит от объема производства. Если он превышает 1 т/год, то это краткосрочное биотестирование с участием водных беспозвоночных (предпочтительный вид *Daphnia*) и растений (предпочтительно водоросли). При объеме производства более 10 т/год должны быть проведены

дополнительные краткосрочные испытания с рыбами и тест на потребление кислорода микроорганизмами активного ила. При объеме производства более 100 т/год должны проводиться те же водные исследования, но долгосрочные; кроме того, должны проводиться тесты токсичности на ранней стадии жизни рыб, краткосрочные тесты на токсичность на зародышевых эмбрионах, мальках и испытания на молоди. При объеме производства более 100 т/год должны дополнительно проводиться наземные испытания, определяться кратковременная токсичность для беспозвоночных и растений и воздействие на микроорганизмы почвы. Наконец, если объем производства определенного вещества превышает 1000 т/год, кроме упомянутых выше испытаний должны быть выполнены долгосрочные испытания на наземную токсичность с беспозвоночными, растениями, микроорганизмами почвы и птицами.

Важно отметить, что нельзя прогнозировать вредные эффекты НЧ на основе сведений о токсичности, либо, напротив, безвредности макрочастиц одного и того же химического состава [35]. При этом необходимо также учитывать такой фактор, как растворимость НЧ, так как при оценке опасности в природной среде водорастворимые НЧ, пересекающиеся по размерам с *кластерами*, могут вносить основной вклад в токсические свойства как природных, так и сточных вод. Так, НЧ FeS способны реагировать с H_2O_2, а микроколлоидальные частицы Mn(III,IV) высокореакционноспособны и могут приводить к разрушению биологических тканей [53-56].

Оценка воздействия НМ в условиях производства и гигиеническое нормирование

Установление допустимых уровней воздействия НМ в условиях производства является первоочередной задачей обоснования мер безопасности новых видов продукции [57-61]. На сегодняшний день еще не разработан единый согласованный критерий токсичности НМ, данные по оценке воздействия НМ в производственных условиях часто противоречивы [58], поэтому необходимо соблюдать и совершенствовать меры безопасности.

В РФ в настоящее время разрабатывается единая система нормативно-методических документов, регламентирующих процедуры оценки безопасности и контроля нанотехнологий и НМ на всех уровнях (определение приоритетов, пробоотбор, токсиколого-гигиеническая оценка, анализ и нормирование, контроль и надзор, оценка рисков) и на всех стадиях жизненного цикла НМ (разработка – производство – транспортировка – хранение – оборот – применение – утилизация) [35, 57]. В рамках ФЦП «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в РФ на 2008–2011 годы» было разработано 11 документов внедрения (например, МР 1.2.0037-11; МР 1.2.0024-11; МУ 1.2.2875-11; МУ 1.2.2743-10, МУ 1.2.2636-10 и др.). Разработаны и утверждены отечественные гигиенические нормативы содержания приоритетных наноматериалов в объектах окружающей и производственной среды: ОБУВ в воздухе рабочей зоны диоксида титана, однослойных углеродных нанотрубок, ОДУ серебра в воде водоемов и ОДУ серебра в питьевой воде (ГН 1.2.2633-10), обоснован ОБУВ наночастиц магнетита Fe_3O_4 в воздухе рабочей зоны, равный 0,4 мг/м^3

[59, 60]. Для атмосферного воздуха установлены нормативы (ГН 2.1.6.2604-10) для естественно образуемых взвешенных частиц, циркулирующих в атмосфере (фракции $PM_{2,5}$ и PM_{10}).

НАНОТОКСИКОЛОГИЯ

Нанотоксикология может быть определена как «наука о воздействии наноустройств и наноструктур на живые организмы» [39, 62, 63].

Нанотоксикология занимается решением следующих задач:

1. Изучение физико-химических свойств НЧ и их поведения в различных средах;
2. Выявление и идентификация НЧ в окружающей среде, пищевых продуктах и биологических средах;
3. Определение токсических и экотоксикологических эффектов НМ.

Главным вопросом является оценка токсичности нанообъектов по отношению к человеку, биоценозу и экосистеме в целом.

Токсикологическое воздействие НМ на живые организмы и экосистему в целом отличается от воздействия объемных материалов, прежде всего, разнообразием форм и модификаций одного и того же материала (например, нанотрубки, нановолокна, фуллерены и т.д.). Помимо этого, в отличие от экотоксикологии микро- и макроматериалов (ее подходы описаны, например, в исследованиях лаборатории экотоксикологии ИХФ РАН [64-71]), где основным фактором является химическое воздействие, в нанотоксикологию входит еще и исследование специфических размерных факторов (эффекты трансформации свойств НЧ с изменением их размеров, физико-механические эффекты формы и величины поверхности)

В таком контексте очень важно понимание механизмов токсичности наноматериалов как для синтеза наиболее эффективных материалов, так и для создания биологически и/или экологически безопасного производства на всех этапах синтеза, использования и утилизации.

МЕХАНИЗМЫ ТОКСИЧНОСТИ НАНОЧАСТИЦ

Процессы, происходящие на границе между НМ и живыми системами, чрезвычайно сложны и еще недостаточно хорошо поняты, несмотря на то, что в последнее время они широко исследуются [27, 31, 72-75]. Такое положение дел значительно затрудняет использование многих нанобиотехнологий и НМ. Уже получены свидетельства того, что НЧ в силу их специфических свойств могут неблагоприятно воздействовать на живые организмы на различных уровнях – молекулярном, клеточном и системном, т.е. в последнем случае на уровне тканей, органов или даже всего организма, хотя окончательно органы-мишени пока не определены [33].

Токсичность НЧ может зависеть от целого ряда факторов, среди которых наиболее существенными являются размер частиц, химическая структура, кристаллическая структура, свойства поверхности, наличие заряда и др. [3]. НМ очень разнообразны и единого механизма действия для всех типов НЧ нет. При рассмотрении литературы о токсичности самих частиц и механизмах их

токсического воздействия на живые организмы, следует иметь в виду два важных фактора. Во-первых, необходимо всегда соотносить токсичность с дозой, т.к. в соответствии с принципом Парацельса «Все в мире есть яд, и лишь только доза делает вещество безопасным». Во-вторых, следует учитывать растворимость НЧ, так как растворимые и нерастворимые НЧ при контакте с живыми системами ведут себя по-разному [35].

Анализ литературных источников позволяет обобщить предлагаемые на сегодняшний день механизмы токсического воздействия НЧ на живые организмы и свести их к трем основным типам:

- Физическое взаимодействие НЧ с клетками или компонентами клеток.
- Генерирование активных форм кислорода, что приводит к индуцированию окислительного стресса.
- Токсическое действие ионов, высвобожденных из НЧ (в случае НЧ на основе металлов/металлоксидов).

В случае НЧ металлической природы идут дискуссии, вызывается ли токсичность самими наночастицами или ионами металла, которые из них выделяются. В некоторых исследованиях было высказано предположение о том, что токсичность НМ на основе Ag, CuO и ZnO может быть, по крайней мере, частично вызвана самими НЧ [76-79]. Однако в этих исследованиях использовались нерастворимые частицы, которые тестировались в более высоких концентрациях по сравнению с теми, которые обычно сообщаются, как токсичные. Поэтому можно заключить, что в большинстве случаев наблюдаемая токсичность этих трех типов инженерных НМ была вызвана токсичными ионами металлов.

В данном разделе более подробно будут рассмотрены механизмы поведения и токсичного воздействия НЧ на уровне биологических молекул и клеток живого организма.

Адсорбция белков на поверхности наночастиц («Белковая корона»)

Прежде всего, следует рассмотреть механизм, который имеет место при непосредственном контакте НЧ с биологическими молекулами живого организма (размеры НЧ сопоставимы с размерами биомолекул). Всякий раз, когда НЧ входят в живой организм, белки и другие биомолекулы в биологических жидкостях быстро связываются с поверхностью НЧ, образуя адсорбционный слой из биомолекул, обычно называемый «белковой короной» (рис. 5) [80-82]. Таким образом, далее живые организмы взаимодействуют с НЧ, покрытыми белками, а не с «голыми» НЧ, и вследствие этого их биологические реакции, включая клеточную интернализацию, биораспределение и токсичность, зависят от природы белковой короны [83-87]. Хотя модификация поверхности НЧ, например, полиэтиленгликолем в случае их использования для доставки лекарственных препаратов, может уменьшить неспецифическое связывание белков, полностью подавить адсорбцию белков чрезвычайно сложно [88, 89].

Для прогнозирования влияния образования «белковой короны» необходимо изучить следующие аспекты:

- кинетику и динамику формирования короны;
- идентификацию типов адсорбированных белков и их количество;
- структурные свойства и биологические эффекты этих белков;
- основные физико-химические свойства НЧ, определяющие образование белковой короны (размер и форма НЧ, химия поверхности и т. д.);
- взаимосвязь между природой белковой короны и биологическими эффектами *in vitro* и *in vivo*.

Эти данные являются необходимыми для правильной оценки нанотоксичности при разработке безопасных наномедицинских препаратов.

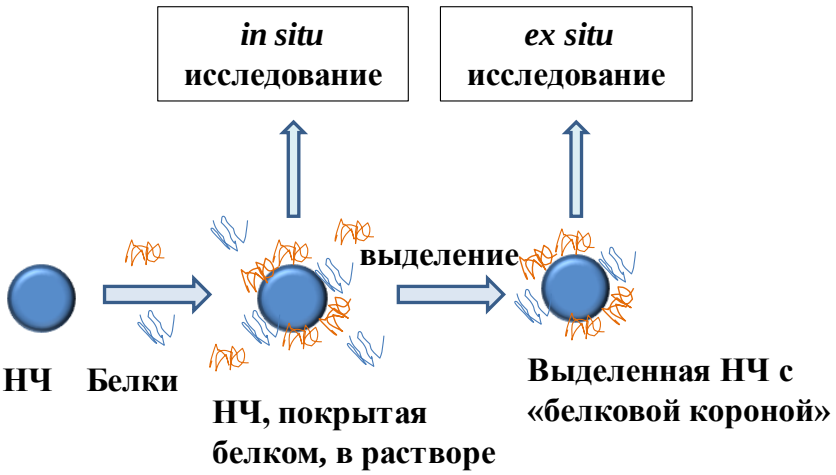


Рис. 5. Схема формирования белковой короны вокруг НЧ в биологических жидкостях организма и ее последующее исследование методами *in situ* и *ex situ*. Голубым и оранжевым цветом показаны два разных белка.

Для характеристики адсорбции белков на НЧ разработаны самые разнообразные аналитические методы. Используются ex-situ методы (такие как просвечивающая электронная микроскопия, гель-электрофорез и масс-спектрометрия), в этом случае «белковая корона» может быть изучена после отделения комплекса НЧ-белок от несвязанных белков. Для того чтобы непосредственно контролировать адсорбцию белков, когда НЧ погружены в биологические жидкости, применяются методы *in situ* (такие как флуоресцентная спектроскопия, круговой дихроизм и динамическое рассеяние света) [90-92]. Одним из таких методов *in situ* является флуоресцентная корреляционная спектроскопия (ФКС), которая позволяет с точностью на уровне субнанометров измерять увеличение гидродинамического радиуса НЧ при формировании короны в зависимости от концентрации белка.

Авторы работы [93] использовали ФКС как метод *in situ*, помогающий избежать изменения состава и структуры белковой короны. Проведенные исследования адсорбции сывороточных белков на водорастворимых люминесцентных НЧ с помощью ФКС показали ступенчатое увеличение радиуса НЧ в зависимости от концентрации белка при связывании (адсорбции) белка независимо от типа НЧ и специфических функциональных свойств их

поверхности (рис. 6). Это наблюдение указывает на образование на НЧ белкового монослоя.

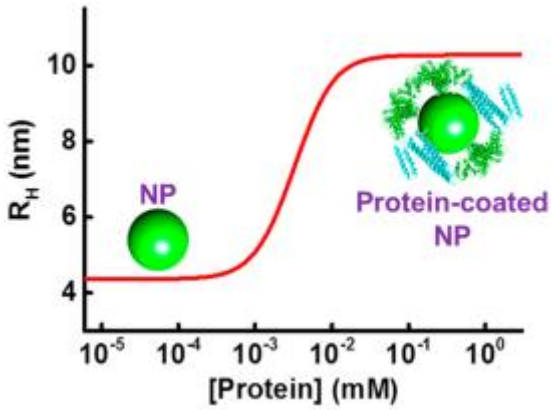


Рис. 6. Зависимость гидродинамического радиуса НЧ от концентрации белка при образовании белковой короны [93].

Проведенные авторами этой работы структурные расчеты потенциалов поверхности белка показали, что положительно заряженные участки на белковой поверхности НЧ электростатически взаимодействуют с отрицательно заряженными участками, а наблюдаемая толщина белкового слоя всегда соответствует известным размерам молекул белков, связывающихся в определенной ориентации. Температура и функциональные свойства поверхности НЧ также были идентифицированы как важные параметры, контролирующие образование белковой короны. Примечательно, что корона, образованная из одного типа белков сыворотки крови, была обратимой, в то время как адсорбция сывороточных белков другого типа была совершенно необратимой.

Два следующих механизма имеют место уже при вхождении НЧ в клетки организма. Такое вхождение может происходить двумя способами. На рис. 7 представлена схема общего механизма токсичности металлических НЧ, когда они проникают в клетки с помощью активных процессов интернализации (эндоцитоз) или без эндоцитоза.

Эффект «Троянского коня»

Один из таких механизмов называют «эффектом Троянского коня». НЧ, входящие в клетки в энергетически зависимых процессах (опосредуемых клатрином, кавеолином, липидами и др.) [94], быстро окружаются и включаются в везикулярные структуры, эндосомы и, наконец, в лизосомы. Кислые значения pH в лизосомах запускают эффект «Троянского коня», включающий в себя обильную активную интернализацию НЧ клетками с последующим усиленным высвобождением довольно токсичных ионов (например, Ag^{+}, Cd^{2+}, $Fe^{2+/3+}$, $Au^{1+/3+}$) [75, 95]. Значительное количество ионов НЧ, просочившихся внутрь клетки, может далее оказывать токсическое действие (например, истощение/инактивацию ферментов, денатурацию белков и т. д.) на некоторые клеточные мишени, например, митохондрии и/или вызывает повреждение/дисфункцию лизосом. Это в конечном итоге приводит к

повышению содержания АФК, апоптозу, повреждению ДНК [96, 97] и клеточной мембраны.

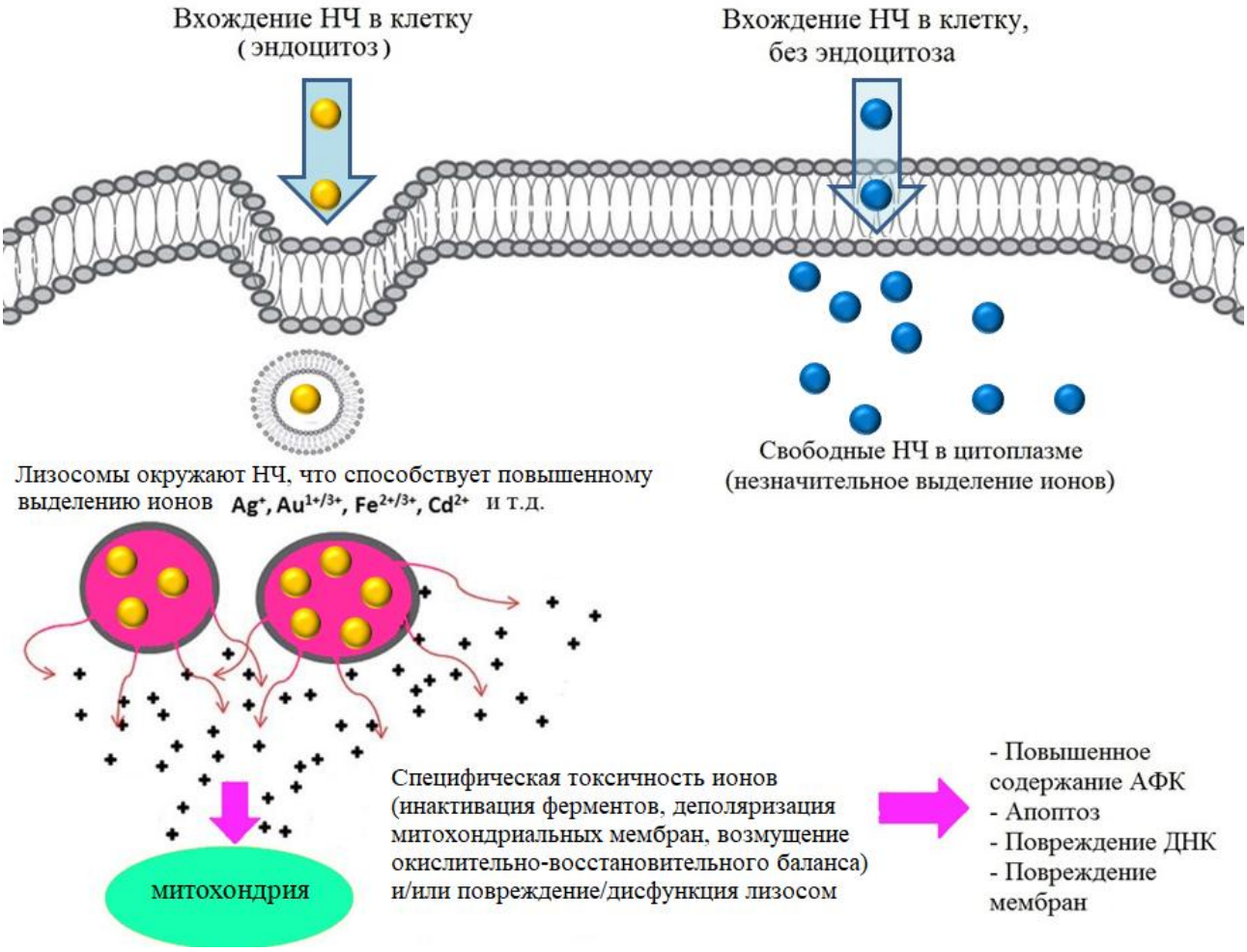


Рис. 7. Схема основных механизмов токсичности, вызываемой металлическими НЧ при их вхождении в клетки живого организма (АФК – активные формы кислорода).

Окислительный стресс

Другим механизмом токсичности НЧ с участием эндоцитоза является окислительный стресс – процесс повреждения клетки в результате окисления. Физико-химическая активность проникших в клетку НЧ (рис. 7) способствует образованию свободных радикалов или активных форм кислорода (АФК), включая супероксидные радикальные анионы и гидроксильные радикалы, которые напрямую или посредством активации окислительных ферментативных процессов, приводят к окислительному стрессу клеток (рис. 8) [98-103].

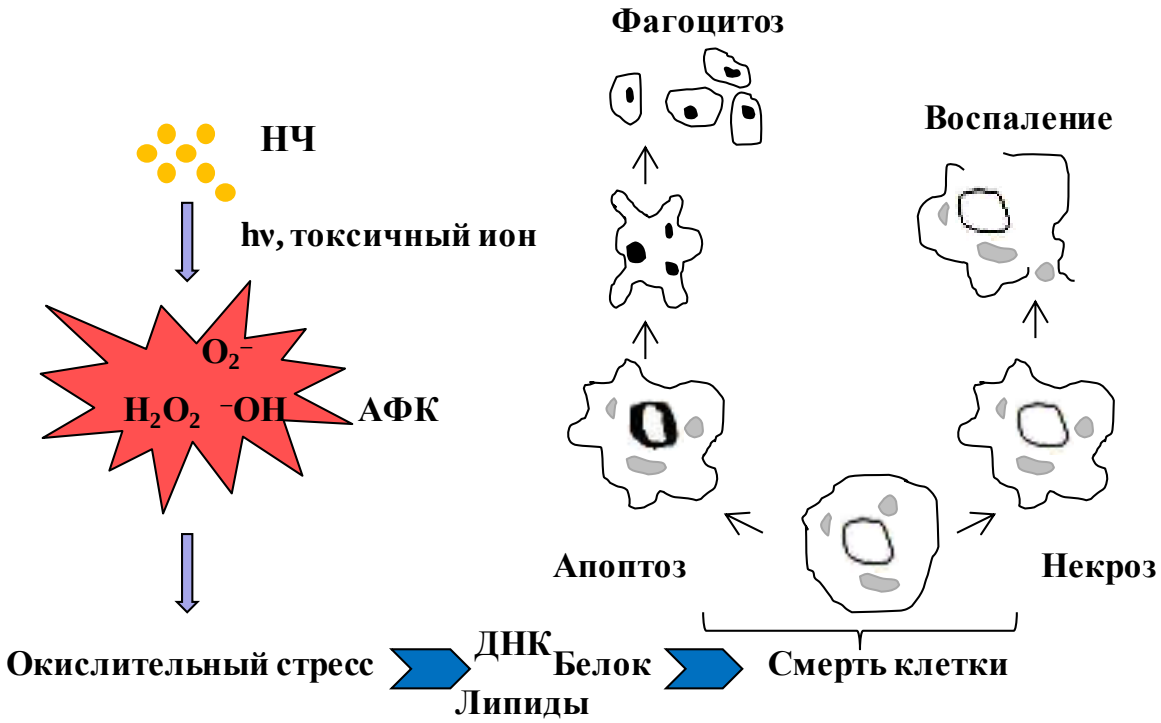


Рис. 8. Механизм окислительного стресса, индуцированного наночастицами.

В целом, в этом случае можно выделить несколько источников АФК, способных привести к окислительному стрессу:

- Способность самих клеток к генерированию свободных радикалов $^{\bullet}OH$, $O_2^{\bullet-}$ [104] как интегральный ответ клетки на присутствие наночастиц.
- Наночастицы на основе переходных металлов или неметаллические НЧ с примесями переходных металлов (используемых в качестве катализаторов при производстве НЧ), проникая в клетку, могут участвовать в инициировании свободных радикалов.
- На поверхности НЧ, в белковой короне, образуются относительно стабильные свободные радикальные интермедиаты, участвующие в дальнейшем в инициировании АФК.
- Окислительно-восстановительные группы в составе наночастиц, участвующие во внутриклеточных окислительно-восстановительных процессах с участием O_2, H_2O_2 [104].

Механическое разрушение физических барьеров клетки и клеточных мембран

В заключение рассмотрим механическое разрушение физических барьеров клетки и клеточных мембран наночастицами различной формы. Такой механизм был установлен по отношению к разным клеткам (*Escherichia coli*, *Pseudomonas putida*, *Vibrio fischeri* и др.) на примере частиц Ag (1-40 нм), фуллерена C_{60} (25-500 нм), ZnO, SiO_2, TiO_2 (200-480 нм), CuO, ZnO, TiO_2 (50-70 нм), углеродных нанотрубок и др. [105-107]. Механические разрушения в

клетках могут вызывать активацию макрофагов и нейтрофилов в тканях и развитие воспаления.

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ЦИТОТОКСИЧНОСТИ НЧ

Методы оценки цитотоксичности НЧ можно разделить на тесты *in vivo* и *in vitro*. Методы оценки токсичности *in vivo* требуют много времени и затрат и затрагивают этические проблемы, а тесты на токсичность *in vitro* быстрее, удобнее, дешевле и свободны от этических проблем [74]. Благодаря этим преимуществам анализы *in vitro* являются основными при оценке токсичности большинства НМ [108].

Оценка целостности клеточной мембраны является одним из наиболее распространенных подходов к измерению жизнеспособности клеток. Среди методов *in vitro* для оценки цитотоксичности НЧ наиболее широко используются колориметрические методы ЛДГ, МТТ и МТС [109] (таблица 2).

Методы оценки целостности клеточной мембраны

Метод ЛДГ

Метод основан на измерении активности во внеклеточных средах такого вещества, как лактатдегидрогеназа (ЛДГ), которое обычно находится внутри клеток. Метод ЛДГ является колориметрическим анализом, который количественно измеряет ЛДГ, высвобожденную из поврежденных клеток в культуральную среду. Таким образом, ЛДГ является маркером целостности клеточной мембраны. Этот анализ является быстрым, простым и надежным методом определения цитотоксичности НЧ [110].

Биолюминесцентные методы

Биолюминесцентные методы широко используются для оценки жизнеспособности клеток, при этом определяют количество выживших клеток путем измерения поглощения и накопления красителей - нейтрального красного и трипанового синего после воздействия на клетку токсического вещества. Таким образом, эти красители являются маркерами целостности мембраны, поскольку они не могут попасть в живые клетки, но легко проникают в поврежденные клетки, окрашивая внутриклеточные компоненты [101-113].

Метод МТТ

Метод измерения цитотоксичности НЧ с использованием 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенилтетразолийбромида (МТТ). МТТ представляет собой вещество желтого цвета, которое превращается в фиолетовые нерастворимые кристаллы формазана под действием сукцинатдегидрогеназ митохондрий жизнеспособных клеток. Этот метод напрямую связан с числом жизнеспособных клеток [114].

Метод МТС

В этом методе используется (3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-5-(3-карбоксиметоксифенил)-2-(4-сульфофенил)-2H-тетразолий (МТС).

Жизнеспособные клетки превращают соль тетразолия в окрашенный растворимый продукт формазан ферментами митохондриальной дегидрогеназы, т.е. здесь так же, как в методе МТТ, образуется колориметрический продукт. Количество получаемого формазана прямо пропорционально числу живых клеток в культуре [115].

Таблица 2. Некоторые методы оценки токсичности *in vitro* для разных видов НЧ и типов клеток

Метод	Вид НЧ	Тип клеток (систем)	Ссылки
МТТ	КТ	Человеческие эмбриональные клетки почек	[116]
	TiO_2	Эритроциты/лимфоциты человека	[117]
Биолюминесценция/ Нейтральный красный	TiO_2	Зародышевые клетки данио	[118]
ЛДГ	TiO_2 УНТ НЧС	Клетки почек человека Пневмоциты человека Фибробласты эмбриона мыши	[119] [120] [121]
МТС	НЧЗ	Клетки млекопитающих	[122]
	НЧЗ	Фибробласты мыши	[123]
Биолюминесценция/ Трипановый синий	TiO_2	Эпителиальные клетки легких человека	[124]

Примечание: КТ – квантовые точки, УНТ – углеродные нанотрубки, НЧС – наночастицы серебра, НЧЗ – наночастицы золота

ДРУГИЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ТОКСИЧНОСТИ НЧ

Одноклеточный гель-электрофорез (comet assay) может применяться для оценки ***генотоксичности*** НЧ. Он представляет собой простой и чувствительный метод оценки повреждения ДНК на уровне одной клетки. Это важный метод генетических токсикологических исследований. Гель-электрофорез, проводимый в щелочных условиях (alkaline comet assay, pH > 13), считается оптимальным вариантом для идентификации агентов с генотоксической активностью. Этот метод способен обнаруживать двухцепочечные и одноцепочечные разрывы ДНК, щелочно-лабильные участки, сшивание ДНК-ДНК/ДНК-белок и участки неполного восстановления разрезов. Метод может применяться в различных клетках как *in vitro* так и *in vivo* [125].

Флуоресцентная микроскопия и электронная микроскопия могут эффективно применяться для изучения поглощения и распределения наночастиц внутри организма [102, 126-129]. На рис. 9 представлены микрофотографии НЧ различной природы и размеров, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

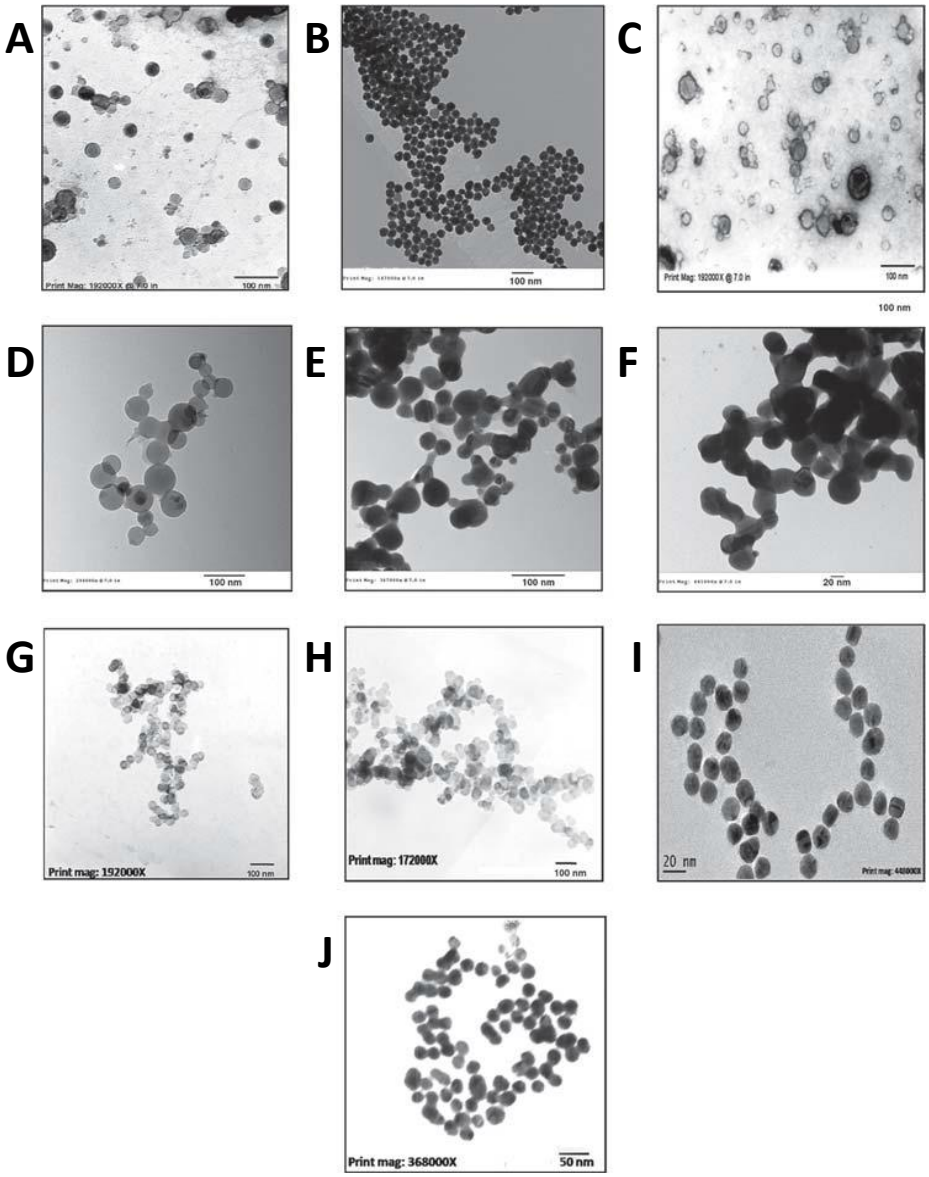


Рис. 9. Микрофотографии НЧ, полученные просвечивающей электронной микроскопией. Показаны наночастицы: серебра - 15 нм, 40 нм (A, B); алюминия-20 нм, 50 нм (C, D); серебра, покрытого углеродом - 25 нм, 45 нм (E, F); углеродной сажи - 20 нм, 40 нм (G, H) и золота - 20 нм, 40 нм (I, J). Образцы для ПЭМ были приготовлены путем размещения капли раствора НЧ, непосредственно на медной сетке, обработка изображений проводилась при 100-200 кВ [102].

Так, например, метод ПЭМ позволил установить проникновение НЧ Ag в слизистую оболочку тонкой кишки, печень и селезенку крыс [126]. С помощью четырехмерной электронной микроскопии удалось проследить за динамикой движения фотовозбужденных НЧ золота [130].

Часто при исследовании токсичности НЧ применяется комбинация методов, например, флуоресценции и электронной микроскопии для визуализации, идентификации и количественного определения НЧ [127].

Ниже приведены данные по цитотоксичности некоторых видов НЧ, таких как углеродные нанотрубки, фуллерены, НЧ на основе диоксида титана, квантовые точки, НЧ золота и серебра, дендримеры и наноглины, и предполагаемые механизмы их воздействия.

Цитотоксичность углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки (УНТ) - это волокнистые наноструктуры, являющиеся аллотропами углерода, представляющие собой одностенные или многостенные полые графитовые цилиндры, имеющие в поперечнике наноразмеры, а в длину достигающие нескольких микрон. Их делят на одностенные углеродные нанотрубки (ОСУНТ) и многостенные углеродные нанотрубки (МСУНТ). Помимо их использования в промышленности, в последнее время УНТ находят все большее применение в биомедицине благодаря их уникальным электрическим, физическим и тепловым качествам [131-133]. Из-за волокнистой структуры УНТ обладают асбестоподобными эффектами [72]. Установлено, что они могут вызывать воспаление и окислительный стресс, способствовать развитию фиброза и гранулем [134]. ОСУНТ могут повреждать кожу [135], вызывать генотоксичность и апоптоз [136], МСУНТ способны также оказывать токсическое воздействие, даже не проникая в клетку [137].

Механизмы токсичности УНТ неоднозначны. Многочисленные исследования показали, что УНТ могут способствовать образованию АФК в различных клеточных линиях и активировать АФК-ассоциированные внутриклеточные сигнальные процессы зависимым от дозы способом в мезотелиальных клетках [138-141].

Сообщалось, что МСУНТ способны стимулировать выделение провоспалительных цитокинов (IL-1β, IL-6, IL-8) и фактора некроза опухолей (TNF-α) из мезотелиальных клеток и макрофагов. В работе [142] продемонстрировано, что непосредственное воздействие МСУНТ в зависимости от их длины вызывает выделение цитокинов из макрофагов, а не из мезотелиальных клеток. При этом обработка мезотелиальных клеток кондиционированной средой на основе обработанных УНТ макрофагов, привела к усилению секреции цитокинов. В другом исследовании было обнаружено, что МСУНТ стимулируют макрофаги продуцировать бета-трансформирующий фактор роста (TGF-β1) и фактор роста тромбоцитов (PDGF), что способствует превращению легочных фибробластов в миофибробласты и является основным фактором развития фиброза [142].

Токсичность фуллеренов

Крайне противоречивые данные опубликованы по нанобезопасности фуллеренов. По одним данным, фуллерены C_{60} считаются малотоксичными

(1200-2500 мг/кг) [33, 72], по другим – представляют серьезную опасность для человека [143], имеют общую токсичность на уровне 2500 мг/кг [33].

Хотя в экспериментах *in vivo* не было отмечено ни острой, ни хронической токсичности, настораживает факт накопления фуллеренов в организме. В обзоре [144] проведен подробный анализ токсического действия фуллеренов *in vivo* при поступлении через дыхательную систему (ингаляционно и интратрахеально), желудочно-кишечный тракт (перорально и внутрижелудочно), кожу и слизистые оболочки, а также при парентеральном введении (внутрибрюшинно, внутривенно). Было показано, что при ингаляционном поступлении фуллерена местно развивались незначительные и кратковременные воспалительные эффекты, а серьезные патологические нарушения в тканях легких были обусловлены высокими дозами НЧ. Фуллерены не раздражали кожные покровы и слизистую оболочку глаз, не проявляли сенсибилизирующих свойств и не проникали в глубокие слои кожи. При пероральном поступлении не наблюдалось значимых токсических эффектов, поэтому был сделан вывод о низкой степени абсорбции фуллерена из желудочно-кишечного тракта и его эффективной экскреции.

Были получены модифицированные C_{60} фуллерены, проявляющие высокую избирательную токсичность [33]. Предполагается токсичность и водорастворимого фуллерена C_{60} [145].

В работе [146] для фуллеренов предлагается в качестве механизма токсичности окислительный стресс.

Цитотоксичность наночастиц TiO_2

Широкое применение наночастиц диоксида титана (НЧ TiO_2) в товарах потребления, включая косметические средства, краски, фармацевтические препараты, пищевые добавки и т.д., является результатом их способности придавать непрозрачность и белизну [147, 148]. В последние годы большой интерес вызвал фотокатализируемый эффект уничтожения наночастицами TiO_2 раковых клеток [149-151].

Потенциальный механизм цитотоксичности, вызванной нерастворимыми НЧ TiO_2, вызывает споры. В работе [152] эти НЧ даже считаются нетоксичным природным наноматериалом. И, наоборот, в некоторых сообщениях указана потенциальная токсичность НЧ TiO_2, включая их способность индуцировать окислительный стресс, генотоксичность и иммунотоксичность [153, 154]. Однако механизмы этих токсических эффектов все еще не ясны, поэтому важна оценка цитотоксичности НЧ TiO_2 как методами *in vivo* так и *in vitro*. В отличие от других НЧ, таких как ZnO, квантовые точки и т.п., НЧ TiO_2 не выделяют токсичных ионов, поэтому токсичность этих частиц можно объяснить зависящим от размера НЧ взаимодействием между наночастицами и внутриклеточными биомолекулами, адсорбированными на НЧ, т.е. образованием «белковой короны» [155-157]. Эти взаимодействия приводят к генерации АФК, деполяризации митохондрий, прорыву цитоплазматической мембраны, внутриклеточному притоку кальция и выделению цитокинов [158-160].

В работе [156] исследовали влияние размеров НЧ TiO_2 на их фототоксичность. Результаты показали, что гибель клеток, обработанных 10 нм НЧ TiO_2 после фотоактивации ультрафиолетовым светом, была значительно выше, чем у клеток, обработанных более крупными частицами 20 и 100 нм. Более того, цитотоксичность нефотоактивированных НЧ размером 10, 20 и 100 нм была значительной для клеток, обработанных этими НЧ. Кроме того, клетки, обработанные фотоактивированными НЧ размером 10 нм, демонстрировали более высокую генерацию митохондриального супероксида по сравнению с НЧ размером 20 и 100 нм.

Более высокая цитотоксичность более мелких НЧ, связана с их большей площадью поверхности и, следовательно, содержанием большего количества молекул, подвергшихся воздействию. Фототоксичность этих НЧ можно снизить с помощью покрытия их поверхности хитозаном или сополимером этилена с малеиновым ангидридом (PEMA) за счет предотвращения адсорбции биомолекул с образованием гидроксильных радикалов ($^{\bullet}OH$) в процессах фотоактивации [156].

В другой работе была изучена токсичность, зависящая от размера НЧ, как TiO_2, так и сополимера молочной и гликолевой кислот (PLGA). Было показано, что биомедицинские НЧ PLGA не проявляют заметного цитотоксического эффекта по сравнению с НЧ TiO_2. Тем не менее, меньшие наночастицы PLGA могут инициировать высвобождение TNF-α, а 200 нм наночастицы PLGA не вызывали отрицательного ответа от клеток. Более значимый цитотоксический эффект наблюдался в клетках, обработанных НЧ TiO_2, особенно при концентрациях выше 100 мкг/мл. Зависимость цитотоксичности от размера, как наночастиц PLGA, так и TiO_2 можно объяснить меньшими размерами и большей удельной поверхностью и, следовательно, воздействием на большее число поверхностных молекул, что приводит к адсорбции большего числа биомолекул, например, окружающих их белков [161].

Цитотоксичность квантовых точек

Квантовые точки (КТ), коллоидные полупроводниковые наночастицы, являются перспективным типом НЧ. Они обладают уникальными оптическими свойствами, включая высокий квантовый выход флуоресценции, широкое поглощение, узкую эмиссию и высокую фотостабильность. Эти свойства делают КТ привлекательным кандидатом для визуализации *in vivo* вместо флуоресцентных красителей [162, 163]

Как и другие НЧ, цитотоксичность КТ зависит от таких параметров, как размер, форма, концентрация, заряд, окислительно-восстановительная способность, покрытие поверхности и механическая стабильность этих частиц. Токсичность непокрытого ядра CdSe и CdTe КТ была исследована в нескольких работах. Воздействие токсичности этих неорганических наночастиц происходит по двум основным механизмам [164-167]:

1. Ионы Cd^{+2}, существующие в структуре КТ:

Эти токсичные ионы вызывают токсические эффекты несколькими способами, такими как вмешательство в репарацию ДНК и замещение физиологического

Zn. Ионы Cd^{+2} усиливают окислительный стресс, но они не могут непосредственно генерировать свободные радикалы.

2. Образование свободных радикалов:

КТ CdSe и CdTe являются высокореактивными, поэтому фотоактивация этих КТ с помощью видимого или ультрафиолетового света приводит к их окислению. Действительно, фотон света может генерировать возбуждение КТ, которое переносится на молекулярный кислород, образуя синглетный кислород. Реакция синглетного кислорода с биологическими молекулами может приводить к образованию свободных радикалов.

На примере КТ CdSe и CdS было показано [168], что изменение состава ядра и химии поверхности КТ, приводит к их различной цитотоксичности. Первые давали радикалы $^{\bullet}OH$ сразу после активации светом, в то время как вторые требовали интенсивного облучения для получения эквивалентного количества радикалов. Следовательно, токсичность, наблюдаемая для КТ CdSe, может быть непосредственно связана с образующимися радикалами $^{\bullet}OH$.

Таким образом, цитотоксичность коллоидных НЧ можно контролировать и устранять путем выбора подходящего материала для ядра КТ и подходящих условий облучения [168].

Цитотоксичность наночастиц золота

Наночастицы золота (НЧЗ) являются одними из наиболее перспективных неорганических НЧ, которые вызывают научный и технологический интерес благодаря простоте их синтеза, химической стабильности и превосходным оптическим свойствам. Эти уникальные свойства НЧЗ делают их привлекательным инструментом для диагностики и лечения рака [169-171].

Большинство научных исследований *in vitro* свидетельствует о том, что НЧЗ нетоксичны для клеток. Оценка цитотоксичности НЧЗ имеет важное значение из-за широкого применения НЧЗ в биомедицине. Степень цитотоксичности НЧЗ зависит от их размера, формы и окружающих лигандов [172, 173]. Анизотропные НЧЗ потенциально имеют бóльшую способность к окислению, чем изотропные, из-за высокой площади поверхности воздействия и дефектов. Сферические НЧЗ, как показано в некоторых работах, пригодны для биомедицинского применения [174-176].

Были исследованы эффекты цитотоксичности НЧЗ размером 5 и 15 нм *in vitro* на линии клеток эмбриональной фибробласты мыши (Balb/3T3). Чтобы понять наблюдаемые различия в цитотоксичности двух различных размеров НЧЗ, авторы работы [177] исследовали поглощение и внутриклеточное распределение НЧ на Balb/3T3.

Результаты показали, что цитотоксичность НЧЗ проявляется только для клеток, обработанных НЧЗ размером 5 нм, в то время, как для НЧЗ размером 15 нм не было обнаружено никакой токсичности. Этот эффект связан с бóльшим количеством НЧЗ размером 5 нм, поглощенным клетками по сравнению с более крупными частицами (15 нм) [177].

Цитотоксичность наночастиц серебра

Благодаря антимикробным свойствам, наночастицы серебра (НЧС) широко используются в большом ряде потребительских товаров, включая косметику, электронику, бытовую технику, текстильные изделия и продукты питания [178, 179]. В последнее десятилетие НЧС использовались в медицинских целях, например, для доставки лекарств, проектирования биодатчиков, как контрастные вещества для визуализации и т. д. [180-182]. НЧС являются актуальными претендентами на роль альтернативы современным антибиотикам [183]. Соответственно, анализ токсичности НЧС является важным фактором, который следует учитывать при их применении в биомедицинских целях. Цитотоксичность НЧС связана с окислением НЧ до ионов Ag^+, которые очень токсичны для биологических систем и клеточных компонентов [184-187].

В работе [188] показано, что НЧС в водной системе более токсичны по сравнению с объемным серебром из-за присутствия растворенного кислорода, восстановление которого на поверхности НЧ приводит к выделению H_2O_2. Кроме того, результаты показали, что генерация АФК наночастицами Ag протекает эффективней, чем НЧС крупного размера.

В работе [129] была изучена токсичность тщательно охарактеризованных НЧС в зависимости от их размера и покрытия поверхности при воздействии на клетки легких человека. В этом исследовании рассматривались аспекты, которые часто упускаются из внимания в исследованиях нанотоксикологии, такие как зависимость от времени, степени агломерации и выделения ионов. Исследования показали зависящую от размера цитотоксичность НЧС, поскольку из исследованных концентраций НЧ (5-50 мг/мл) только частицы размером 10 нм могли влиять на жизнеспособность клеток легких человека. Несмотря на различия в агломерации частиц размером 10 нм в случае покрытия из цитрата и поливинилпирролидона (ПВП), цитотоксичность не зависела от вида покрытия поверхности частиц.

Все тестируемые НЧС (размером 10, 40, 50 и 75 нм) через 24 часа проявляли генотоксичность, т.е. вызывали увеличение общего повреждения ДНК. Измерения проводились методом щелочного одноклеточного гель электрофореза. Полученные результаты свидетельствуют о разных механизмах цитотоксичности и генотоксичности. Однако при этом не наблюдалось увеличения образования внутриклеточного АФК; поэтому наблюдаемое взаимодействие с тиол- и аминогруппами биомолекул и появление эффекта токсичности на клеточные компоненты, по-видимому, были результатом внутриклеточного поглощения Ag. Таким образом, это исследование показывает, что НЧС размером 10 нм являются цитотоксичными для клеток легких человека и что наблюдаемая токсичность связана со скоростью внутриклеточного выделения Ag - эффектом «троянского коня» [129].

В работе [21] было показано формирование отека мозга при нарушении гематоэнцефалического барьера при введении наночастиц серебра и меди *in vivo* на модели крыс при внутривенном введении (доза 30 мг/кг).

Цитотоксичность дендримеров

Дендримеры представляют собой наноразмерные (диапазон размеров от 1 до 10 нм), радиально-симметричные полимерные молекулы с четко определенной, однородной и монодисперсной структурой, которая имеет симметричное ядро, внутреннюю оболочку и внешнюю оболочку [189, 190]. Они имеют древообразную структуру с регулярными ответвлениями, все ветви дендримера имеют общую центральную группу. Дендример первого поколения (первой генерации) имеет одну точку ветвления (G1) в каждой ветви, второго поколения (G2) - две точки ветвления и т. д. Такое строение дендримеров получают в ходе многостадийного процесса их синтеза (рис. 10).

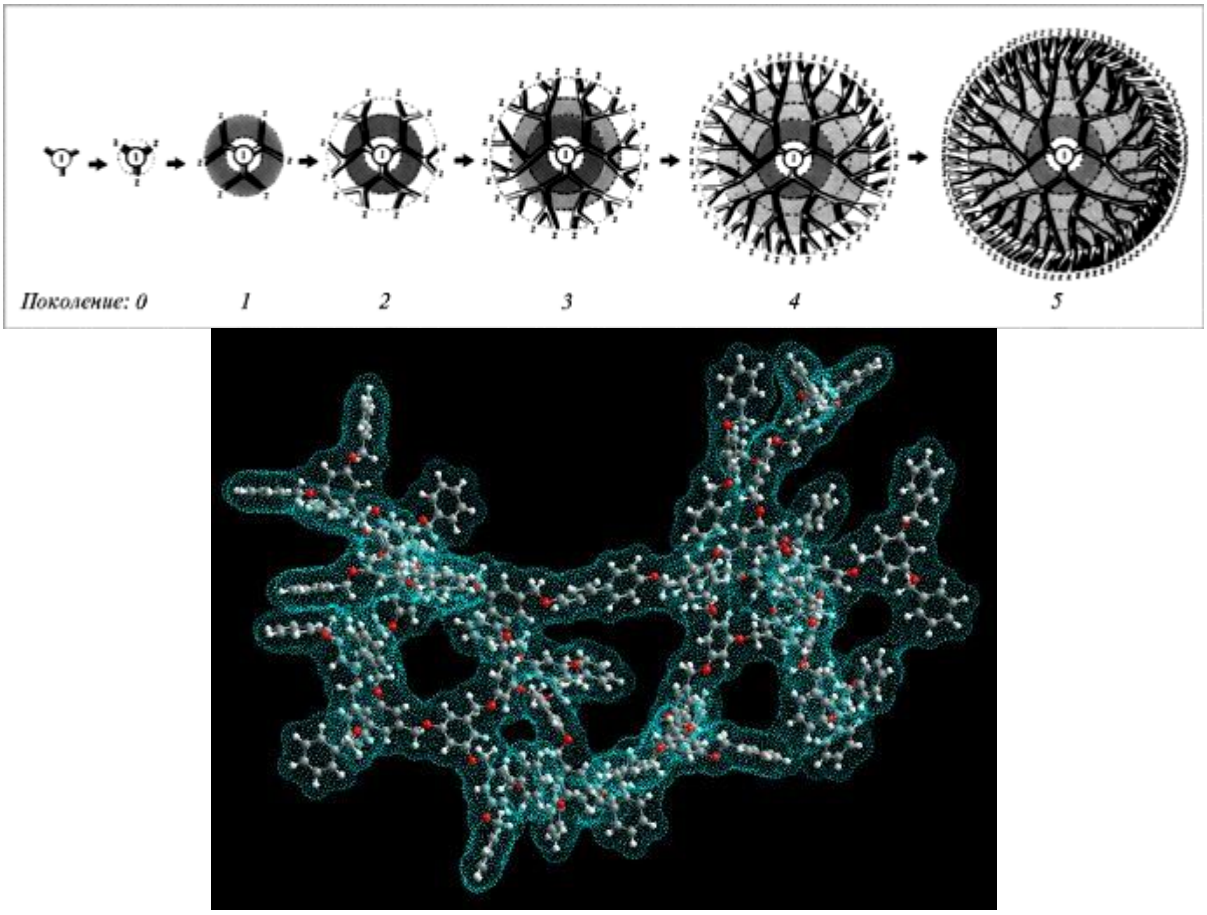


Рис. 10. Схема синтеза дендримера, растущего с сердцевины, и объемная структура дендримера.

Дендримеры имеют уникальный комплекс физико-химических свойств, что позволяет использовать их в самых разных областях, они активно исследуются с 1980-х гг. и на сегодняшний день получены уже сотни макромолекул различного типа. Например, дендримеры могут служить своеобразными контейнерами для создания системы металлических НЧ практически одинакового размера, которые могут использоваться как катализаторы химических реакций, при изготовлении электронных устройств, специальных покрытий. Дендримеры с фотохромными группами применяются в оптических устройствах. Способность к образованию комплексов с другими

молекулами с контролируемой стабильностью и отсутствием иммуногенности дает возможность использовать дендримеры в медицине в качестве носителей для адресной доставки генов и лекарственных препаратов.

Благодаря контролируемым и воспроизводимым с большой точностью размерам макромолекул, дендримеры используются для калибровки в масс-спектрометрии, электронной и атомной спектроскопии, ультрафильтрации. Дендримеры, содержащие тяжелые металлы, используются в медицинской диагностике в качестве рентгеноконтрастных реагентов. Предлагается использование дендримеров для диагностики и лечения рака [191]. Получены данные, свидетельствующие о том, что у нейтральных фосфор-содержащих дендримеров поколений G3-G4 существует потенциальная возможность применения в противовоспалительной терапии и, вероятно, лечении аутоиммунных заболеваний [192].

Большинство исследователей считает, что дендримеры не обладают сколь-нибудь значительной цитотоксичностью и не вызывают необратимых повреждений при накоплении в живом организме.

В обзоре [193] рассматриваются биораспределение, токсичность и фармакокинетика чистых дендримеров и их комплексов с нуклеиновыми кислотами (дендриплексы) на животных моделях, включая мышей, крыс, кроликов и морских свинок. Хотя дендримеры и дендрипсы накапливались в печени, поджелудочной железе, сердце и почках временно, они не наносили необратимых повреждений. После введения немодифицированных катионных дендримеров наблюдались нежелательные эффекты, которые уменьшались при длительном дозировании вследствие развития противодействующих механизмов. После того, как дендримеры переставали вводить животным, появившиеся нарушения обычно возвращались к нормальному уровню в течение периода восстановления. Авторы пришли к заключению, что почти все дендримеры ранних и средних поколений нетоксичны *in vivo*, несмотря на проявление некоторых цитотоксических эффектов *in vitro*. Поздние поколения немодифицированных катионных дендримеров имеют некоторую токсичность *in vivo* при высоких дозах.

Утверждается, что токсический эффект дендримеров можно обнаружить только у катионных дендримеров, в частности, дендримера PAMAM G3 при исследованиях *in vitro* культуры клеток аденокарциномы легких A549. Исследование механизма токсичности показало, что дендример запускает программу гибели клетки – аутофагию. Токсичность удалось снизить с помощью ингибитора аутофагии 3-метиладенина - исследования как *in vitro*, так и *in vivo* у мышей показали, что на фоне приёма PAMAM G3 животные меньше страдали от токсического действия дендримера [194].

В случае появления токсичности, ее можно снизить с помощью модификации дендримеров, например, нейтрализация поверхностного заряда дендримеров в дендрипсах приводила к меньшей токсичности *in vivo*. В целом, цитотоксичность дендримеров зависит от уровня поколения, количества и природы поверхностных групп. Чем больше уровень поколения и количество положительных зарядов на поверхности, тем выше цитотоксичность.

Цитотоксичность дендримеров можно уменьшить с помощью химической модификации наномолекул - введение в молекулу привитых групп ПЭГ, ацетильных, карбогидратных и других фрагментов не влияло на жизнеспособность клеток или влияло незначительно, при этом другие полезные свойства сохранялись [195].

Цитотоксичность наноглины

К наноглинам относят глинистые минералы с филлосиликатной или листовой структурой, толщина листов которых имеет порядок размеров около 1 нм, а линейные размеры поверхности составляют 50–150 нм. Их используют для создания полимерных нанокомпозитов с улучшенными свойствами: повышенной механической прочностью и пониженными газопроницаемостью и воспламеняемостью для применения в пищевой упаковке, автомобильной и медицинской промышленности [196, 197]. Наиболее распространенным типом наноглин является монмориллонит, получаемый из глинистой фракции почвы.

Поскольку композиты, в состав которых входят наноглины, используются в потребительских товарах, важно исследовать взаимодействие полученных продуктов с биологическими системами.

Авторы статьи [198] исследовали возможную токсичность образцов Cloisite Na^+ (чистый монтмориллонит) и Cloisite 30B (органически модифицированный монтмориллонит) и продуктов их термического разложения на модели эпителиальных клеток легких человека. Было обнаружено, что наноглины вызывали значительные токсические эффекты, при этом Cloisite 30B показал зависящее от времени уменьшение количества живых клеток и жизнеспособности клеток по сравнению с контролем и немодифицированной наноглиной, соответственно. Продукты термического разложения вызывали менее сильные токсичные эффекты, во всех случаях наблюдались изменения в морфологии клеток. Морфологические, поведенческие клеточные изменения и изменения жизнеспособности клеток, по мнению авторов, показывают, что наноглины могут оказывать токсикологическое воздействие как при использовании их в промышленности, так и при попадании в окружающую среду. Предполагаемые механизмы токсического воздействия НЧ монтмориллонита подтверждают биочувствительность клеток, аналогичную воздействию других НМ (рис. 11).

Анализ данных, полученных в работе [199] показал, что химический состав органических модификаторов влияет как на физические, так и на химические характеристики наноглин, а также на их токсичность.

В то же время исследования токсичности глинистых НЧ (монтмориллонит, галлуазит, каолин и бентонит), проведенные на простейшем модельном организме *P. caudatum* показали, что в отношении этого организма изученные НЧ наноглин проявляли очень низкую токсичность или их токсичность отсутствовала, тогда как оксид графена был токсичен [200].

В работе [201] было показано, что внутрижелудочное введение крысам в течение 28 дней наноглины приводит к снижению относительной массы печени, активности конъюгирующих ферментов печени и антагонистической

активности бифидофлоры, гиперпродукции дрожжевой микрофлоры толстой кишки и сделан вывод, что наноглины, присутствие которых возможно в пищевых продуктах, должны стать объектом гигиенического нормирования.

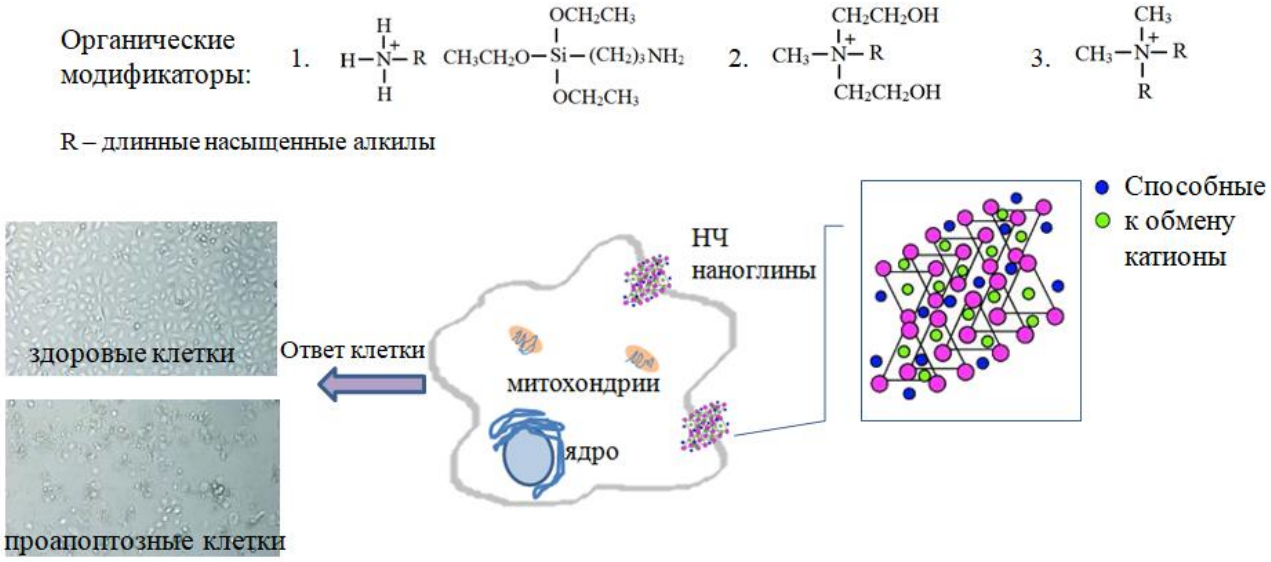


Рис 11. Схематическое изображение механизма токсического воздействия органически модифицированной наноглины на клетку. Фотографии клеток взяты из [199].

НАНОИНФОРМАТИКА

Наноинформатика это возникшая с 2010 г. дисциплина, включающая в себя методы сбора, обработки и распространения данных по наноматериалам и нанотехнологиям [34, 202, 203]. Авторы обзора [202] подчеркивают, что наноинформатика не может рассматриваться как простое применение информатики к нанотехнологиям в силу ее междисциплинарного характера, перманентной эволюции структуры данных, многофакторности описания материалов и устройств, вариации номенклатуры свойств при переходе к новым объектам. Ниже коротко рассмотрены наиболее популярные информационные ресурсы по свойствам НМ.

Описание современных баз данных и онтологий по наноматериалам и нанотехнологиям

Информационные ресурсы по НМ подробно рассмотрены в обзорах [34, 202, 203]. Большинство из них ориентировано на медико-биологическую тематику (англ. EHS – Environment, Health and Safety) и включают информацию о воздействии наноструктур на всех уровнях (молекулярном, клеточном и всего организма) и связанные с этим проблемы токсикологии и гигиены, использование наноматериалов для диагностики и терапии и т.п. По-видимому, это объясняется высоким уровнем информатизации экологии и здравоохранения.

В таблице 3 представлен обзор баз данных по НМ и нанотехнологиям.

Таблица 3. Зарубежные базы знаний и базы данных, включающие информацию о НМ и нанотехнологиях

№	Название	Описание	Ссылка
1	Nanomaterial Biological Interactions Knowledgebase (NBI)	База знаний содержит аннотированные данные по характеристикам НМ (чистота, размер, форма, заряд, состав, функциональные мвойства, агломерация), методам синтеза и биологическим взаимодействиям НМ	[204]
2	InterNano	Охватывает не только EHS-область, но и другие виды промышленно-производимых НМ	[205]
3	Nano-EHS Database Analysis Tool	Содержит краткое и полное описание базы данных по НМ и их потенциальному воздействию на здоровье человека	[206]
4	Nanoparticle Information Library (NIL)	Целью NIL является помощь специалистам в области гигиены труда, работникам промышленности и исследователям в обмене информацией по НМ, включая их влияние на здоровье и вопросы, связанные с безопасностью обращения с НМ	[207]
5	Nanomaterials Registry	БД физико-химических свойств НМ и данных о биологических и экологических последствиях их использования	[208]
6	National Toxicology Program Database	База данных для разработки и применения современных инструментов токсикологии и молекулярной биологии для идентификации в окружающей среде веществ, которые могут влиять на здоровье человека	[209]
7	Nano-HUB	Поисковая база данных по нанобио-инструментам	[210]
8	National Center for Biomedical Ontology Bioportal	Использованию биомедицинских онтологий для помощи по управлению и анализу данных, полученных из сложных экспериментов	[211]
9	ISA-TAB-Nano	Стандарт, устанавливающий формат для представления и обмена информацией о НМ, малых молекулах и биологических пробах, включает данные испытаний в форме электронных таблиц или текстовых данных с разделением табуляцией	[212]
10	caNanoLab	Портал для обмена данными по биомедицинским нанотехнологиям	[213]
11	Toxicology Data Network (TOXNET)	Сеть, включающая базы данных по токсикологии, опасным химическим веществам, гигиене окружающей среды и токсичным выбросам	[214]
12	Nanotechnology Characterization Laboratory	Лаборатория по характеризации нанотехнологий выполняет и стандартизирует доклинические испытания НМ, предназначенных для лечения и диагностики рака	[215]
13	Collaboratory for	Сервис по сбору, систематизации и	[216]

	Structural Nanobiology)	соотнесению структурных, физико-химических, биологических и биомедицинских данных НМ	
14	Toxicology Literature Online	Литература по токсикологии	[217]
15	OECD	База данных по исследованию безопасности промышленно получаемых наноматериалов	[218]
16	NanoE-Tox	База данных по экотоксикологии 8 типов инженерных НМ	[73]

На рис.12 представлена диаграмма, показывающая распределение информации, доступной в БД NanoLab по различным типам НМ.

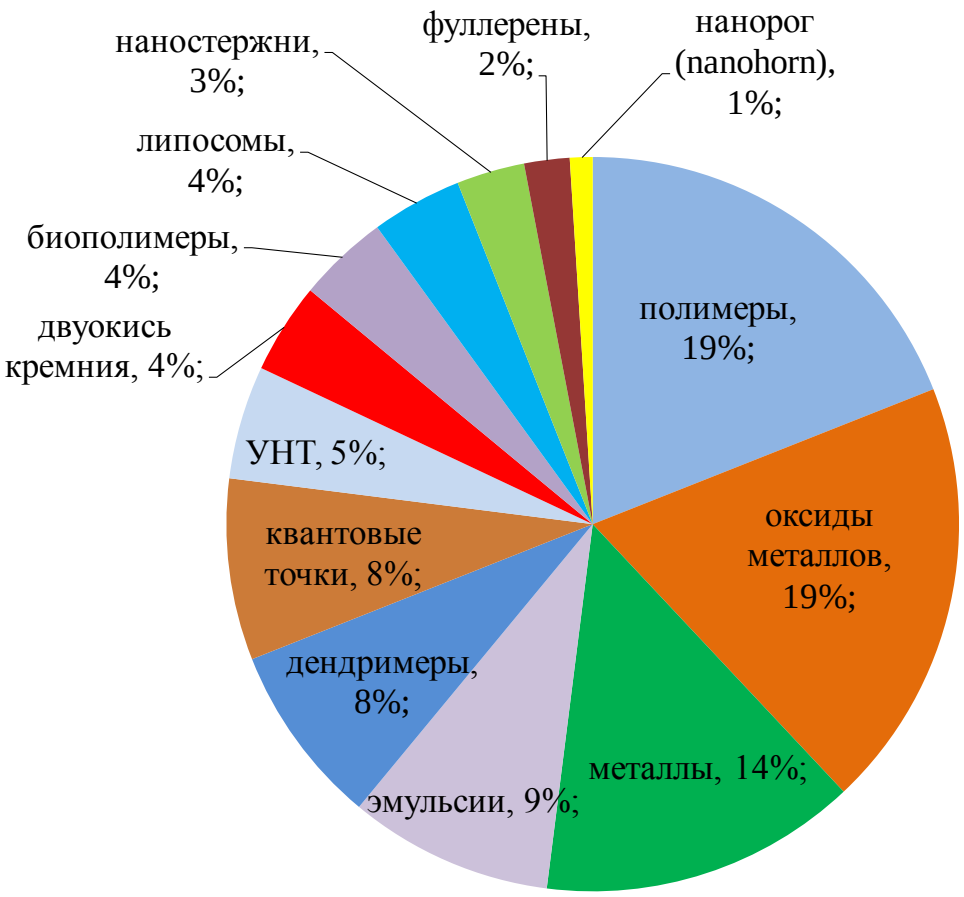


Рис. 12. Диаграмма расспределения информации, доступной в БД caNanoLab по различным типов НМ.

В качестве примера рассмотрим небольшую БД из табл. 3 - NanoE-Tox, которая включает в себя информацию по экотоксикологии восьми типов инженерных НМ различного химического состава: углеродных нанотрубок, фуллеренов, НЧ серебра (Ag), диоксида титана (TiO_2), оксида цинка (ZnO), диоксида церия (CeO_2), оксида меди (CuO) и оксидов железа (FeO_x, Fe_2O_3, Fe_3O_4). NanoE-Tox объединяет данные из 224 статей и содержит 1518 значений токсичности (EC_{50}/LC_{50}/NOEC) с соответствующими условиями испытаний и физико-химическими параметрами НМ, а также с предполагаемыми

механизмами токсичности и поглощения НМ в организмах. 35% данных в NanoE-Tox относится к экотоксичности НЧ Ag, за ними следуют НЧ TiO_2 (22%), CeO_2 (13%) и ZnO (10%). Большая часть данных получена из исследований на ракообразных (26%), бактериях (17%), рыбах (13%) и водорослях (11%). Порядок токсичности НМ, определенный на основе средних значений токсичности наиболее чувствительного организма, был следующим:

$$Ag > ZnO > CuO > CeO_2 > УНТ > TiO_2 > FeO_x.$$

Онтология в информатике это попытка всеобъемлющей и подробной формализации некоторой области знаний с помощью концептуальной схемы. Обычно такая схема состоит из структуры данных, содержащей все релевантные классы объектов, их связи и правила (теоремы, ограничения), принятые в этой области. Для наноразмерных объектов и нанотехнологий также разрабатываются онтологии, наиболее полезные и удобные из них представлены в таблице 4.

Таблица 4. Онтологии по НМ

№	Название	Описание	Ссылка
1	Nano Partical Ontology	Ресурс, разработанный для получения информации по наноматериалам и нанотехнологиям (описание, получение, характеристики), используемым в области онкологических исследований	[219]
2	Chemical Entities of Biological Interest (ChEBI)	База данных и онтология химических объектов, представляющих биологический интерес.	[220]
3	eNanoMapper	Онтология включает словарь основных терминов, применяемых в исследованиях по безопасности НМ	[221]

БД и онтологии по экотоксичности широкого спектра НМ позволяют вместо использования дорогостоящих и этически проблемных биоанализов применять методы прогнозирования биологического и экотоксикологического воздействия НМ на основе известного принципа количественного соотношения структура-активность (Quantitative Structure-Activity Relationship, QSAR). Одно из новых направлений в этой области - разработка принципа QSAR, применительно к наночастицам - QNARs (Quantitative Nanostructure-Activity Relationships, QNARs) [222-226]. Модели QSAR/QNARs являются альтернативой испытаниям на животных, они сокращают время экспериментов и минимизируют затраты [227].

Единая компьютерная база данных по наноматериалам и нанотехнологиям, используемым в Российской Федерации (реестр) представлена на сайте [228]. Описано применение разработанной авторами работы [229] реляционной базы данных «Биобезопасность наноматериалов» для экотоксикологической оценки потенциальной опасности углеродного наноструктурного материала.

Для того, чтобы представленные в нашем исследовании базы данных способствовали безопасному развитию нанотехнологий необходимо, чтобы:

- в исследованиях, связанных с нанотехнологиями, использовались согласованные стандарты и термины онтологий;
- журналы приняли единые форматы для обеспечения единообразного представления информации;
- авторы размещали свои результаты в базах данных;
- к данным по НМ был свободный и неограниченный доступ, что позволит специалистам по наноинформатике создавать инструменты, которые принесут пользу широкому кругу специалистов в области нанотехнологий;
- был открытый доступ к научным публикациям по нанотехнологиям для более полного анализа информации в области нанотехнологий.
- более интенсивно развивались альтернативные расчетные методы и модели для прогнозирования и оценки токсичности НМ, такие как, например, QSAR/QNARs, которые не требуют испытаний на животных и минимизируют затраты.

ВЫВОДЫ

Совокупность всей представленной информации по нанобезопасности, нанотоксикологии, наноинформатике свидетельствует о том, что нет оснований ограничивать развитие нанотехнологий, так как это весьма перспективное направление науки и техники, которое, несомненно, уже приносит и принесет в будущем много выгоды и пользы. Некоторые типы НМ в определенных дозах и условиях проявляют токсичность, как для природной среды, так и для живых организмов, в том числе для человека, но это можно и нужно контролировать.

Для обеспечения безопасности и контроля необходимо разрабатывать меры по нанобезопасности, минимизировать риски, применять более безопасный дизайн НМ, накапливать и анализировать экспериментальные данные и другую информацию, изучать механизмы токсического воздействия НЧ, разрабатывать нормативы, методы и приборы определения токсичности, расширять и использовать для исследований НМ базы данных, онтологии, современные методы моделирования рисков и прогнозирования свойств НМ на основе соотношений структура-активность. Главное – применять в вопросах безопасности комплексный подход, определять приоритетные направления и задачи, своевременно реагировать на возникающие проблемы, и тогда все это будет способствовать поддержанию безопасной и экологически чистой среды и защите здоровья человека.

Список литературы:

1. *Лысцов В.Н., Мурзин Н.В.* Проблемы безопасности нанотехнологий. М.: МИФИ, 2007. 70с.
2. Nanoengineering: Global Approaches to Health and Safety Issues. Ed. by P.I. Dolez. Elsevier. 2015. 736 p. https://www.elsevier.com/books/nanoengineering/dolez/978-0-444-62747-6 (дата обращения.20.10.2017).
3. Approaches to safe nanotechnology. Managing the health and safety concerns associated with engineered nanomaterials. 2009. DHHS (NIOSH) publication No.009-125. 104 p.
4. Нанотехнологии и здоровье населения: научные данные и управление рисками. Отчет о совещании экспертов ВОЗ 10-11 декабря 2012 г., Бонн, Германия.

http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0004/242788/e96927r.pdf (дата обращения 20.10.2017).
5. *Витязь П.А., Свидунович Н.А., Куис Д.В.* Наноматериаловедение. Минск: Высш. школа, 2015. 511с.
6. *Jones C.F., Grainger D.W. In vitro* assessments of nanomaterial toxicity // Adv. Drug Deliver. Rev. 2009. V. 61. P. 438-56.
7. *Kunhikrishnan A. et al.* Sources, distribution, environmental fate, and ecological effects of nanomaterials in wastewater streams // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2015. V. 45. P. 277-318.
8. Об утверждении Концепции токсикологических исследований, методологии оценки риска, методов идентификации и количественного определения наноматериалов. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 31 октября 2007 г. № 79. https://rg.ru/2007/12/01/koncepciya-doc.html (дата обращения 20.10.2017).
9. National Nanotechnology Initiative. https://www.nano.gov/2018budgetsupplement (дата обращения.20.10.2017).
10. Horizon 2020. https://ec.europa.eu/programmes/horizon2020/en/h2020-section/nanotechnologies (дата обращения 20.10.2017).
11. Nanosafety Cluster Compendium https://www.nanosafetycluster.eu/home/european-nanosafety-cluster-compendium.html (дата обращения 20.10.2017).
12. http://www.oecd.org (дата обращения 20.10.2017).
13. Президентская инициатива «Стратегия развития наноиндустрии» от 24.04.07 № ПР-668 http://www.rusnor.org/pubs/reviews/7454.htm (дата обращения 20.10.2017).
14. http://www.fcpir.ru/about/priorities_and_critical_technologies/priority_lines/ (дата обращения 20.10.2017).
15. www.portalnano.ru (дата обращения 20.10.2017).
16. *Elder A. et al.* Translocation of inhaled ultrafine manganese oxide particles to the central nervous system // Environ. Health Perspect. 2006. V. 114(8). P. 1172-1178.
17. *Wang J. et al.* Potential neurological lesion after nasal instillation of TiO_2 nanoparticles in the anatase and rutile crystal phases // Toxicol. Lett. 2008. V. 183(1-3). P. 72-80.
18. *Зайцева Н.В. и др.* Токсиколого-гигиеническая характеристика некоторых металлсодержащих наночастиц при различных способах экспозиции: бионакопление и морфофункциональные особенности воздействия // Токсикол. вестник. 2017. № 1. С. 27-34.
19. *Zhu M.T. et al.* Particokinetics and extrapulmonary translocation of intratracheally instilled ferric oxide nanoparticles in rats and the potential health risk assessment // Toxicol. Sci. 2009. V. 107(2). P. 342-351.
20. *Morozov V.N. et al.* Ballistic Penetration of Highly Charged Nanoaerosol Particles through a Lipid Monolayer // Langmuir. 2017. V. 33 (32). P. 7829-7837.
21. *Sharma H.S. et al.* Influence of Nanoparticles on Blood–Brain Barrier Permeability and Brain Edema Formation in Rats // Brain Edema XIV. Acta Neurochirurgica Supplementum. 2010. V. 106. P. 359-364.
22. *Tagami T., Taki M., Ozeki T.* Nanoparticulate Drug Delivery Systems to Overcome the Blood-Brain Barrier. In: Lu ZR., Sakuma S. (eds) Nanomaterials in Pharmacology. Methods in Pharmacology and Toxicology. New York: Humana Press, 2016. P. 333-347.
23. *Betzer O. et al.* The effect of nanoparticle size on the ability to cross the blood–brain barrier: an *in vivo* study // Nanomedicine. 2017. V. 12. No. 13. P. 1533-1546.
24. *Zhang C. et al.* Induction of size-dependent breakdown of blood-milk barrier in lactating mice by TiO_2 nanoparticles // PLoS ONE. 2015. V. 10. P. e0122591.
25. *Gao X. et al.* Effects of developmental exposure to TiO_2 nanoparticles on synaptic plasticity in hippocampal dentate gyrus area: an *in vivo* study in anesthetized rats // Biol. Trace Elem. Res. 2011. V. 143. P. 1616-1628.

26. *Melnik E.A. et al.* Transfer of silver nanoparticles through the placenta and breast milk during *in vivo* experiments on rats // Acta Naturae. 2013. V. 5. P. 107-115.
27. *Higashisaka K. et al.* Nano-safety Research: Examining the Associations among the Biological Effects of Nanoparticles and Their Physicochemical Properties and Kinetics // Biol. Pharm. Bull. 2017. V. 40. No. 3. P. 243-248.
28. *Leite P.E.C., Pereira M.R., Granjeiro J.M.* Hazard effects of nanoparticles in central nervous system: Searching for biocompatible nanomaterials for drug delivery // Toxicology *In Vitro*. 2015. Vol. 29. No. 7. P. 1653-1660.
29. *Feng X. et al.* Central nervous system toxicity of metallic nanoparticles // Int. J. Nanomedicine. 2015. V. 10. No. 1. P. 4321-4340.
30. *Fröhlich E.E., Fröhlich E.* Cytotoxicity of Nanoparticles Contained in Food on Intestinal Cells and the Gut Microbiota // Int. J. Mol. Sci. 2016. V. 17(4). P. 509.
31. *Mehra N.K. et al.* Safety and toxicity of nanomaterials for ocular drug delivery applications // Nanotoxicology. 2016. V. 10(7). P. 836-860.
32. *Gleiter H.* Nanostructured materials: basic concepts and microstructure //Acta Materialia. 2000.V. 48. P. 1-29.
33. *Каркищенко Н.Н.* Нанобезопасность: новые подходы к оценке рисков и токсичности наноматериалов // Биомедицина. 2009. № 1. С. 5-27.
34. *Panneerselvam S., Choi S.* Nanoinformatics: Emerging Databases and Available Tools // Int. J. Mol. Sci. 2014. V. 15. P. 7158-7182.
35. *Потапов А.И. и др.* Безопасность наночастиц и наноматериалов для окружающей и производственной среды // Гигиена и санитария. 2013. № 3. С. 8-14.
36. International Organization of Standardization: Nanotechnologies – Vocabulary, ISO/TS 80004: 2010-2016. www.iso.org/obp/ui/#iso:std: iso:ts:80004:-1:ed-1:v1:en (дата обращения 20.10.2017).
37. ISO/TR 11360:2010. Nanotechnologies - Methodology for the classification and categorization of nanomaterials.
38. ASTM International: E 2456-06 Terminology for Nanotechnology. ASTM International, West Conshohocken, USA (2008).
39. *Oberdörster G. et al.* An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles // Environ. Health Persp. 2005. V. 113. P. 823-839.
40. *Oksel C. et al.* Evaluation of existing control measures in reducing health and safety risks of engineered nanomaterials // Environ. Sci.: Nano. 2016. Issue 4. P. 869-882.
41. *Hjorth R., van Hove L., Wickson F.* What can nanosafety learn from drug development? The feasibility of “safety by design” // Nanotoxicology. 2017. V. 11, No. 3, P. 305-312.
42. *Горюнов В.А., Чуйков А.М., Плотников Д.С.* Вопросы безопасности наноматериалов. Оценка рисков воздействия наноматериалов // Межд. научно-практ. конф. Комплексные проблемы техносферной безопасности. 2017. Воронеж. http://www.xn----9sbb.su/stat.html (дата обращения.20.10.2017).
43. *Горбунова Н.А., Туниева Е.К.* Риски и безопасность использования нанотехнологий пищевых продуктов: обзор // Теория и практика переработки мяса. 2016. № 3. С. 35-47.
44. *Соседова Л.М.* Некоторый опыт оценки воздействия на организм факторов окружающей среды в экспериментальных условиях // Гигиена и санитария. 2014. № 6. С. 94-98.
45. *Терехова В.А., Гладкова М.М.* Инженерные наноматериалы в почве: проблемы оценки их воздействия на живые организмы // Почвоведение. 2014. № 1. С. 82-90.
46. *Deng R. et al.* Nanoparticle interactions with co-existing contaminants: Joint toxicity, bioaccumulation and risk // Nanotoxicology. 2017. V. 11. No. 5. P. 591-612.
47. *Якушева Е.В. и др.* Действие наночастиц Al_2O_3 на почвенный микробиоценоз, состояние антиоксидантной системы и микрофлору кишечника красного калифорнийского червя (*Eisenia foetida*) // Сельскохоз. биол. 2017. Т. 52. № 1. С. 191-199.

48. *Короткова А.М. и др.* Морфофизиологические изменения у пшеницы (*Triticum vulgare L.*) под влиянием наночастиц металлов (Fe, Cu, Ni) и их оксидов (Fe_3O_4, CuO, NiO) // Сельскохоз. биол. 2017. Т. 52. № 1. С. 172-182.
49. *Великородная Ю.И., Почепцов Ф.Я.* Наночастицы как потенциальный источник неблагоприятного воздействия на окружающую среду // Медицина экстремальных ситуаций. 2015. № 3(53). С. 73-77.
50. *Шульгина Т.А., Нечаева О.В., Торгашова А.С.* Оценка токсического воздействия водных дисперсий металлических наночастиц на тест-объекты D*aphnia magna* straus // Экологические проблемы промышленных городов : сб. науч. тр. по материалам 8-й межд. науч.-практ. конф. СГТУ. Саратов, 2017. С. 101-104.
51. REACH-18. https://echa.europa.eu/reach-2018 (дата обращения.20.10.2017).
52. Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) // Official J. Europ. Union, L396. 2006. P. 1-849.
53. *Байкова И.С., Штамм Е.В., Вичутинская Е.В., Скурлатов Ю.И.* Механизм окисления наночастиц FeS молекулярным кислородом и пероксидом водорода в разбавленных водных растворах // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 4. С. 86-91.
54. *Штамм Е.В., Скурлатов Ю.И. и др.* Природа токсического воздействия сточных вод предприятий целлюлозно-бумажного производства на водные экосистемы // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 6. С. 22-29.
55. *Фрог.Б.Н., Скурлатов Ю.И. и др.* Влияние водорастворимых соединеий восстановленной серы на токсические свойства природных и сточных вод // Вестник МГСУ. 2012. № 6. С 105-112.
56. *Швыдкий В.О., Штамм Е.В., Скурлатов Ю.И. и др.* Интоксикация природной водной среды как следствие разбалансировки внутриводоемных окислительно-восстановительных и свободно-радикальных процессов // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 8. С. 23-33.
57. *Онищенко Г.Г. и др.* Развитие системы оценки безопасности и контроля наноматериалов и нанотехнологий в Российской Федерации // Гигиена и санитария. 2013. № 1. С. 4-11.
58. *Mihalache R. et al.* Occupational exposure limits for manufactured nanomaterials, a systematic review // Nanotoxicology. 2017. V. 11. No. 1. P. 7-19.
59. *Гмощинский И.В., Хотимченко С.А.* Нанотехнологии в производстве пищевых продуктов: оценка рисков // Вопросы питания. 2014. Т. 83. № S3. С. 174.
60. *Сутункова М.П.* Экспериментальные данные и методические соображения к обоснованию предельно допустимой концентрации железо-оксидных наночастиц в воздухе рабочей зоны // Токсикол. вестник. 2016. № 6. С. 11-17.
61. *Кацнельсон Б.А. и др.* Анализ некоторых результатов экспериментального изучения токсикологии наночастиц с позиций гигиенического нормирования // Уральский мед. ж. 2011. № 9. С. 35-38.
62. *Walters C., Pool E., Somerset V.* Nanotoxicology: A Review. Chapter in Toxicology - New Aspects to This Scientific Conundrum. Ed. by Larramendy M. InTech, 2016.
63. *Ai J. et al.* Nanotoxicology and nanoparticle safety in biomedical designs // Int. J. Nanomedicine. 2011. V. 6. P. 1117-1127.
64. *Лейкин Ю.А., Кумпаненко И.В., Рощин А.В. и др.* Электрокинетический метод очистки почв, загрязненных соединениями ртути (II) // Рос. Хим. Ж. (Ж. Рос. Хим. Об-ва им. Д.И. Менделеева). 2013. Т. 57. № 1. С. 52-59.
65. *Зубаиров М.М., Селянинов Ю.О., Егорова И.Ю., Рощин А.В. и др.* Исследование свойств бесхлорных биоцидных агентов на основе нетоксичных или слаботоксичных соединений класса азаадамантанов // Хим. физика. 2015. Т 34. № 6. С. 75-84.

66. *Кумпаненко И.В., Рощин А.В. и др.* Применение макроциклических полиэфиров для интенсификации процесса сухой очистки поверхности от радионуклидов // Хим. физика. 2015. Т 34. № 2. С. 82-90.
67. *Лейкин Ю.А., Черкасова Т.А., Кумпаненко И.В., Рощин А.В.* Высокоселективные гемо- и энтеросорбционные системы на основе полимерных ионитов для оперативной детоксикации организма // Рос. хим. ж. 2006. Т. L. № 5. С. 69-76.
68. *Струков О.Г., Завалишина И.В., Власова З.В., Фокин Е.А., Рощин А.В., Мясоедов Б.Ф.* Моделирование биологической активности некоторых конформационно неоднородных фосфорорганических соединений // Докл. акад. наук. 2007. Т. 416. № 3. С. 351-355.
69. *Струков О.Г., Кондратьев В.Б., Власова З.В., Фокин Е.А., Цехмистер В.И., Рощин А.В., Блошенко А.В., Мясоедов Б.Ф.* Исследование поведения 2-хлорвинилдихлорарсина в почвах // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 9. С. 61-64.
70. Патент 2402351 РФ, 2009.
71. Патент 2312705 РФ, 2006.
72. *Фатхутдинова Л.М., Халиуллин Т.О., Залялов Р.Р.* Токсичность искусственных наночастиц // Казанский мед. ж. 2009. Т. 90. № 4. С. 578-584.
73. *Juganson K. et al.* NanoE-Tox: new and in-depth database concerning ecotoxicity of nanomaterials // Beilstein J. Nanotechnol. 2015. V. 6. P. 1788-1804.
74. *Fard J.K., Jafari S., Eghbal M.A.* A Review of Molecular Mechanisms Involved in Toxicity of Nanoparticles // Adv. Pharm. Bull. 2015. V. 5(4). P. 447-454.
75. *Mao B.-H. et al.* Mechanisms of silver nanoparticle-induced toxicity and important role of autophagy // Nanotoxicology. 2017. V. 10. No. 8. P. 1021-1040.
76. *Ribeiro F. et al.* Silver nanoparticles and silver nitrate induce high toxicity to *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Daphnia magna* and *Danio rerio* // Sci. Total Environ. 2014. V. 466. P. 232-241.
77. *Macken A., Byrne H.J., Thomas K.V.* Effects of salinity on the toxicity of ionic silver and Ag-PVP nanoparticles to *Tisbe battagliai* and *Ceramium tenuicorne* // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2012. V. 86. P. 101-110.
78. *Kumar D. et al.* Qualitative toxicity assessment of silver nanoparticles on the fresh water bacterial isolates and consortium at low level of exposure concentration // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2014. V. 108. P. 152-160.
79. *Zhang D. et al.* Uptake and accumulation of CuO nanoparticles and CdS/ZnS quantum dot nanoparticles by *Schoenoplectus tabernaemontaniin* hydroponic mesocosms // Ecol. Eng. 2014. V. 70. P. 114-123.
80. *Cedervall T. et al.* Understanding the nanoparticle-protein corona using methods to quantify exchange rates and affinities of proteins for nanoparticles // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2007. V. 104. P. 2050-2055.
81. *Nel A.E. et al.* Understanding biophysicochemical interactions at the nano-bio interface // Nat. Mater. 2009, 8, 543-557.
82. *Mahmoudi M. et al.* Protein-Nanoparticle Interactions: Opportunities and Challenges // Chem. Rev. 2011. V. 111. P. 5610-5637.
83. *McNeil S.E.* Nanoparticle interaction with plasma proteins as it relates to particle biodistribution, biocompatibility and therapeutic efficacy // Adv. Drug Delivery Rev. 2009. V. 61. P. 428-437.
84. *Monopoli M.P. et al.* Physical-chemical aspects of protein corona: relevance to *in vitro* and *in vivo* biological impacts of nanoparticles // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 2525-2534.
85. *Tenzer S. et al.* Rapid formation of plasma protein corona critically affects nanoparticle pathophysiology // Nat. Nanotechnol. 2013. V. 8. P. 772-781.
86. *Salvati A. et al.* Transferrin-functionalized nanoparticles lose their targeting capabilities when a biomolecule corona adsorbs on the surface // Nat. Nanotechnol. 2013. V. 8. P. 137-143.
87. *Fleischer C.C., Payne C.K.* Nanoparticle-Cell Interactions: Molecular Structure of the Protein Corona and Cellular Outcomes // Acc. Chem. Res. 2014. V. 47. P. 2651-2659.

88. *Pelaz B. et al.* Surface Functionalization of Nanoparticles with Polyethylene Glycol: Effects on Protein Adsorption and Cellular Uptake // ACS Nano 2015. V. 9. P. 6996-7008.
89. *Schöttler S. et al.* Protein adsorption is required for stealth effect of poly(ethylene glycol)- and poly (phosphoester)-coated nanocarriers // Nat. Nanotechnol. 2016. V. 11. P. 372-377.
90. *Li L. et al.* Analytical strategies for detecting nanoparticle-protein interactions // Analyst. 2010. V. 135. P. 1519-1530.
91. *Docter D. et al.* The nanoparticle biomolecule corona: lessons learned - challenge accepted? // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 6094-6121.
92. *del Pino P. et al.* Protein corona formation around nanoparticles - from the past to the future // Mater. Horiz. 2014. V. 1. P. 301-313.
93. *Shang L., Nienhaus G.U. In Situ* Characterization of Protein Adsorption onto Nanoparticles by Fluorescence Correlation Spectroscopy // Acc. Chem. Res. 2017. V. 50. P. 387-395.
94. *Conner S.D., Schmid S.L.* Regulated portals of entry into the cell // Nature. 2003. V. 422. P. 3744.
95. *Sabella S. et al.* A general mechanism for intracellular toxicity of metal-containing nanoparticles // Nanoscale. 2014. V. 6. P. 7052-7061.
96. *Ahamed M. et al.* DNA damage response to different surface chemistry of silver nanoparticles in mammalian cells // Toxicol. Appl. Pharmacol. 2008. V. 233(3). P. 404-410.
97. *Sharma V. et al.* DNA damaging potential of zinc oxide nanoparticles in human epidermal cells // Toxicol. Lett. 2009. V. 185(3). P. 211-218.
98. *Cho W.S. et al.* Zeta potential and solubility to toxic ions as mechanisms of lung inflammation caused by metal/metal oxide nanoparticles // Toxicol. Sci. 2012. V. 126(2). P. 469-477.
99. *Donaldson K., Poland C.A., Schins R.P.* Possible genotoxic mechanisms of nanoparticles: Criteria for improved test strategies // Nanotoxicology. 2010. V. 4(4). P. 414-420.
100. *Stern S.T., Adiseshaiah P.P., Crist R.M.* Autophagy and lysosomal dysfunction as emerging mechanisms of nanomaterial toxicity // Part. Fibre Toxicol. 2012. V. 9(1). P. 20.
101. *Li Y. et al.* Surface-coating-dependent dissolution, aggregation, and reactive oxygen species (ros) generation of silver nanoparticles under different irradiation conditions // Environ Sci. Technol. 2013. V. 47(18). P. 10293-10301.
102. *Nishanth R.P. et al.* Inflammatory responses of raw 264.7 macrophages upon exposure to nanoparticles: Role of ros-nfκb signaling pathway // Nanotoxicology. 2011. V. 5(4). P. 502-516.
103. *Luna-Velasco A. et al.* Inorganic nanoparticles enhance the production of reactive oxygen species (ros) during the autoxidation of L-3,4-dihydroxyphenylalanine (L-dopa) // Chemosphere. 2011. V. 85(1). P. 19-25.
104. *Лукьянова Л.Д., Балмуханов Б.С., Уголев А.Т.* Кислородзависимые процессы в клетке и ее функциональное состояние. М.: Наука, 1982. 301 с.
105. *Gou N., Gu A. Z.* A New Transcriptional Effect Level Index (TELI) for Toxicogenomics-based Toxicity Assessment // Environ. Sci. Technol. 2011. V. 45. P. 5410-5417.
106. *Fabrega J., Renshaw J.C., Lead J.R.* Interactions of Silver Nanoparticles with *Pseudomonas putida* Biofilms // Environ. Sci. Technol. 2009. V. 43. P. 9004-9009.
107. *Hu C. et al.* Ecotoxicity of silver nanoparticles on earthworm *Eisenia fetida*: responses of the antioxidant system, acid phosphatase and ATPase // Toxicol. Environ. Chem. 2012. V. 94. P. 732-741.
108. *Mahmoudi M. et al.* Assessing the *in vitro* and *in vivo* toxicity of superparamagnetic iron oxide nanoparticles // Chem. Rev. 2012. V. 112(4). P. 23232338.
109. *Asare N. et al.* Cytotoxic and genotoxic effects of silver nanoparticles in testicular cells // Toxicology. 2012. V. 291(1-3). P. 65-72.
110. *Korzeniewski C., Callewaert D.M.* An enzyme-release assay for natural cytotoxicity // J. Immunol. Methods. 1983. V. 64(3). P. 313-320.
111. *Crouch S.P.M. et al.* The use of atp bioluminescence as a measure of cell proliferation and cytotoxicity // J. Immunol. Methods. 1993. V. 160(1). P. 81-88.

112. *Schiewe M.H. et al.* Use of a bacterial bioluminescence assay to assess toxicity of contaminated marine sediments // Can. J. Fish Aquat. Sci. 1985. V. 42(7). P. 1244-1248.
113. *Benton M.J. et al.* Influence of sediment composition on apparent toxicity in a solid-phase test using bioluminescent bacteria // Environ. Toxicol. Chem. 1995. V. 14(3). P. 411-414.
114. *van Meerloo J., Kaspers G.J., Cloos J.* Cell sensitivity assays: The MTT assay. In: Cree IA, editor. Cancer cell culture. Hatfield: Springer; 2011. P. 237-45.
115. *Malich G., Markovic B., Winder C*. The sensitivity and specificity of the mts tetrazolium assay for detecting the *in vitro* cytotoxicity of 20 chemicals using human cell lines // Toxicology. 1997. V. 124(3). P. 179-192.
116. *Sanwlani S. et al.* Cellular uptake induced biotoxicity of surface-modified cdse quantum dots // J. Nanopart. Res. 2014. V. 16. P. 2382.
117. *Ghosh M., Chakraborty A., Mukherjee A.* Cytotoxic, genotoxic and the hemolytic effect of titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles on human erythrocyte and lymphocyte cells *in vitro* // J. Appl. Toxicol. 2013. V. 33(10). P. 1097-1110.
118. *Vicario-Pares U. et al.* Comparative toxicity of metal oxide nanoparticles (CuO, ZnO and TiO_2) to developing zebrafish embryos // J. Nanopart. Res. 2014. V. 16. P. 2550.
119. *Pujalte I. et al.* Cytotoxicity and oxidative stress induced by different metallic nanoparticles on human kidney cells // Part. Fibre Toxicol. 2011. V. 8. P. 10.
120. *Ursini C.L. et al.* Differences in Cytotoxic, Genotoxic, and Inflammatory Response of Bronchial and Alveolar Human Lung Epithelial Cells to Pristine and COOH-Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes // Biomed. Res. Int. 2014. V. 2014. P. 359506.
121. *Lee Y.H. et al.* Cytotoxicity, oxidative stress, apoptosis and the autophagic effects of silver nanoparticles in mouse embryonic fibroblasts // Biomaterials. 2014. V. 35(16). P. 4706-4715.
122. *Chueh P.J. et al.* Differential cytotoxic effects of gold nanoparticles in different mammalian cell lines // J. Hazard. Mater. 2014. V. 264. P. 303-12.
123. *Coradeghini R. et al.* Size-dependent toxicity and cell interaction mechanisms of gold nanoparticles on mouse fibroblasts // Toxicol. Lett. 2013. V. 217(3). P. 205-216.
124. *Grabowski N. et al.* Toxicity of surface-modified plga nanoparticles toward lung alveolar epithelial cells // Int. J. Pharm. 2013. V. 454(2). P. 686-694.
125. *Pu X., Wang Z., Klaunig J.E.* Alkaline Comet Assay for Assessing DNA Damage in Individual Cells // Curr. Protoc. Toxicol. 2015. V. 65. P. 3.12.1-11.
126. *Платонова Т.А. и др.* Идентификация наночастиц серебра в тканях слизистой оболочки тонкой кишки, печени и селезенки крыс методом просвечивающей электронной микроскопии // Бюлл. эксп. биол. и мед. 2013. Т. 155. № 2. С. 204-209.
127. *Анциферова И.В., Макарова Е.Н., Фефилова И.В.* Исследование флуоресцентных свойств нанопорошка системы ZrO_2–$2Y_2O_3$–$4CeO_2$+3%Al_2O_3 для дальнейшего изучения распределения наночастиц методом визуализации *in vivo* // Вестник ПНИПУ. 2014. Т. 16. № 4. С. 49-56.
128. *Saffarian S., Kirchhausen T.* Differential evanescence nanometry: live-cell fluorescence measurements with 10-nm axial resolution on the plasma membrane // Biophys. J. 2008. V. 94. P. 2333-2342.
129. *Gliga A.R. et al.* Size-dependent cytotoxicity of silver nanoparticles in human lung cells: The role of cellular uptake, agglomeration and Ag release // Part. Fibre Toxicol. 2014. V. 11(1). P. 11.
130. *Fu X. et al.* Photoinduced nanobubble-driven superfast diffusion of nanoparticles imaged by 4D electron microscopy // Sci. Adv. 2017. V. 3. No. 8. P. e1701160.
131. *Shao W. et al.* Carbon nanotubes for use in medicine: Potentials and limitations. In: Suzuki S. Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites. Croatia: InTech, 2013. P. 285-311.
132. *De Volder M.F. et al.* Carbon nanotubes: Present and future commercial applications // Science. 2013. V. 339(6119). P. 535-539.

133. O'connell M.J. Carbon nanotubes: Properties and applications. Boca Raton: CRC Press; 2012. 360 p.
134. *Barna B.P., Judson M.A., Thomassen M.J.* Carbon Nanotubes and Chronic Granulomatous Disease // Nanomaterials (Basel). 2014. V. 4(2). P. 508-521.
135. *Shvedova A.A. et al.* Exposure to carbon nanotube material: assessment of nanotube cytotoxicity using human keratinocyte cells // J. Toxicol. Environ. Health A. 2003. V. 66(20). P. 1909-1926.
136. *Patlolla A., Knighten B., Tchounwou P.* Multi-Walled Carbon Nanotubes Induce Cytotoxicity, Genotoxicity And Apoptosis In Normal Human Dermal Fibroblast Cells // Ethn. Dis. 2010. V. 20(1 Suppl. 1). P. S1 - 65-72.
137. *Tabet L., Bussy C., Amara N.* Adverse effects of industrial multiwalled carbon nanotubes on human pulmonary cells // J. Toxicol. Environ. Health. 2009. V. 72(2). P. 60-73.
138. *Shvedova A.A. et al.* Mechanisms of carbon nanotube-induced toxicity: Focus on oxidative stress // Toxicol. Appl. Pharmacol. 2012. V. 261(2). P. 121-133.
139. *Johnston H.J. et al.* A critical review of the biological mechanisms underlying the *in vivo* and *in vitro* toxicity of carbon nanotubes: The contribution of physico-chemical characteristics // Nanotoxicology. 2010. V. 4(2). P. 207-246.
140. *Campagnolo L. et al.* Biodistribution and toxicity of pegylated single wall carbon nanotubes in pregnant mice // Part. Fibre Toxicol. 2013. V. 10(1). P. 21.
141. *Clift M.J. et al.* A comparative study of different *in vitro* lung cell culture systems to assess the most beneficial tool for screening the potential adverse effects of carbon nanotubes // Toxicol. Sci. 2014. V. 137(1). P. 55-64.
142. *Murphy F.A. et al.* Length-dependent retention of carbon nanotubes in the pleural space of mice initiates sustained inflammation and progressive fibrosis on the parietal pleura. Am. J. Pathol. 2011. V. 178(6). P. 2587-2600.
143. *Загинайченко С.Ю. и др.* О токсичности фуллеренов и их производных // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). 2016. № 7-8. С. 69-92.
144. *Гендриксон О.Д. и др.* Фуллерены: *in vivo* исследования биораспределения, токсичности и биологического действия // Рос. нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 11-12. С. 5-17.
145. *Соломадин И.Н. и др.* Токсическое действие Aβ25-35 и фуллерена С60 на эритроциты // Изв. РАН. Сер. биол. 2008. № 4. С. 507-512.
146. *Klaper R. et al.* Toxicity biomarker expression in daphnids exposed to manufactured nanoparticles: Changes in toxicity with functionalization // J. Environ. Pollut. 2009. V. 157. P. 1152-1156.
147. *Yin Z.F.* et al. Recent progress in biomedical applications of titanium dioxide // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15(14). P. 844-858.
148. *Weir A. et al.* Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products // Environ Sci Technol. 2012. V. 46(4). P. 2242-2250.
149. *Sha B. et al.* Potential application of titanium dioxide nanoparticles in the prevention of osteosarcoma and chondrosarcoma recurrence // J. Nanosci. Nanotechnol. 2013. V. 13(2). P. 1208-1211.
150. *Wu Q. et al.* UVB irradiation enhances TiO_2 nanoparticle-induced disruption of calcium homeostasis in human lens epithelial cells // Photochem. Photobiol. 2014. V. 90(6). P. 1324-1331.
151. *Pierzchala K.* et al. Photocatalytic and phototoxic properties of TiO_2-based nanofilaments: ESR and AFM assays // Nanotoxicology. 2012. V. 6(8). P. 813-824.
152. *Petkovi C.J. et al.* DNA damage and alterations in expression of DNA damage responsive genes induced by TiO_2 nanoparticles in human hepatoma hepg2 cells // Nanotoxicology. 2011. V. 5(3). P. 341-353.
153. *Gerloff K. et al.* Distinctive toxicity of TiO_2 rutile/anatase mixed phase nanoparticles on Caco-2 cells // Chem. Res. Toxicol. 2012. V. 25(3). P. 646-655.

154. *Montiel-Davalos Al. et al.* TiO_2 nanoparticles induce dysfunction and activation of human endothelial cells // Chem. Res. Toxicol. 2012. V. 25(4). P. 920-930.
155. *Jin C. et al.* Cellular toxicity of TiO_2 nanoparticles in anatase and rutile crystal phase // Biol. Trace Elem. Res. 2011. V. 141(1-3). P. 3-15.
156. *Xiong S. et al.* Size of TiO_2 nanoparticles influences their phototoxicity: An *in vitro* investigation // Arch. Toxicol. 2013. V. 87(1). P. 99-109.
157. *Ivask A. et al.* Profiling of the reactive oxygen species-related ecotoxicity of CuO, ZnO, TiO_2, silver and fullerene nanoparticles using a set of recombinant luminescent escherichia coli strains: Differentiating the impact of particles and solubilised metals // Anal. Bioanal. Chem. 2010. V. 398(2). P. 701-716.
158. *Chen E.Y. et al.* A mixture of anatase and rutile TiO2nanoparticles induces histamine secretion in mast cells // Part. Fibre Toxicol. 2012. V. 9. P. 2.
159. *Scherbart A.M. et al.* Contrasting macrophage activation by fine and ultrafine titanium dioxide particles is associated with different uptake mechanisms // Part. Fibre Toxicol. 2011. V. 8. P. 31.
160. *Fu J., Rong G., Deng Y.* Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity of metallic nanoparticles // Adv. Sci. Lett. 2012. V. 5(1). P. 294-298.
161. *Xiong S. et al.* Size influences the cytotoxicity of poly (lactic-co-glycolic acid) (PLGA) and titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles // Arch. Toxicol. 2013. V. 87(6). P. 1075-1086.
162. *Osinski M. et al.* Colloidal Quantum Dots for Biomedical Applications V // SPIE Int. Symposium on Biomedical Optics BiOS 2010. V. 7575. Paper 75750Z. San Francisco, California, 23-25 January 2010.
163. *Kaviyarasu K. et al.* Antiproliferative effects on human lung cell lines A549 activity of cadmium selenide nanoparticles extracted from cytotoxic effects: Investigation of bio-electronic application // Mat. Sci. Eng. C. 2017. V. 76. P. 1012-1025.
164. *Chen N. et al.* The cytotoxicity of cadmium-based quantum dots // Biomaterials. 2012. V. 33(5). P. 1238-1244.
165. *Hoshino A., Hanada S., Yamamoto K.* Toxicity of nanocrystal quantum dots: The relevance of surface modifications // Arch. Toxicol. 2011. V. 85(7). P. 707-720.
166. *Zheng X. et al.* Cytotoxicity of cadmium-containing quantum dots based on a study using a microfluidic chip // Nanotechnology. 2012. V. 23(5). P. 055102.
167. *Singh B.R. et al.* ROS-mediated apoptotic cell death in prostate cancer LNCaP cells induced by biosurfactant stabilized CdS quantum dots // Biomaterials. 2012. V. 33(23). P. 5753-5767.
168. *Kauffer F.A. et al.* Incidence of the core composition on the stability, the ROS production and the toxicity of CdSe quantum dots // J. Hazard. Mater. 2014. V. 268. P. 246-255.
169. *Lim Z.Z.J. et al.* Gold nanoparticles in cancer therapy // Acta Pharmacol. Sin. 2011. V. 32(8). P. 983-390.
170. *Jain S., Hirst D.G., O'sullivan J.M.* Gold nanoparticles as novel agents for cancer therapy // Br. J. Radiol. 2012. V. 85(1010). P. 101-113.
171. *Heo D.N. et al.* Gold nanoparticles surface-functionalized with paclitaxel drug and biotin receptor as theranostic agents for cancer therapy // Biomaterials. 2012. V. 33(3). P. 856-866.
172. *Khlebtsov N., Dykman L.* Biodistribution and toxicity of engineered gold nanoparticles: A review of *in vitro* and *in vivo* studies // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40(3). P. 1647-1471.
173. *Taylor U. et al.* Toxicity of gold nanoparticles on somatic and reproductive cells. In: Zahavy E, Ordentlich A, Yitzhaki S, Shafferman A, editors. Nano-biotechnology for biomedical and diagnostic research. New York: Springer, 2012. P. 125-33.
174. *Loumaigne M. et al.* Ligand-induced anisotropy of the two-photon luminescence of spherical gold particles in solution unraveled at the single particle level // Nano Lett. 2010. V. 10(8). P. 2817-2824.
175. *Arnida A. et al.* Geometry and surface characteristics of gold nanoparticles influence their biodistribution and uptake by macrophages // Eur. J. Pharm. Biopharm. 2011. V. 77(3). P. 417-423.

176. *Pissuwan D., Niidome T., Cortie M.B.* The forthcoming applications of gold nanoparticles in drug and gene delivery systems // J. Control. Release. 2011. V. 149(1). P. 65-71.
177. *Coradeghini R. et al.* Size-dependent toxicity and cell interaction mechanisms of gold nanoparticles on mouse fibroblasts // Toxicol. Lett. 2013. V. 217(3). P. 205-216.
178. *Chaloupka K., Malam Y., Seifalian A.M.* Nanosilver as a new generation of nanoproduct in biomedical applications // Trends Biotechnol. 2010. V. 28(11). P. 580-588.
179. *Garcia-Barrasa J., Lopez-de-Luzuriaga J.M., Monge M.* Silver nanoparticles: Synthesis through chemical methods in solution and biomedical applications // Cent. Eur. J. Chem. 2011. V. 9(1). P. 7-19.
180. *Wang Y., Newell B.B., Irudayaraj J.* Folic acid protected silver nanocarriers for targeted drug delivery // J. Biomed. Nanotechnol. 2012. V. 8(5). P. 751-759.
181. *Zhou W. et al.* A label-free biosensor based on silver nanoparticles array for clinical detection of serum p53 in head and neck squamous cell carcinoma // Int. J. Nanomedicine. 2011. V. 6(1). P. 381-386.
182. *Wang J. et al.* Design and performances of immunoassay based on spr biosensor with Au/Ag alloy nanocomposites // Chem. 2011. V. 157(2). P. 547-553.
183. *Гладких П.Г.* Эффект наночастиц серебра в отношении биопленок микроорганизмов (литературный обзор) // Вестник новых медицинских технологий. Электронное издание. 2015. №1. doi: 10.12737/8117.
184. *Mei N. et al.* Silver nanoparticle-induced mutations and oxidative stress in mouse lymphoma cells // Environ. Mol. Mutagen. 2012. V. 53(6). P. 409-4119.
185. *Kim S., Ryu D.Y.* Silver nanoparticle-induced oxidative stress, genotoxicity and apoptosis in cultured cells and animal tissues // J. Appl. Toxicol. 2013. V. 33(2). P. 78-89.
186. *Xin L. et al.* Increased oxidative stress and activated heat shock proteins in human cell lines by silver nanoparticles // Hum. Exp. Toxicol. 2015. V. 34(3). P. 315-323.
187. *Yang X. et al.* Mechanism of silver nanoparticle toxicity is dependent on dissolved silver and surface coating in caenorhabditis elegans // Environ. Sci. Technol. 2012. V. 46(2). P. 1119-1127.
188. *Batchelor-McAuley C. et al.* Why are silver nanoparticles more toxic than bulk silver? Towards understanding the dissolution and toxicity of silver nanoparticles // Int. J. Electrochem. Sci. 2014. V. 9(3). P. 1132-1138.
189. *Abbasi E. et al.* Dendrimers: synthesis, applications, and properties // Nanoscale Res. Lett. 2014. V. 9(1). P. 247.
190. *Vögtle F., Richardt G., Werner N.* Dendrimer Chemistry Concepts, Syntheses, Properties, Applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2009.
191. *Soni N. et al.* Recent Advances in Oncological Submissions of Dendrimer // Curr. Pharm. Des. 2017. V. 23. No. 21. P. 3084-3098.
192. *Posadas I. et al.* Neutral high-generation phosphorus dendrimers inhibit macrophage-mediated inflammatory response *in vitro* and *in vivo*. // Proc. Nat. Acad. Sci. 2017. V. 114. No. 37. P. E7660-E7669.
193. *Shcharbin D. et al.* How to study dendrimers and dendriplexes III. Biodistribution, pharmacokinetics and toxicity *in vivo* // J. Control. Rel. 2014. V. 181, P. 40-52.
194. *Брачкова Д.С.* Зависимость токсичности наночастиц от их размера, формы, свойств поверхности // VII Межд. студ. электронная науч. конф. «Студенческий научный форум». 2015. https://www.scienceforum.ru/2015/1027/14511 (дата обращения 20.10.2017).
195. *Janaszewska A. et al.* Cytotoxicity of Dendrimers // Curr. Biotechnol. 2017. V. 3. doi: 10.2174/2213529403666170220113554.
196. *Kovaleva N.Y. et al.* Synthesis of polyethylene-layered silicate nanocomposites by intercalation polymerization // Polym. Sci. Ser. A. 2004. V. 46. No. 6. P. 651-656.
197. *Yilmaz O. et al.* Nanocomposites based on montmorillonite/acrylic copolymer for aqueous coating of soft surfaces // Solid State Phenomena. 2009. V.151. P. 129-134].

198. *Wagner A. et al.* Toxicity evaluations of nanoclays and thermally degraded byproducts through spectroscopical and microscopical approaches // Biochimica et Biophysica Acta, General Subjects. 2017. V. 1861. No. 1. Part A. P. 3406-3415.
199. *Wagner A.et al.* Early Assesment and Correlations of Nanoclay's Toxicity to Their Physical and Chemical Properties // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9 No. 37. P. 32323.
200. *Kryuchkova M. et al.* Evaluation of toxicity of nanoclays and graphene oxide *in vivo*: a *Parameciium caudatum* study // Environ. Sci.: Nano. 2016. V. 3. No. 2. P.442-452.
201. *Смирнова В.В. и др.* Токсиколого-гигиеническая характеристика наноструктурированной бентонитовой глины // Гигиена и санитария. 2012. № 3. С. 76.
202. *Еркимбаев А.О. и др.* Наноинформатика: задачи, методы и технологии // НТИ. Сер. 1. Орг. и методика информ. работы. 2016. № 10. С. 1-18.
203. *Thomas D.G. et al.* Informatics and Standards for Nanomedicine Technology // Wiley Interdiscip. Rev. Nanomed. Nanobiotechnol. 2011. V. 3. No. 5. P. 511-532.
204. Nanomaterial-Biological Interactions Knowledge base. http://nbi.oregonstate.edu/ (дата обращения 20.10.2017).
205. Internano - Resources for Nanomanufacturing. http://www.internano.org/ (дата обращения 20.10.2017).
206. Nano-EHS Database Analysis Tool. http://icon.rice.edu/report.cfm (дата обращения 20.10.2017).
207. Nanoparticle Information Library. http://nanoparticlelibrary.net/ (дата обращения 20.10.2017).
208. Nanomaterial Registry. https://www.nanomaterialregistry.org/ (дата обращения 20.10.2017).
209. National Toxicology Program Database. http://tools.niehs.nih.gov/ntp_tox/ (дата обращения 20.10.2017).
210. Nano-HUB Database. http://nanohub.org/resources/databases (дата обращения 20.10.2017).
211. National Center for Biomedical Ontology. http://www.bioontology.org/ (дата обращения 20.10.2017).
212. ISA-TAB-Nano. https://wiki.nci.nih.gov/display/ICR/ISA-TAB-Nano (дата обращения 20.10.2017).
213. caNanoLab. https://cananolab.nci.nih.gov/caNanoLab/ (дата обращения 20.10.2017).
214. Toxicology Data Network. http://toxnet.nlm.nih.gov/ (дата обращения 20.10.2017).
215. Nanotechnology Characterization Laboratory. http://ncl.cancer.gov/objectives_ncl_obj5.asp (дата обращения 20.10.2017).
216. The Collaboratory for Structural Nanobiology. http://csn.ncifcrf.gov/Advanced_Structure_Analysis/HOME.html (дата обращения 20.10.2017).
217. Toxicology Literature Online. http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?TOXLINE (дата обращения 20.10.2017).
218. OECD Database on Research into the Safety of Manufactured Nanomaterials. http://webnet.oecd.org/NANOMATERIALS/Pagelet/Front/Default.aspx (дата обращения 20.10.2017).
219. NanoParticle Ontology for Cancer Nanotechnology Research. http://www.nano-ontology.org/ (дата обращения 20.10.2017).
220. The Database and Ontology of Chemical Entities of Biological Interest. http://www.ebi.ac.uk/chebi/ (дата обращения 20.10.2017).
221. eNanoMapper. http://www.enanomapper.net (дата обращения 20.10.2017).
222. *Völker C. et al.* Comparative Toxicity Assessment of Nanosilver on Three *Daphnia* Species in Acute, Chronic and Multi-Generation Experiments // J. PLoS One. 2013. V. 8. P. e75026.
223. *Römer I. et al.* The critical importance of defined media conditions in *Daphnia magna* nanotoxicity studies // J. R. Toxicol. Lett. 2013. V. 223. P. 103-108.
224. *Li T. et al.* Comparative toxicity study of Ag, Au, and Ag-Au bimetallic nanoparticles on *Daphnia magna* // Anal. Bioanal. Chem. 2010. V. 398. P. 689-700.

225. *Lapied E. et al.* Silver nanoparticle exposure causes apoptotic response in the earthworm Lumbricus terrestris (Oligochaeta) // J. Nanomedicine. 2010. V. 5. P. 975-984.
226. *Farkas J. et al.* Effects of silver and gold nanoparticles on rainbow trout (Oncorhynchus mykiss) hepatocytes // Aquat. Toxicol. 2010. V. 96. P. 44-52.
227. *Rani P.U., Rajasekharreddy P.* Green synthesis of silver-protein (core–shell) nanoparticles using *Piper betle* L. leaf extract and its ecotoxicological studies on *Daphnia magna* // Colloids Surf. A. 2011. V. 389. P. 188-194.
228. Единая компьютерная база данных по наноматериалам и нанотехнологиям, используемым в Российской Федерации (реестр). http://web.ion.ru/GM_1/GM.aspx (дата обращения 20.10.2017).
229. *Гусев А.А. и др.* Применение метода математического моделирования и электронной базы данных в экотоксикологической оценке потенциальной опасности углеродного наноструктурного материала // Научные ведомости. Сер. Естеств. науки. 2012. № 9 (128). Вып. 19. С. 140-146.

ASPECTS OF NANOMATERIAL SAFETY: NANOSAFETY, NANOTOXICOLOGY, NANOINFORMATICS

N. Yu. Kovaleva*, E. G. Raevskaya, and A. V. Roshchin

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,
*e-mail: nkova@bk.ru

Received October 20, 2017

Abstract – Safety issues related to nanomaterials (NMs) are reviewed in terms of their impact on the environment and human health. A series of emerging disciplines of research and development is discussed, i.e. nanosafety, nanotoxicology, and nanoinformatics. Present-day situation in Russia and abroad in the field of safety of NMs is described. The assessment and management of risks associated with industrial NM handling; evaluation and regulation of hazardous environmental and occupational exposure of NMs are considered. Classification and properties of NMs, mechanisms of their toxic action, methods for determining toxicity, as well as cytotoxicity of various types of NMs are presented. Information resources on data related to NMs are briefly discussed, which can be useful for chemists and other specialists working in this field.

Keywords: nanoparticles, nanomaterials, nanotechnologies, nanosafety, nanotoxicology, nanomaterial toxic action mechanisms, ecotoxicological effect, toxicity assessment methods, risk assessment, nanoinformatics, ontologies and databases on nanomaterials.

Наноразмерные объекты и наноматериалы

УДК 547-304 + 579.64 DOI: 10.25514/CHS.2017.2.10983

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА БАКТЕРИАЛЬНЫЕ ПОПУЛЯЦИИ

Д. А. Банникова[1], А. Б. Кононенко[1], А. В. Лобанов[2]*

[1]Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт ветеринарной санитарии, гигиены и экологии», Москва
[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, *e-mail: avlobanov@mail.ru

Поступила в редакцию 20.10.2017 г.

Методом сканирующей электронной микроскопии выявлены морфологические изменения, происходящие в бактериальных популяциях под воздействием наночастиц серебра и фталоцианината марганца. В качестве тест-культур были использованы штаммы *E. coli*, *S. aureus* и *S. enteritidis*. Показано, что бактерицидный эффект металлических и металлокомплексных наночастиц зависит от их концентрации в препарате. Чем выше концентрация наночастиц, тем глубже поражение клеточных структур и более выражен дезинфицирующий эффект применяемого препарата. Показано, что метод сканирующей электронной микроскопии дает возможность оценить действие препарата не на отдельную бактериальную клетку, а на бактерии, организованные в микроколонии и колонии. Уникальные свойства наноматериалов и их биологическая активность могут быть использованы для создания нового класса антибактериальных средств.

Ключевые слова: наночастицы серебра, металлокомплексы фталоцианинов, сканирующая электронная микроскопия, морфология бактериальной популяции.

ВВЕДЕНИЕ

Анализ механизма действия дезинфицирующих средств является необходимым условием при разработке и усовершенствовании новых препаратов и режимов дезинфекции. Устойчивость патогенных бактерий к воздействию дезинфектантов зависит от особенностей используемого химического вещества, его концентрации, продолжительности воздействия.

Из числа эффективных малотоксичных дезинфицирующих средств значительный интерес представляют препараты нового поколения, основанные на использовании металлических наночастиц [1-6]. Это обусловлено специфическими свойствами как самих наночастиц, так и модифицированных ими материалов. Многообещающие перспективы открываются и для применения наночастиц металлов в биологии и медицине, вследствие чего возникло новое направление экспериментальной медицины, получившее название «Наномедицина» [7, 8]. Показано, например, что наночастицы серебра могут быть использованы для получения различных материалов с бактерицидными свойствами, так как, благодаря малому размеру, они

чрезвычайно активны, имеют большую удельную поверхность, что увеличивает область контакта с микроорганизмами [9-15].

Среди бактериостатиков давно известны некоторые красители, например, метиленовый синий, толуидиновый синий и многие другие. Установлен широкий спектр их антимикробного действия, но применение красителей имеет и ряд недостатков. Это, прежде всего, необходимость использования высоких концентраций красителей для проявления их эффективности и образование микроорганизмов с повышенным уровнем экспрессии белков-помп, обуславливающих множественную лекарственную резистентность. На сегодняшний день внимание исследователей обращено на металлокомплексные красители класса металлофталоцианинов, обладающих широким спектром антимикробной активности. Как и наносеребро, красители на основе фталоцианинов перспективны при создании новых дезинфицирующих средств. Фталоцианины – гетероциклические соединения, содержащие сопряженное кольцо тетраазатетрабензопорфина, структурно родственные порфиринам (рис. 1). Они широко используются не только как красители, но и как молекулярные полупроводники в различных устройствах микроэлектроники, материалы для жидко-кристаллических дисплеев, катализаторы. Для медицинского использования существенным свойством фталоцианинов оказалась их эффективность для фотодинамической инактивации клеток [16, 17].

Исследование свойств металлических и металлокомплексных наночастиц показало их ранозаживляющую активность, регенерирующие и бактерицидные свойства [18, 19]. Биологически активные наночастицы металлов обладают пролонгированным действием из-за наличия на их поверхности защитного оксидного или гидроксидного слоя, предотвращающего быстрое растворение металла-основы [20-22]. Биологическая активность наночастиц и наноматериалов может быть использована для создания нового класса антибактериальных средств [23-25]. В настоящей работе рассмотрено бактерицидное действие наночастиц серебра и марганцевого комплекса фталоцианина, исходя из анализа морфологических изменений популяций болезнетворных бактерий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве тест-культур в работе использовали *Escherichia coli*, штамм 1257, *Staphylococcus aureus*, штамм Р209, *Salmonella enteritidis* 11/12. Антимикробные препараты представляли собой растворы наночастиц фталоцианината марганца(II) (рис. 1) и коллоидного серебра, стабилизированные поливинилпирролидоном (2% масс.), полученные по методикам [26, 27]. Растворы наносеребра имели различную концентрацию – от 2 до 40 мг/л и размер 60 нм. Исходная концентрация фталоцианина составляла 36 мг/л, размер наночастиц - 20 нм.

Изучение бактерицидного и бактериостатического действия наночастиц фталоцианина и серебра на морфологию и развитие популяций клеток грамотрицательных и грамположительных бактерий осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии.

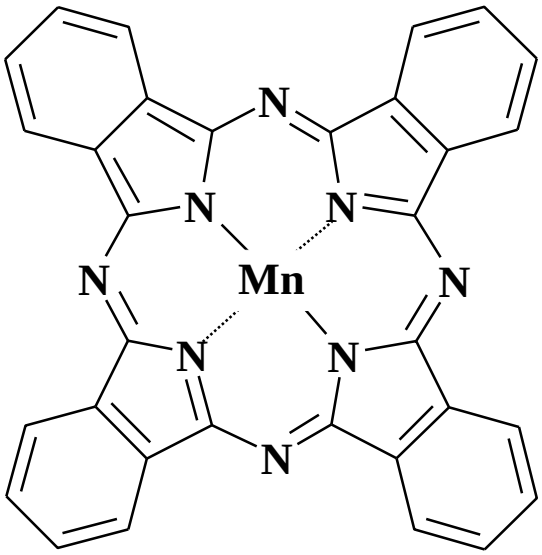
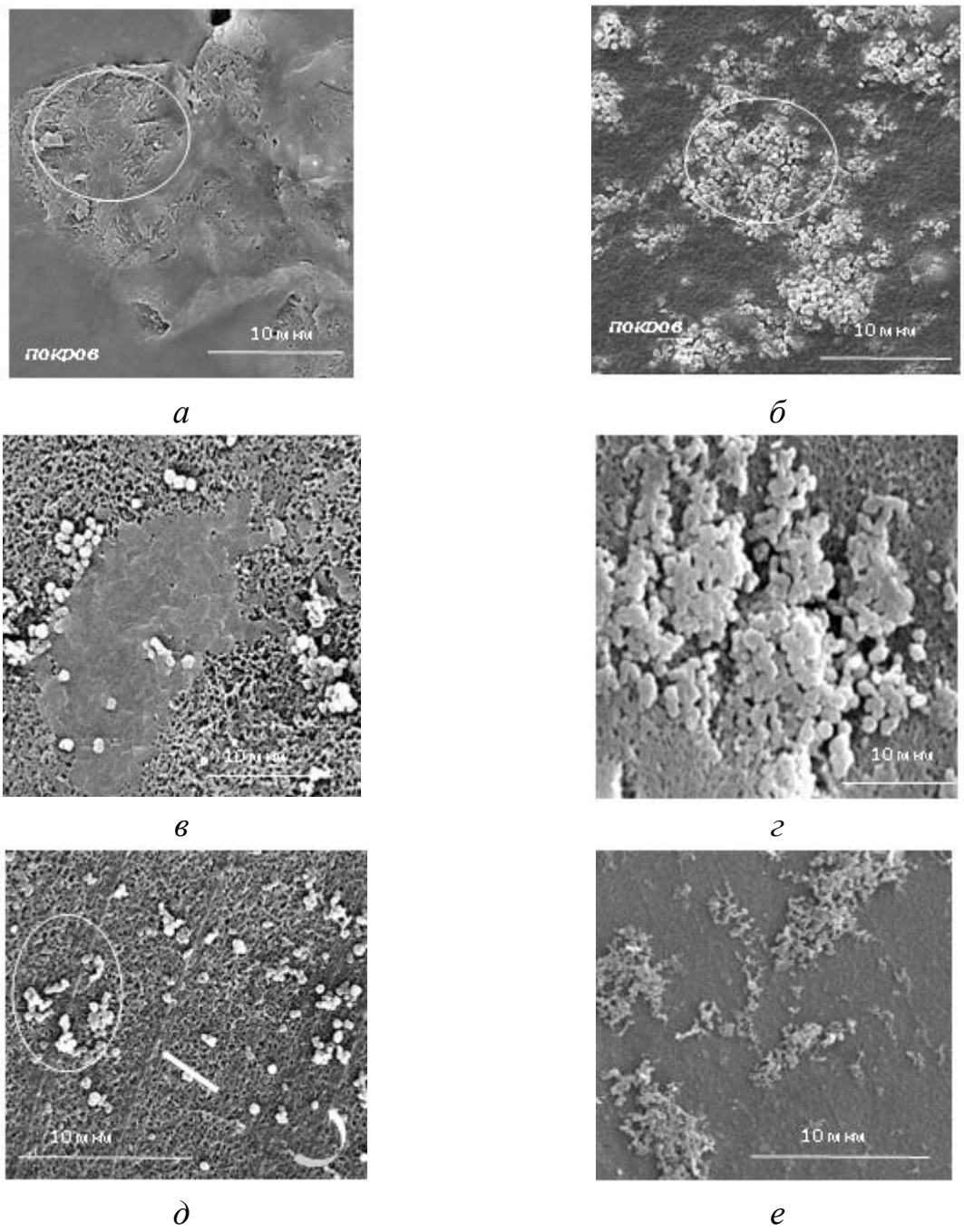


Рис. 1. Структурная формула фталоцианината марганца.

Мембранные фильтры с диаметром пор 0,15-0,25 мкм смачивали изучаемыми растворами. Фильтры помещали на слой мясо-пептонного агара в чашки Петри и наносили на их поверхность каплю взвеси клеток суточных тест-культур в концентрации 10^4 м.к./мл. Чашки инкубировали в течение 18-24 ч при 37°С. Контролем служили посевы бактериальной взвеси на мембранные фильтры, смоченные физиологическим раствором. После инкубации мембранные фильтры снимали с поверхности питательной среды, просушивали и фиксировали в парах 25%-го глутарового альдегида в течение суток. Затем небольшие участки фильтров с колониями бактерий наклеивали на специально подготовленные медные пластины и обезвоживали в парах пропиленоксида. На подготовленные таким образом образцы напыляли золото на установке «Hitachi-102» в течение 20 мин и исследовали на электронном микроскопе «Hitachi-800» со сканирующей приставкой при ускоряющем напряжении 75 кВ и инструментальном увеличении 1-30000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом сканирующей электронной микроскопии была изучена морфология популяций стафилококка и кишечной палочки при воздействии растворов фталоцианината марганца и популяция клеток сальмонелл при воздействии растворов наносеребра в различных дозах, вызывающих бактериостатический и бактерицидный эффекты. В экспериментах осуществляли наблюдение за динамикой развития популяций бактерий на обработанных изучаемыми растворами поверхностях мембранных фильтров. Щадящие способы фиксации и обезвоживания препаратов позволили сохранить естественную архитектонику бактериальной популяции в развитии (рис. 2).



а *б* *в* *г* *д* *е*

Рис. 2. Фрагменты популяций *E. coli* (*а*) и *S. aureus* (*б*) в контроле: культуры находятся в S-форме, о чем свидетельствует образование массивного покрова, продуцируемого полноценной клеточной стенкой; под покровом отчетливо просматриваются типичные клетки. Фрагменты популяций *E. coli* (*в*) и *S. aureus* (*г*), обработанных раствором фталоцианината марганца (1,8 мг/л): наружный покров отсутствует, на периферии заметно образование клеток сферопластного и протопластного типа. Фрагменты популяций *E. coli* (*д*) и *S. aureus* (*е*), обработанных раствором фталоцианината марганца (36 мг/л): клеток типичной морфологии не выявлено; заметны скопления клеток сферопластного и протопластного типа (обведены), образование нитчатых структур (показаны стрелками), мелких клеток L-форм (показаны фигурной стрелкой).

В контрольных образцах колонии тест-культур находились в S-форме и представляли собой популяции клеток, закрытых плотным покровом (биопленкой). В отдельных участках заметно нарушение его целостности, что позволило наблюдать типичные для тест-культур делящиеся клетки (рис. 2, *а* и *б*).

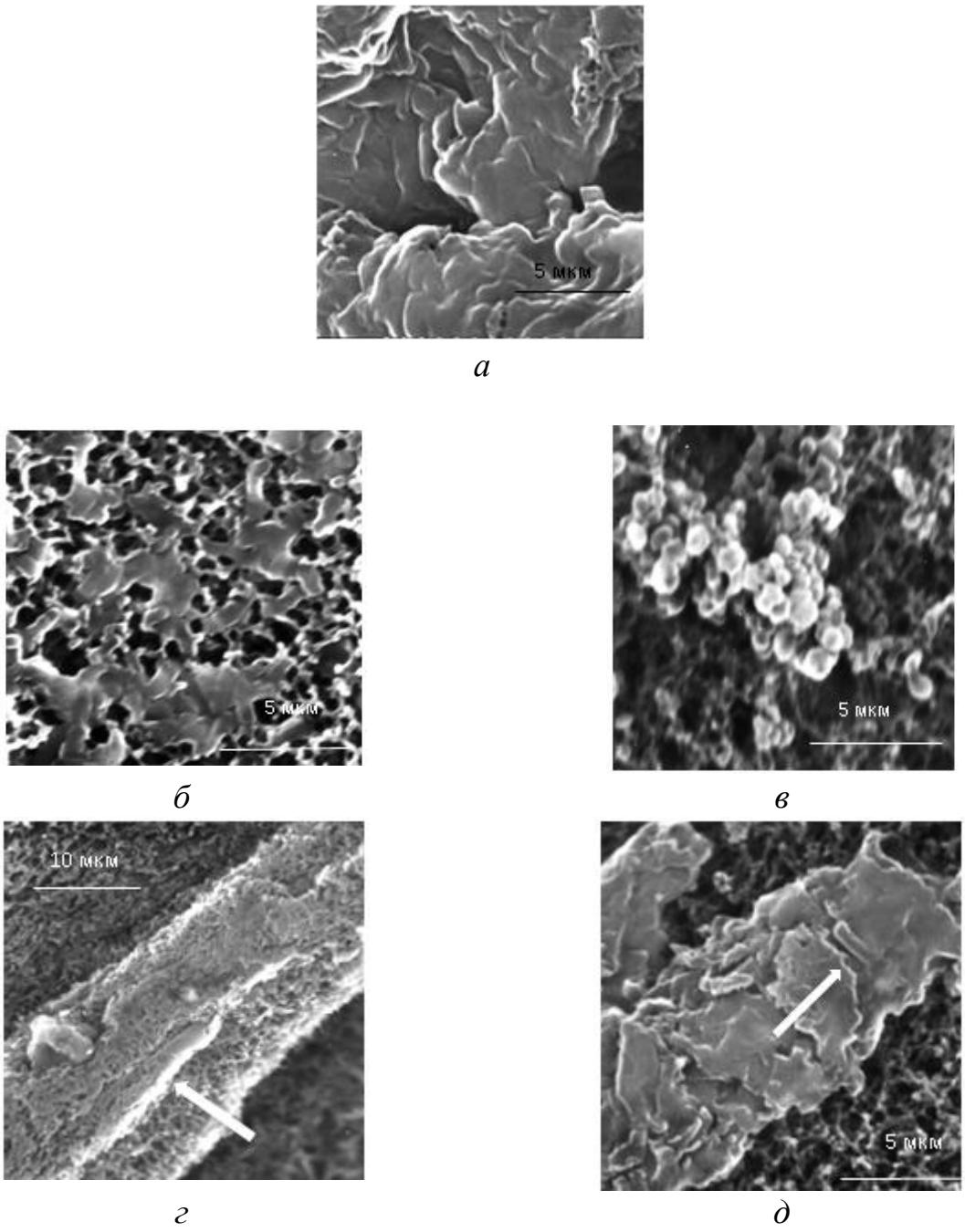
На поверхностях фильтров, обработанных растворами фталоцианината марганца с концентрацией 1,8 мг/л, в популяциях клеток стафилококка и кишечной палочки происходило практически полное разрушение покровов и образование клеток сферопластного и протопластного типов (рис. 2, *в* и *г*). При дальнейшем культивировании на поверхностях мембранных фильтров был отмечен нетипичный рост тест-культур, что проявлялось в ослаблении пигментации и появлении колоний слизистой консистенции.

На поверхностях фильтров, обработанных растворами фталоцианината марганца с концентрацией 36 мг/л, рост тест-культур не наблюдался. Несмотря на это, методом сканирующей электронной микроскопии были выявлены клетки гетероморфного типа на различных стадиях L-трансформации. Характерной картиной в этих экспериментах было появление в популяциях тест-культур нитевидных структур, а также в отдельных участках можно было наблюдать образование мелких округлых клеток L-форм (рис. 2, *д* и *е*).

Таким же образом была изучена морфология популяций сальмонелл при воздействии растворов наносеребра в различных дозах, вызывающих бактериостатический и бактерицидный эффекты.

В контрольных образцах колонии сальмонелл представляли собой популяции палочковидных клеток, объединенных межклеточным матриксом и закрытые с поверхности плотным покровом (рис. 3, *а*). На поверхностях, обработанных растворами наносеребра с концентрацией 2 мг/л, в популяции клеток сальмонелл происходило частичное разрушение наружного покрова и межклеточного матрикса между отдельными бактериальными клетками, и, как следствие, нарушение пространственной ориентации клеток (рис. 3, *б*). К каким-либо более серьезным разрушениям данная концентрация серебра не приводила, и на поверхности мембранного фильтра отмечали рост культуры сальмонелл. Дальнейшее культивирование таких популяций на свежих питательных средах приводило к развитию типичных колоний *S. enteritidis*.

На поверхностях, обработанных растворами наносеребра с концентрацией 4 мг/л, в популяциях сальмонелл развивались клетки гетероморфного типа. Было отмечено образование округлых клеток разной величины – сферопластов (рис. 3, *в*). Обратимость данных процессов в популяции была доказана появлением типичного роста культур сальмонелл в результате последующего культивирования на свежих питательных средах. Сканирующая электронная микроскопия таких культур выявила образование мощных скоплений реверсирующих клеток, имеющих типичное извитое строение. На отдельных участках было зафиксировано начальное образование наружного покрова – биопленки, продуцируемой только клетками, имеющими полноценную клеточную стенку (рис. 3, *г*).



а *б* *в* *г* *д*

Рис. 3. Фрагмент популяции *S. enteritidis* в контроле (*а*): клетки палочковидной формы плотно сгруппированы в микроколонию, снаружи закрыты покровами. Фрагмент популяции *S. enteritidis* после воздействия бактериостатических доз растворов наносеребра (2 мг/л): наружный покров и межклеточный матрикс частично разрушены, клетки палочковидной формы дезориентированы в пространстве (*б*). Фрагмент популяции *S. enteritidis* после воздействия бактериостатических доз наносеребра (4 мг/л): клеток палочковидной формы не выявлено; заметно образование клеток сферопластного типа (*в*). Реверсия в популяции *S. enteritidis* (*г*): видны массивные скопления извитых клеток-ревертантов, заметно начальное образование покрова (показано стрелкой). Фрагмент популяции *S. enteritidis* на поверхности мембранных фильтров, обработанных бактерицидными дозами растворов наносеребра (*д*): популяция представлена типичными микроколониями (показано стрелкой).

Воздействие растворов наносеребра с концентрацией 40 мг/л вызывало необратимую гибель популяции сальмонелл. Отсутствие роста культуры при дальнейшем культивировании на свежих питательных средах, как агаризованных, так и бульонных, свидетельствовало о невозможности популяции к реверсии. Обращает на себя внимание тот факт, что на сканограммах при этом отчетливо заметны типичные бактериальные микроколонии, представленные палочковидными клетками под покровами (рис. 3, *д*). Очевидно, что, попав на обработанные бактерицидными дозами растворов наносеребра поверхности, микроколонии мгновенно погибают, сохраняя при этом нативную морфологию.

Таким образом, методом сканирующей электронной микроскопии показано, что наночастицы серебра в концентрациях 2-4 мг/л частично разрушают клеточную стенку бактерий, препятствуют нормальному делению клеток и инициируют процессы гетероморфизма, что приводит к образованию в популяциях клеток сферопластного и протопластного типа. При этом популяция остается жизнеспособной, хотя ее развитие несколько замедляется. Попав в благоприятную среду, такие популяции полностью восстанавливают свои морфологические свойства и возможность роста и развития в среде обитания. Иными словами, в данном случае наблюдается бактериостатический эффект.

Концентрация наночастиц фталоцианинов 36 мг/л обеспечивает образование в популяциях бактерий стабильных L-форм. Обработанные таким образом популяции не дают вторичного роста на питательных средах.

Высокие концентрации наносеребра (40 мг/л) вызывают столь стремительную гибель клеток в популяции, что возможности сканирующей электронной микроскопии не позволяют зафиксировать происходящие морфологические изменения в популяции в виде разрушения покровов, мембранных структур или возникновения гетероморфных форм.

Таким образом, бактерицидный эффект исследованных наночастиц напрямую зависит от их концентрации. Чем выше концентрация, тем глубже поражение клеточных структур и тем более выражен дезинфицирующий эффект применяемого препарата. Полученные данные следует учитывать при создании композиционных препаратов на основе наночастиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методом сканирующей электронной микроскопии изучены морфологические изменения, происходящие в бактериальной популяции под воздействием наночастиц серебра и фталоцианината марганца. Использование данного метода дает уникальную возможность оценить действие препарата не на отдельную бактериальную клетку, а на бактерии, организованные в микроколонии и колонии. Препараты на основе металлических и металлокомплексных наночастиц в зависимости от концентрации проявляют как бактериостатический, так и бактерицидный эффект. Наночастицы и материалы на их основе могут быть использованы для создания новых классов антибактериальных средств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 15-03-03591.

Список литературы:

1. *Егорова Е.М.* // Сборник тезисов Международной научно-практической конференции «Нанотехнологии – производству 2005». Москва, Фрязино, 2005. С. 26.
2. *Егорова Е.М., Носик Д.Н., Носик Н.Н., Калнина Н.Б.* // Сборник тезисов Международной научно-практической конференции «Нанотехнологии – производству 2005». Москва, Фрязино, 2005. С. 46.
3. *Кульский Л.А.* Серебряная вода. Киев: Освита, 1977.
4. *Мосин О.В.* Продукт нанотехнологии – коллоидное серебро. Москва: МГА тонкой хим. технологии им. М.В. Ломоносова, 2013.
5. *Костылева Р.Н., Бурмистров В.А.* // Сборник тезисов научно-практической конференции «Серебро и висмут в медицине». Новосибирск, 2005. С. 53.
6. *Погорельский И.П., Фролов Г.А., Гурин К.И., Лундовских И.А, Лещенко Е.А., Дурнев Е.А., Менухова В.С., Смирнов Г.Г.* // Дезинфекционное дело. 2014. № 2. С. 35.
7. *Благитко Е.М., Бурмистров В.А. Колесников А.П., Михайлов Ю.И., Родионов П.П.* Серебро в медицине. Новосибирск: Наука-Центр, 2004.
8. *Баранова Е.К., Мулюкин А.Л., Козлова А.Н., Ревина А.А., Эль-Регистан Г.И.* // Наукоемкие технологии. 2005. Т. 6. № 5. С. 33.
9. *Кудрявцев Б.Б., Недачин А.Е., Данилов А.Н., Оводенко Н.И., Ревина А.А., Егорова Е.М.* // Лакокрасочные материалы и их применение. 2001. № 2-3. С. 3.
10. *Пашковская А.А., Котова Е.А., Дурантини Э.Н., Антоненко Ю.Н.* // Сборник тезисов IV Съезда фотобиологов России. Саратов, 2005. С. 155.
11. *Риткер П.* // Новости медицины. 1999. Т. 4. № 15. С. 12.
12. *Одегова Г.В., Бурмистров В.А., Родионов П.П.* // Сборник тезисов конференции «Новые химические системы и процессы в медицине». Новосибирск, 2004. С. 58.
13. *Chen D., Xi T., Bai J.* // Biomed. Mater. 2007. V. 3. No. 2. P. 126.
14. *Soni I., Salopek-Bondi B.* // J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 27. P. 70.
15. *Woraz K.* // Toxicology. 2001. No. 12. P. 89.
16. *Ударцева О.О., Лобанов А.В., Андреева Е.Р., Дмитриева Г.С., Мельников М.Я., Буравкова Л.Б.* // Биофизика. 2014. Т. 59. № 6. С. 1051.
17. *Ударцева О.О., Лобанов А.В., Андреева Е.Р., Буравкова Л.Б., Мельников М.Я.* // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 1. С. 277.
18. *Alt V., Bechert T., Steinrücke P.* // Biomaterials. 2004. V. 25. No. 18. P. 4383.
19. *Braydich-Stolle L., Hussain S., Schlager J.* Toxicological Sciences. 2005. 88. No. 2. P. 412.
20. *Melaiye A., Sun Z., Hindi K.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. No. 7. P. 2285.
21. *Shahverdy A.R., Fakhimi A., Minaian S.* // Nanomedicine-Nanotechnology biology and medicine. 2007. V. 3. No. 2. P. 168.
22. *Jang W., Kim B.Y., Rutka J.T.* // Nature Nanotechnol. 2008. V. 3. No. 3. P. 145.
23. *Кононенко А.Б., Банникова Д.А., Бритова С.В., Савинова Е.П., Стрелков А.А., Светличкин О.В., Набиуллина Д.Н., Лобанов А.В.* // Проблемы ветеринарной санитарии, гигиены и экологии. 2015. № 3 (15). С. 46.
24. *Кононенко А.Б., Банникова Д.А., Бритова С.В., Светличкин О.В., Лобанов А.В.* // Проблемы ветеринарной санитарии, гигиены и экологии. 2014. № 2 (12). С. 41.
25. *Погорельский И.П., Фролов Г.А., Гурин К.И., Чернядьев А.В., Дурнев Е.А., Лундовских И.А., Янов С.Н., Кунгуров А.В.* // Дезинфекционное дело. 2012. № 4. С. 37.
26. *Лобанов А.В., Васильев С.М., Кононенко А.Б., Банникова Д.А., Бритова С.В., Савинова Е.П., Горшенев В.Н., Заиков Г.Е., Варфоломеев С.Д.* // Вестн. Каз. технол. ун-та. 2015. Т. 18. № 2. С. 111.

27. *Кононенко А.Б., Банникова Д.А., Бритова С.В., Савинова Е.П., Жунина О.А., Лобанов А.В., Васильев С.М., Горшенев В.Н., Заиков Г.Е., Варфоломеев С.Д.* // Вестн. Каз. технол. ун-та. 2015. Т. 18. № 2. С. 114.

INFLUENCE OF METALLIC AND METALL COMPLEX NANOPARTICLES ON BACTERIAL POPULATIONS

D. A. Bannikova, A. B. Kononenko, and A. V. Lobanov[1]*

All-Russian Research Institute of Veterinary Sanitation, Hygiene and Ecology, Moscow, Russia
[1]Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,
*****e-mail: avlobanov@mail.ru

Received October 20, 2017

Abstract – The method of scanning electron microscopy was proved to be useful in revealing a series of morphological changes occurring in bacterial populations under the influence of silver nanoparticles and manganese phthalocyanine. The strains of *E. coli*, *S. aureus* and *S. enteritidis* were used as test cultures. Bactericidal effect of metal and metal complex nanoparticles was shown to depend on their concentration in the preparation. The higher was the concentration of nanoparticles, the deeper was the damage of cellular structures and the more pronounced was the disinfecting effect of the drug developed. It was shown that the method of scanning electron microscopy provided an opportunity to evaluate the effect of the preparation not just on a separate bacterial cell, but on bacteria organized in colonies and micro-colonies, in whole. Unique properties of nanomaterials combined with their biological activity can be applied for creating a new class of antibacterial agents.

Keywords: silver nanoparticles, metallocomplexes of phthalocyanines, scanning electron microscopy, morphology of bacterial population.

Методы идентификации опасных химических веществ в объектах внешней среды

УДК 541.132 DOI: 10.25514/CHS.2017.2.10984

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ТОКСИЧНЫХ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ КИСЛОТ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Г. В. Карпов[1], О. А. Виноградова[2], Е. С. Васильев[1], Н. И. Бутковская[1], И. И. Морозов[1]*, Ю. И. Петров[1], А. Г. Сыромятников[1]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, *e-mail: morozov@chph.ras.ru
[2]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва

Поступила в редакцию 20.10.2017 г.

При трансформации хлоруглеводородов в атмосфере образуются токсичные хлоруксусные кислоты. Эти кислоты представляют серьезную опасность для растительного и животного мира. Методом электрораспыления водных растворов монохлоруксусной, дихлоруксусной и трихлоруксусной кислот получены масс-спектры их водных растворов. Было обнаружено, что масс-спектры содержат кислотный остаток, окруженный несколькими молекулами воды. Масс-спектр состоит из гидратной серии ионов кислотного остатка и продуктов распада членов этой серии во время электрораспыления. Наблюдаются распады трех типов: отрыв молекул воды из внешней сферы гидратной оболочки ионов кислотного остатка и распад самих ионов кислотного остатка с разрывом связей C-Cl и C-C.

Ключевые слова: хлоруксусные кислоты, водный раствор, масс-спектры, идентификация.

ВВЕДЕНИЕ

Монреальский и Киотский протоколы [1, 2] обязывают страны с развитой экономикой вывести из оборота вещества, которые причиняют вред окружающей среде – хлорфторуглеводороды (ХФУ), гидрофторуглероды и перфторуглеводороды. В процессе исследований оказалось, что при их трансформации в атмосфере образуются токсичные галогенсодержащие кислоты [3, 4].

Хлоруксусные кислоты – это производные уксусной кислоты, содержащие в молекуле 1, 2 или 3 атома хлора (монохлоруксусная, дихлоруксусная и трихлоруксусная кислоты). Хлоруксусные кислоты (ХК) присутствуют в атмосферном воздухе, дождевой воде, системах поверхностных и сточных вод, в природных водоемах. Эти кислоты представляют опасность для окружающей среды: загрязняют атмосферный воздух, изменяют органолептические показатели воды, губительно действуют на обитателей водоемов, угнетают растительный покров и почву. Благодаря своей устойчивости, хлоруксусные кислоты могут накапливаться, и их негативное

воздействие может приобрести немалые масштабы [5]. Эти кислоты представляют серьезную опасность для растительности и животного мира. Проблема сохранится и при выводе из оборота ХФУ. Образование хлорсодержащих кислот в атмосфере также связывают в значительной степени с деградацией хлорвинила, широко используемого в производстве поливинилхлорида и образующегося при его утилизации [5, 6].

Монохлоруксусная кислота (МХК) является одним из потенциально опасных веществ, образующихся при деградации в атмосфере хлорсодержащих органических соединений, а именно 1,1,1-трихлорэтана и тетрахлорэтана.

Эмиссия от химической промышленности, использующей хлорные процессы, а также сжигание отходов – два наземных потенциальных источника МХК. Количественно ее эмиссия точно не определена.

Дихлоруксусная кислота (ДХК) и ее эфиры используют в качестве интермедиатов в органическом синтезе. На ее основе получают глиоксиловую кислоту, диалкокси- и диарилоксикислоты, сульфамиды, а также хелаты железа, которые используют в сельском хозяйстве [7]. ДХК находит применение в производстве лавсана (полиэтилентерефталата), а также в некоторых случаях в качестве дезинфицирующего средства взамен формалина. Эфиры дихлоруксусной кислоты находят применение в производстве антибиотиков, дихлорацетамида, средств защиты сельскохозяйственных культур, а также в производстве красителей, полимерных материалов. Ее эфиры с глицерином и гликолем являются пластификаторами производных целлюлозы. В медицинской практике дихлоруксусная кислота используется как прижигающий агент.

Трихлоруксусная кислота (ТХК) является одним из потенциально опасных веществ, образующихся при деградации в атмосфере хлорсодержащих органических соединений, а именно 1,1,1-трихлорэтана и тетрахлорэтана. Аналогично МХК, потенциальными наземными источниками ТХК являются эмиссия от хлорных процессов и сжигание отходов, при этом размеры эмиссии на данный момент точно не определены. Помимо сжигания отходов на промышленных предприятиях, горение биомассы также может быть источником образования трихлоруксусной кислоты.

Горение биомассы, будучи повсеместно распространенным источником, безудержно происходит как в Северном, так и в Южном полушариях и испускает большой спектр хлорированных продуктов, таких, к примеру, как хлороформ. Еще одним источником ТХК в атмосфере может быть эмиссия от таких хлорных процессов, как отбеливание бумаги и использование трихлоруксусной кислоты для дезинфекции.

ТХК является очень сильной кислотой с pKa = 0,66 в водном растворе при T = 298°K. Она обладает гербицидным действием. Хлорорганические пестициды, отличающиеся очень низкой растворимостью в воде и хорошо выраженными сорбционными свойствами, мигрируют преимущественно с твердой фазой. В настоящее время сведения о возможном вредоносном действии ТХК – причина, по которой ее использование как гербицида запрещено в Европейском союзе. Трихлоруксусная кислота образуется в

атмосфере в результате химических реакций с участием некоторых хлорорганических соединений, которые широко используются в промышленности для очистки и обезжиривания материалов. Повышенная концентрация ТХК в приземном воздухе вредит растениям и животным, что особенно заметно в регионах с неблагоприятными климатическими условиями: в степях, полупустынях, северных и высокогорных территориях [8, 9]. Особенность ТХК в том, что при малых концентрациях она повышает жизнедеятельность растений, выступая в роли своеобразного допинга. Однако при достижении некоторого порога ее воздействие становится сугубо негативным: устьица листьев закрываются, обмен веществом с окружающей средой становится хуже, и растение приходит в угнетенное состояние.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На примере водного раствора монохлоруксусной кислоты рассмотрим процесс диссоциации хлоруксусных кислот, который протекает по схеме:

$$CClH_2COOH \leftrightarrow CClH_2COO^- + H^+,$$

после чего идет процесс гидратации иона $CClH_2COO^-$

$$CClH_2COO^- + nH_2O \rightarrow (CClH_2COO)^-(H_2O)_n \ (n = 1, 2, 3,...)$$

Масс-спектрографический метод электрораспыления растворов хлоруксусных кислот в вакууме (ЭРРЭв) был использован при изучении водных растворов МХК, ДХК и ТХК.

Метод состоит в том, что анализируемый раствор по капилляру непрерывно подается непосредственно в высоковакуумную камеру масс-спектрографа. К капилляру приложен высокий электрический потенциал (несколько киловольт). При определенной скорости подачи раствора на выходном конце капилляра, находящегося в высоком вакууме, происходит электрораспыление раствора, и в газовой фазе появляются ионы, эмитируемые из раствора. Знак заряда эмитированных ионов совпадает со знаком высокого потенциала, поэтому метод ЭРРЭв можно использовать для анализа ионов как положительных, так и отрицательных. Эмитированные ионы далее проходят через энергетический фильтр, превращаясь в моноэнергетический пучок ионов, который далее, в магнитном поле, разворачивается в масс-спектр. Поскольку электрораспыление происходит импульсами, используется интегрирующий способ записи масс-спектра с помощью фотопластинки или фотопленки. Механизм электрораспыления раствора кислоты происходит следующим образом [10, 11]: при подаче на капилляр высокого потенциала на выходном конце капилляра образуется электрическое поле, провисающее внутрь канала капилляра. Когда поверхность раствора, подаваемого по капилляру в масс-спектрограф, попадает в это поле, возникает движение ионов раствора, в результате чего на поверхности раствора образуется слой ионов со знаком заряда, совпадающим по знаку с высоким потенциалом, поданным на капилляр.

Потенциал этого слоя стремится стать равным потенциалу капилляра. Под влиянием электрического поля, созданного потенциалом капилляра, из заряженной поверхности раствора вдоль направления поля начинают вытягиваться жидкие «иголочки», в которых силы расталкивания зарядов (которые служат причиной вытягивания «иголочек» по полю) противостоят силам поверхностного натяжения (пропорциональным радиусу тела «иголочки»), которые стремятся сохранить целостность «иголочек». При достижении в каком-либо месте вдоль тела «иголочки» критической величины радиуса, кончик «иголочки» в этом месте взрывообразно разрушается, и в газовой фазе появляются ионы, эмитированные из объема раствора. Гидратированные ионы, содержащие слабо связанные молекулы воды, при этом разрушаются. Поэтому метод позволяет изучать только гидратированные ионы, прочно связанные с молекулами воды. При определенных условиях детектируются и ионы, эмитированные с поверхности раствора (*полевое испарение*).

В работе использовался масс-спектрограф ЭМАЛ-2 с двойной фокусировкой. Схема экспериментальной установки подробно описана в нашей статье [12]. Водный раствор кислоты из пробирки подается через медный капилляр в вакуумную камеру масс-спектрографа. Водный раствор кислоты $CClH_2COOH$ был приготовлен с концентрацией 0,01 моль/л. Внешний диаметр капилляра 1,0 мм, внутренний – 0,3 мм; длина капилляра ~30 см. При типичной величине скорости подачи раствора в масс-спектрограф ($\sim 10^{-5}$ г/сек) раствор проходит в масс-спектрограф за несколько секунд. На капилляр подавался потенциал -10,0 кВ. Масс-спектры регистрировались на фотопленку УФ-4. Концентрации ионов определялись по измерению почернения фотоэмульсии соответствующих пиков. При этом учитывалась зависимость почернения фотоэмульсии от скорости ионов различных масс. Координаты двух ионов с известной массой использовались для калибровки шкалы масс. Для этого выбирались ионы, гидратированные в объеме раствора. Масс-спектры положительных ионов малоинформативны, так как содержат только ионы водорода, гидратированные молекулами воды, а масс-спектры отрицательных ионов содержат гидратированные ионы кислотных остатков, по которым можно определить исходную кислоту. Поэтому в настоящей работе исследовались в основном масс-спектры отрицательных ионов МХК, ДХК и ТХК.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате экспериментов были получены масс-спектры водных растворов хлорсодержащих кислот. Характерный масс-спектр МХК представлен в таблице 1.

Ионы, содержащие кислотный остаток, $(H_2ClC\text{-}COO)^-$, образуют две серии линий 93, 111, 129, 147 и 95 и, 113 и, 131 и, 149. Линии этих серий использовались в качестве калибровочных при определении величины масс ионов, составляющих масс-спектр.

Таблица 1. Масс-спектр отрицательных ионов монохлоруксусной кислоты

Масса иона	Интенсивность иона (условные единицы)	Природа иона
17	15	OH^-
	200*	
35	97	$^{35}Cl^-$, $(OH^-)(H_2O)$
	980*	
37	20	$^{37}Cl^-$
	150*	
49	20	$(H_2\,^{35}ClC)^-$
51	4.6	$(H_2\,^{37}ClC)^-$
53	19	$(OH^-)(H_2O)_2$, $(^{35}Cl^-)(H_2O)$
55	3,8	$(^{37}Cl^-)(H_2O)$
71	19	$(OH^-)(H_2O)_3$, $(^{35}Cl^-)(H_2O)_2$
73	4,3	$(^{37}Cl^-)(H_2O)_2$
89	8,8	$(OH^-)(H_2O)_4$, $(^{35}Cl^-)(H_2O)_3$
93	100	$(H_2\,^{35}ClC\text{-}COO)^-$
95	28	$(H_2\,^{37}ClC\text{-}COO)^-$
111	52	$(H_2\,^{35}ClC\text{-}COO^-)(H_2O)$
113	16	$(H_2\,^{37}ClC\text{-}COO^-)(H_2O)$
129	27	$(H_2\,^{35}ClC\text{-}COO^-)(H_2O)_2$
131	12	$(H_2\,^{37}ClC\text{-}COO^-)(H_2O)_2$
147	22	$(H_2\,^{35}ClC\text{-}COO^-)(H_2O)_3$
149	7	$(H_2\,^{37}ClC\text{-}COO^-)(H_2O)_3$

Примечание: значком * отмечены интенсивности ионов, эмитированных с помощью полевого испарения; остальные ионы эмитированы электрораспылением.

Раздвоенные линии (дуплеты) 17, 35 и 37 измерялись на фоне больших линий дуплетов и поэтому точность измерения этих интенсивностей мала. Интенсивность больших линий измерена с точностью (10-15%). При определении масс ионов, образующих масс-спектр, было установлено, что малоинтенсивные линии дуплетов образуются при электрораспылении, а интенсивные линии дуплетов – при полевом испарении.

Отдельные ионы хлора образуются в результате отрыва от кислотного остатка в ходе электрораспыления:

$$CH_2ClCOO^- \rightarrow Cl^- + CH_2COO.$$

Резкое отличие величины отношения интенсивностей для негидратированных изотопов хлора в дуплетах (~5 и ~6) от табличного значения (3, 13) дает основание полагать, что при электрораспылении образуются две серии, в которых гидратированные ионы совпадают по массе. Первую серию составляют ионы с массами 17 (головной ион), 35, 53, 71 и 89. Вторая серия – это ионы с массами 35 (головной ион), 53, 71 и 89. Используя серию хлора-37 и табличное отношение распространенности изотопов хлор-35 и хлор-37, мы определили вклад каждой серии в налагающихся линиях спектра и получили следующие распределения интенсивностей ионов в каждой серии: 17(15), 35(37), 53(7,6), 71(6,1) и 35(60), 53(11,4), 71(12,9) (в скобках показаны интенсивности ионов).

Анализ спектров позволил установить, что 61% кислотных остатков эмитируют в газовую фазу через полевое испарение, полностью распадаясь при этом на ион хлора и нейтральный фрагмент. Остальные 39% кислотных остатков эмитируют через электрораспыление. При этом распадается 31% из этого количества, а оставшиеся 69% доходят до регистрирующей фотопленки, сохраняя тот состав, который они имели в растворе.

Анализируя полученные результаты, можно понять, на какие именно ионы распадается кислота при электролитической диссоциации и при электрораспылении (рисунок 1).

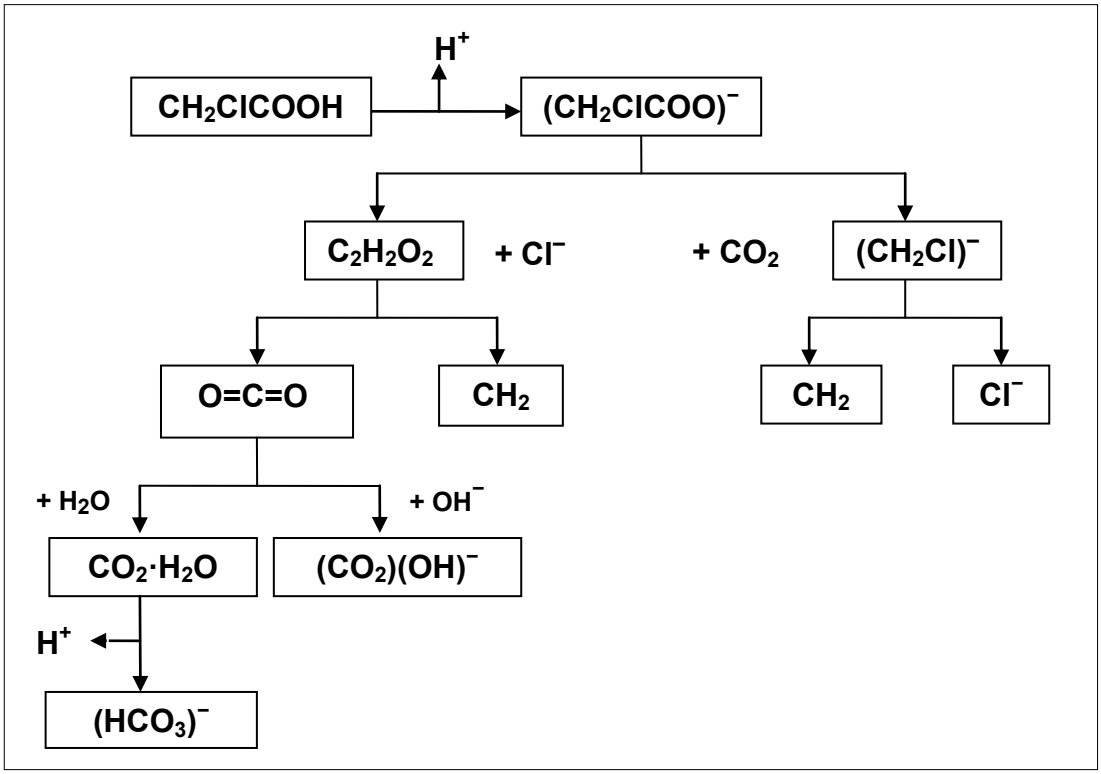


Рис. 1. Схема фрагментации ионов МХК в водном растворе.

Масс-спектр водного раствора анализируемой ДХК также представляет собой серии гидратированных и негидратированных ионов. Каждая серия начинается с головного, негидратированного иона. Это ионы 35 (Cl^-) и 127 ($H^{35}Cl_2C\text{-}COO^-$). Каждый последующий член в таких сериях отличается по

массе от предыдущего члена на величину массы молекулы воды. Это ионы 53, 71, 89, 107 и 125 (головной ион – хлор-35) и 167, 183, 201, 219 (головной ион – кислотный остаток $(HCl_2C\text{-}COO)^-$. Серии гидратированных ионов отражают состав ионов в растворе исследуемого электролита. Одиночные ионы образуются в газовой фазе, где плотность паров воды незначительна, и поэтому эти ионы не гидратируются. Интенсивности линий масс-спектра дихлоруксусной кислоты представлены в таблице 2:

Таблица 2. Масс-спектр водного раствора ДХК (0,01 моль/л)

Масса иона	Интенсивность иона (условные единицы)	Природа иона
35	341	$^{35}Cl^-$, $(OH^-)(H_2O)$
37	134	$^{37}Cl^-$
53	61,3	$(OH^-)(H_2O)_2$, $(^{35}Cl^-)(H_2O)$
55	31,2	$(^{37}Cl^-)(H_2O)$
71	56	$(OH^-)(H_2O)_3$, $(^{35}Cl^-)(H_2O)_2$
73	22,8	$(^{37}Cl^-)(H_2O)_2$
83	190,6	$(H^{35}Cl_2C^-)$
85	165	$(H^{35}Cl^{37}ClC^-)$
87	19,4	$(H^{37}Cl_2C^-)$
89	51,5	$(OH^-)(H_2O)_4$
91	24	$(^{37}Cl^-)(H_2O)_3$
107	22,7	$(OH^-)(H_2O)_5$
109	15,6	$(^{37}Cl^-)(H_2O)_4$
111	6	$(H^{35}Cl_2C\text{-}CO^-)$
125	11,3	$(OH^-)(H_2O)_6$
127	358,5	$(H^{35}Cl_2C\text{-}COO^-)$
129	245	$(H^{35}Cl^{37}ClC\text{-}COO^-)$
131	34,55	$(H^{37}Cl_2C\text{-}COO^-)$
145	282,4	$(H^{35}Cl_2C\text{-}COO^-)(H_2O)$
147	180,2	$(H^{35}Cl^{37}ClC\text{-}COO^-)(H_2O)$
149	19,7	$(H^{37}Cl_2C\text{-}COO^-)(H_2O)$
163	210,8	$(H^{35}Cl_2C\text{-}COO^-)(H_2O)_2$
165	149,6	$(H^{35}Cl^{37}ClC\text{-}COO^-)(H_2O)_2$
167	15	$(H^{37}Cl_2C\text{-}COO^-)(H_2O)_2$
181	114,8	$(H^{35}Cl_2C\text{-}COO^-)(H_2O)_3$
183	55	$(H^{35}Cl^{37}ClC\text{-}COO^-)(H_2O)_3$
185	13,4	$(H^{37}Cl_2C\text{-}COO^-)(H_2O)_3$
199	42,3	$(H^{35}Cl_2C\text{-}COO^-)(H_2O)_4$
201	28,7	$(H^{35}Cl^{37}ClC\text{-}COO^-)(H_2O)_4$
217	26,1	$(H^{35}Cl_2C\text{-}COO^-)(H_2O)_5$
219	13,9	$(H^{35}Cl^{37}ClC\text{-}COO^-)(H_2O)_5$

В масс-спектре ДХК присутствуют тройные линии ионов (т.н. триады), которые не наблюдаются в масс-спектре монохлоруксусной кислоты. Такая особенность масс-спектра объясняется тем, что в молекуле ДХК присутствуют два атома хлора.

Анализируя масс-спектры, делаем вывод о том, как фрагментируется дихлоруксусная кислота (рисунок 2):

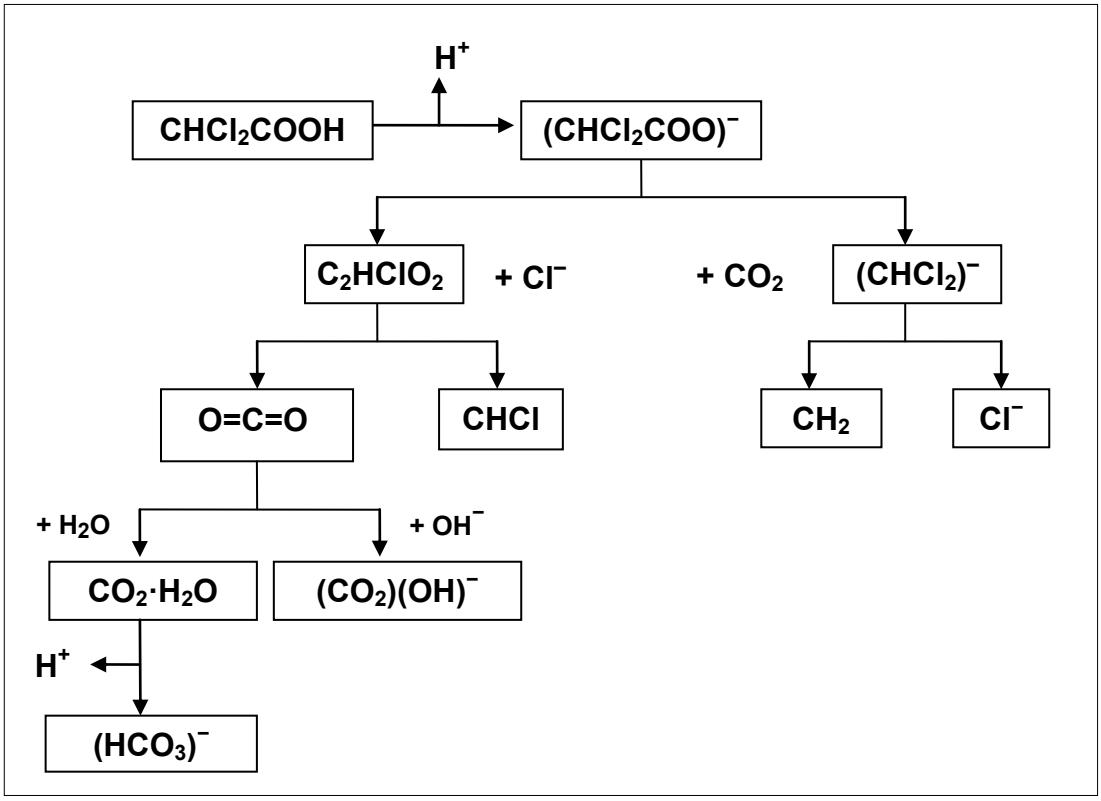


Рис. 2. Схема фрагментации ионов ДХК в водном растворе.

В масс-спектре ТХК линии кислотного остатка представлены головным ионом с массой 161 – $(CCl_3COO)^-$. Этой группе ионов соответствуют четыре серии, соответствующие изотопам трех атомов хлора. Массы головных ионов этих серий 161, 163, 165 и 167. Табличные величины интенсивностей одинаково гидратированных членов этих серий должны относиться как 1 : 0,97 : 0,31 : 0,034. Соответствующие средние экспериментальные отношения для первых трех серий выглядят как 1 : 0,93 : 0,26. Последняя серия (масса головного иона 167) в масс-спектре не проявилась из-за ее слабой интенсивности [13].

Числовые величины интенсивностей линий масс-спектра трихлоруксусной кислоты представлены в таблице 3.

Полученные результаты в совокупности с анализом растворов МХК, ДХК и ТХК различных концентраций дали основание предположить, каким образом происходит гидратирование ионов в растворах. Вид распределения ионов по степени гидратации четко связан с концентрацией электролита в исходном растворе. Это происходит из-за конкуренции ионов кислоты за молекулы воды.

Таблица 3. Масс-спектр водного раствора ТХК (0,01 моль/л)

Масса иона	Интенсивность иона (условные единицы)	Природа иона
17	8	OH^-
35	81	Cl^-
37	26	
53	16	$(^{35}Cl^-)(H_2O)$
61	16	$(OH)^-(COO)$
71	—	$(^{35}Cl^-)(H_2O)_2$
79	21	$(OH)^-(COO)(H_2O)$
89	13	$(^{35}Cl^-)(H_2O)_3$
97	25	$(OH)^-(COO)(H_2O)_2$
107	12	$(^{35}Cl^-)(H_2O)_4$
115	30	$(OH)^-(COO)(H_2O)_3$
117	87	CCl_3^-
119	78	
121	30	
133	31	$(OH)^-(COO)(H_2O)_4$
151	20	$(OH)^-(COO)(H_2O)_5$
161	160	$(CCl_3COO)^-$
163	155	
165	43	
179	278	$(CCl_3COO)^-(H_2O)$
181	263	
183	64	
197	340	$(CCl_3COO)^-(H_2O)_2$
199	298	
201	76	
215	227	$(CCl_3COO)^-(H_2O)_3$
217	203	
219	65	
233	114	$(CCl_3COO)^-(H_2O)_4$
235	101	
237	42	
251	70	$(CCl_3COO)^-(H_2O)_5$
253	68	
255	24	
269	40	$(CCl_3COO)^-(H_2O)_6$
271	43	
273	18	
287	26	$(CCl_3COO)^-(H_2O)_7$
289	24	

Чем больше концентрация ионов, тем меньше молекул воды приходится в среднем на каждый ион, соответственно, конкуренция возрастает, и не всем ионам хватает воды в достаточном количестве. При меньшей концентрации кислоты, воды достаточно для того, чтобы ион «удовлетворил» свои способности в образовании гидратной оболочки.

Поскольку при концентрации 0,01 моль/л в литре воды находится 0,01 моля растворенного вещества, а в 1 литре воды 55 молей H_2O (1000 г/18(г/моль)), то на 0,01 моля кислотного остатка приходится 55 молей H_2O или на 1 молекулу кислотного остатка – 5500 молекул H_2O, тогда как при концентрации 0,001 моль/л молекул H_2O уже 55000.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые предложен метод идентификации токсичных хлоруксусных кислот с помощью электрораспыления водных растворов с МС регистрацией. Получены масс-спектры водных растворов МХК, ДХК и ТХК.

2. Метод электрораспыления позволяет анализировать вещества в природных водах, что очень важно в экологических исследованиях. При этом молекулы исследуемого вещества не разрушаются, что позволяет увидеть поведение вещества таким, каким бы оно было в природных условиях [14, 15].

3. Во время эмиссии при помощи электрораспыления примерно треть ионов кислотного остатка ХК (по которым возможна идентификация органической кислоты) распадается на заряженный атом хлора и нейтральный остаток. Остальные ионы, содержащие кислотный остаток, сохраняют свой состав до момента регистрации и являются главным результатом анализа. Исследования показали, что значительная доля напускаемых ионов сохраняется в характерном для природной среды виде (примерно 70%).

4. Хлор в молекуле кислоты определяет поведение кислотного остатка, причем ионы чистого хлора имеют те же свойства, что и ионы хлора, содержащие в своей оболочке помимо воды еще и кислотный остаток. Наличие атома хлора в молекуле кислот повышает их активность. В связи с этим токсичность кислот возрастает, а вместе с тем и влияние на водоемы и окружающую среду.

5. Показано, что реализуются два пути эмиссии ионов из раствора в газовую фазу: электрораспыление и полевое испарение. Оба пути эмиссии проявляются в масс-спектре отрицательных ионов хлорсодержащих кислот. Информацию о состоянии ионов в объеме раствора дают ионы, эмитированные при помощи электрораспыления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 16-05-00432.

Список литературы:

1. Монреальский протокол по веществам, разрушающим озоновый слой // Монреаль, 16.08.1987 г. С. 9-13.

2. Киотский протокол к рамочной конвенции организации объединенных наций об изменении климата. // Киото, декабрь 1997 г. С. 11-26.
3. *Weissflog L., Krueger G., Elansky N.* // Chemosphere. 2006. V. 65. P. 975.
4. *Sidebottom H., Franklin J.* // Pure Appl. Chem. 1996. V. 68. P. 1757.
5. *Флид М.Р., Трегер Ю.А.* Винилхлорид: химия и технология. М.: Калвис, 2008. С. 146.
6. *Franklin J.* // Toxicol. Environ. Chem. 1994. V. 46. P. 169.
7. *O'Neil M.J., Heckelman P.E., Roman C.B.* The Merck Index - 14th edition. N.J.: Merck, 2006.
8. *Еланский Н.Ф., Беликов И.Б., Березина Е.В.* Состав атмосферы над Северной Евразией: Эксперименты TROIKA. М.: Издательство «Агроспас», 2009. С. 7.
9. *Hoekstra E.J.* // Chemosphere. 2003. V. 52. P. 333.
10. *Карпов Г.В.* // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 1. С. 100.
11. *Золотой Н.Б., Карпов Г.В.* // ДАН. 2007. Т. 416. № 5. С. 637.
12. *Karpov G.V., Morozov I.I., Vasiliev E.S., Strokova N.E., Savilov S.V., Lunin V.V.* // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 586. P. 40.
13. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78th edition, Editor-in-Chief David R. Lide. N.J.: CRC Press, 1997.
14. Экотоксикология – основы токсикологии. http://odtdocs.ru/biolog/1249/index.html?page=3 (дата обращения 20.10.2017).
15. Dichloroacetic Acid in Drinking-water. http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/dichloroaceticacid0505.pdf (дата обращения 20.10.2017).

IDENTIFICATION OF TOXIC CHLORINE-CONTAINING ACIDS IN AQUEOUS MEDIA

G. V. Karpov, O. A. Vinogradova[1], E. S. Vasiliev, N. I. Butkovskaya, I. I. Morozov*, Yu. I. Petrov, and A. G. Syromyatnikov

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,
*e-mail: morozov@chph.ras.ru
[1]Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Received October 20, 2017

Abstract – Transformations of chlorohydrocarbons in the atmosphere result in formation of toxic chloroacetic acids. These acids pose a serious threat to flora and fauna. Mass spectra of aqueous solutions of monochloroacetic, dichloroacetic and trichloroacetic acids have been obtained using the method of electrospraying aqueous solutions of the title compounds. It has been found that the mass spectra contain an acidic residue surrounded by several water molecules. A typical mass spectrum contains a hydrated series of acidic radical ions and degradation products referred to members of the series formed in the course of electrospray procedure. Three types of decay pattern are observed: abstraction of water molecules from the outer sphere of the hydrated shell of acid residue ions and degradation of the acidic residue ions with the disruption of the C-Cl and C-C bonds.

Keywords: chloroacetic acids, trichloroacetic acid, monochloroacetic acid, dichloroacetic acid, aqueous solution, mass spectra, identification.

Мониторинг состояния почвы, воздуха, воды

УДК 539.217.5:546.28: 544.169 DOI: 10.25514/CHS.2017.2.10985

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГАЗОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА В ПРИСУТСТВИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ

М. М. Авилова, В. В. Петров*

Южный Федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, г. Таганрог, *e-mail: vvp2005@inbox.ru

Поступила в редакцию 02.10.2017 г.

Методом молекулярного моделирования и квантово-химических расчетов проведены исследования возможности взаимодействия неорганических газов с поверхностью кластера полиакрилонитрила (ПАН), модифицированного соединениями кобальта, в присутствии в воздухе молекул воды. Результаты моделирования показали наибольшую вероятность взаимодействия кобальтсодержащего ПАН с молекулами диоксида серы, хлора и углекислого газа. Напротив, была получена низкая вероятность взаимодействия кобальтсодержащего ПАН при наличии молекул воды с молекулами метана и аммиака. Разработанный подход можно использовать при прогнозировании газочувствительных свойств сенсоров газов на основе полиакрилонитрила и других материалов.

Ключевые слова: полиакрилонитрил, квантово-химические расчеты, метод молекулярного моделирования, энергия образования, поверхностный кластер, молекула воды, молекула газа, сенсоры газов.

ВВЕДЕНИЕ

Термообработанный полиакрилонитрил (ПАН) является одним из перспективных материалов в связи с его масштабным использованием в устройствах и приборах электронной техники, молекулярной микроэлектронике и других областях. В частности, пленки ПАН, прошедшие термический отжиг при невысоких температурах (300-600°С), обладают газочувствительными свойствами [1-3]. При этом свою газочувствительность пленки ПАН проявляют при комнатной температуре. Сенсоры газов на их основе являются энергоэффективными [3] и могут быть использованы, например, в пожарных извещателях [4] или в перспективных сенсорах газов на основе МДП-структур [5]. Газочувствительность материалов определяется, как правило, физико-химическими процессами, протекающими между молекулами газа и поверхностью ПАН, которые возникают в результате адсорбции газов на поверхности данного материала.

ПАН в процессе формирования пленок можно модифицировать металлами и их соединениями [1-3]. В работе [6] установлено, что пленки кобальтсодержащего ПАН представляют собой нанокомпозиты, у которых в аморфной органической матрице содержатся нанокристаллы соединений

кобальта в виде оксида (Co_2O_3) и метагидроксида кобальта (CoO(OH)). Кроме этого, для них характерна селективная газочувствительность к газам-поллютантам – диоксиду азота, оксиду углерода (II) и хлору [1, 7]. Причины такого поведения пленок кобальтсодержащего ПАН были исследованы нами ранее [8]. Методами молекулярного моделирования и квантово-химических расчетов было показано, что пленка ПАН, модифицированная соединениями кобальта, проявляет селективную газочувствительность в отношении молекул хлора, диоксида азота и монооксида углерода. Однако в [8] было исследовано взаимодействие газов-поллютантов с пленками ПАН при отсутствии в воздухе молекул воды. В реальных условиях молекулы воды всегда присутствуют в воздухе и могут играть существенную роль при взаимодействии молекул газов и газочувствительных материалов [9].

В связи с этим, целью данной работы являлось исследование возможности взаимодействия неорганических газов-поллютантов с поверхностью ПАН, модифицированного соединениями кобальта, в присутствии молекул воды методом молекулярного моделирования и квантово-химических расчетов. Для решения поставленной цели была использована методика, описанная в [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для теоретического исследования модифицированного соединениями кобальта ПАН использовался кластер, который образуется при температуре ИК-отжига 350-450°С, состоящий из двух параллельно расположенных сопряженных макромолекул пентамеров ПАН с образующимися при этих температурах оксидом CoO и метагидроксидом CoO(OH) [1]. Молекулы CoO и CoO(OH), согласно исследованиям, проведенным в [8], встроены между макромолекулами пентамеров ПАН. Расстояние между соединениями кобальта и плоскостью пентамера в зависимости от конфигурации соединения кобальта находится в диапазоне 2,1 – 2,3 Å, а расстояние между сопряженными макромолекулами составляет около 4,1 Å. Расстояние между молекулами оксида и метагидроксида кобальта составляет 4 Å. Химические взаимодействия между макромолекулами ПАН и соединениями кобальта не происходят [8].

С помощью квантово-химических расчетов в программе HyperChem [10] выполнялось моделирование пространственной конфигурации сопряженной макромолекулы пентамера ПАН, модифицированной соединениями кобальта. Для оценки термодинамических параметров показателей полученных структур использовался программный пакет GAUSSIAN07 с использованием базисного набора 6-31 G* в рамках теории функционала плотности (DFT) [11-13]. Полуэмпирические вычисления пространственных конфигураций макромолекул проводились с использованием B3LYP-обменно-корреляционного функционала [11, 12]. Затем методом расчета стерической энергии системы в программном пакете Chemoffice 2010 (подпрограмма Chem3D) проводилось пространственное моделирование кластера ПАН, модифицированного соединениями кобальта. В подпрограмме Chem3D используется один из методов молекулярного моделирования - метод

минимизации потенциальной энергии системы в модифицированной версии силового поля (ММ2), разработанного Элинджером (Allinger) [14-18]. Данный метод позволяет осуществлять расчеты термодинамических показателей кластера модифицированного соединениями кобальта ПАН, а также визуализировать пространственный вид системы «молекула неорганического газа - кластер» [14, 15].

Методом молекулярного моделирования определялось возможное расположение молекулы воды относительно кластера ПАН, модифицированного соединениями кобальта, в связи с чем молекуле воды задавались различные позиции (1) - (12) – см. (рис. 1). Позиция 1 предполагала, что молекулы воды встраивается в структуру ПАН, а позиции 2 – 12 показывали расположение молекулы воды над поверхностью кластера.

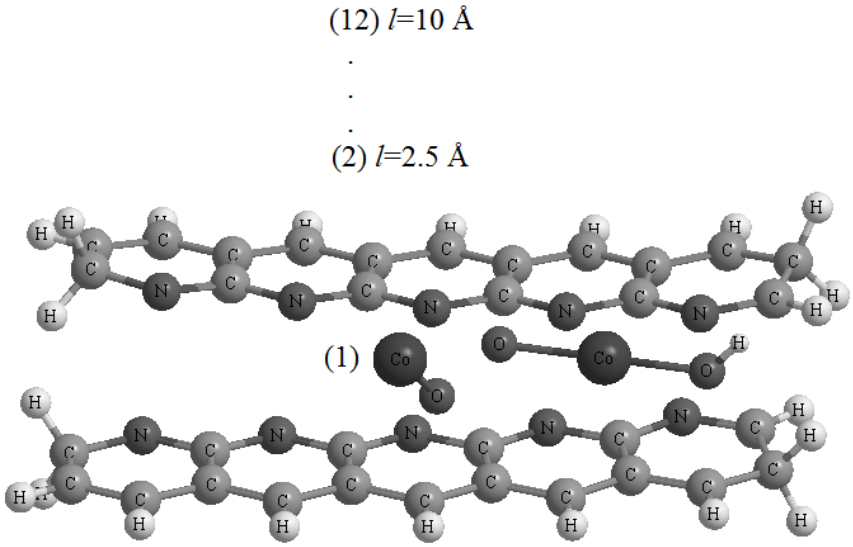


Рис. 1. Расположение молекулы воды при взаимодействии с поверхностью кластера ПАН, модифицированного соединениями кобальта.

Затем производился расчет стерической энергии системы «молекула воды - кластер ПАН, модифицированного соединениями кобальта» (рис. 2.).

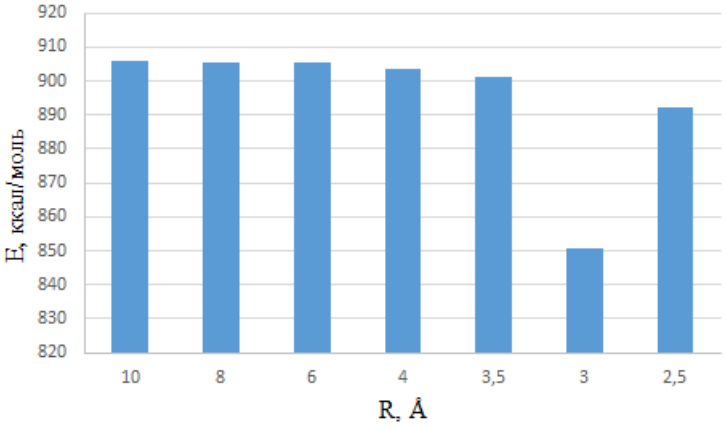


Рис. 2. Зависимость стерической энергии системы «молекула воды - кластер ПАН, модифицированного соединениями кобальта» от расстояния между кластером и молекулой воды.

При исследованиях возможности адсорбции на поверхности кластера кобальтсодержащего ПАН молекул газов (диоксид азота, метан, аммиак, оксид серы (IV), сероводород, озон, оксид углерода (I), оксид углерода (II), хлор) задавалось одиннадцать вариантов расположения молекул относительно поверхности кластера в присутствии молекул воды по схеме, представленной на рис. 3. Позиция (1) молекулы газа - расположение внутри кластера на расстоянии l = 2 – 2,5 Å в зависимости от пространственной конфигурации молекулы газа. Позиции (2) – (12) находились над поверхностью посередине кластера с расстояниями от 2 Å до 10 Å.

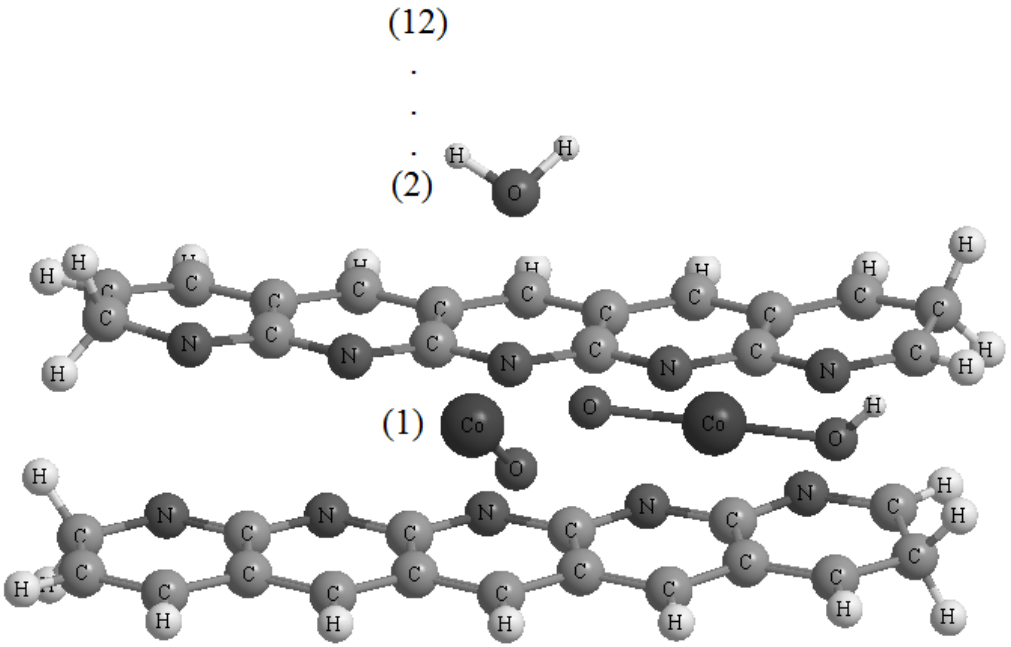


Рис. 3. Расположение молекул газа при взаимодействии с поверхностью кластера ПАН, модифицированного соединениями кобальта во влажной среде.

Для установления особенностей селективного взаимодействия кластера к неорганическим газам согласно методике, описанной в [8], проводились расчеты стерической энергии (E’) систем: «молекула неорганического газа – молекула воды – модифицированный соединениями кобальта ПАН» - рис. 4. На основании этого рассчитывалась энергия образования связи между кластером и молекулой газа (ΔE’), как разница энергий системы при расстоянии между молекулой и кластером в наибольшем удалении и в точке энергетического минимума. Кроме того, в точке энергетического минимума оценивалось расстояние (l'_{min}) между молекулой неорганического газа и поверхностью кластера и расстояние между молекулами неорганического газа и воды (L). Результаты расчетов приведены в табл. 1. Для проведения сравнительного анализа в табл. 1 также представлены значения стерической энергии (E) системы «молекула неорганического газа – модифицированный соединениями кобальта ПАН», энергии образования связи между кластером и исследуемой молекулой газа ΔE и точки энергетического минимума l_{min} между молекулой

неорганического газа и поверхностью кластера в отсутствии молекул воды, взятые из [8]. В табл. 1 приведены значения дипольных моментов рассматриваемых молекул газов [19].

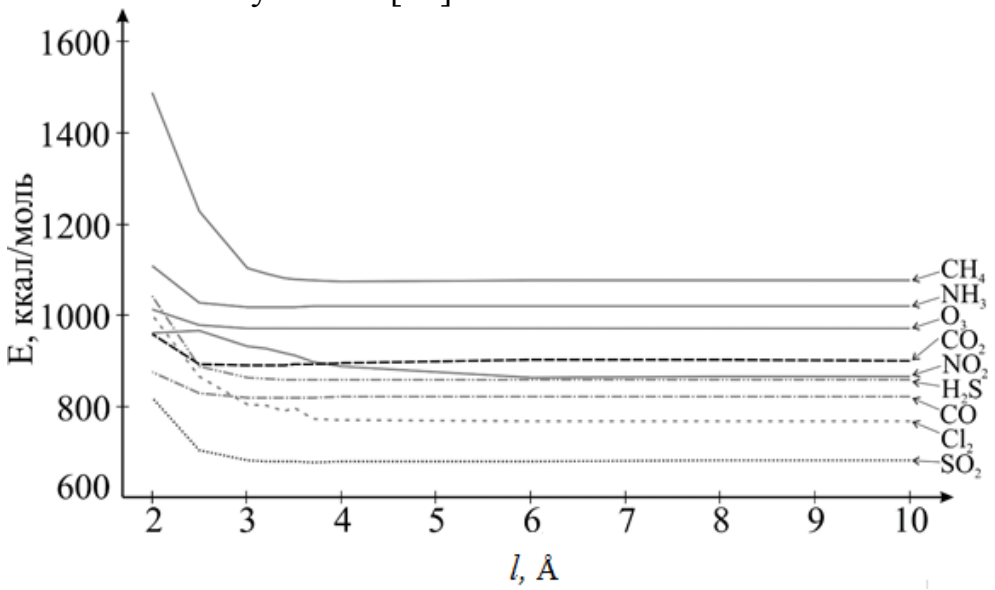


Рис. 4. Зависимость величины стерической энергии системы «молекула неорганического газа – молекула воды – модифицированный соединениями кобальта ПАН» от расстояния между молекулой неорганического газа и поверхностью кластера.

Таблица 1. Термодинамические параметры системы «молекула газа – молекула воды – ПАН, модифицированный соединениями кобальта»

Молекула газа	Дипольный момент, D	E, ккал/моль [8]	E', ккал/моль	ΔE, ккал/моль [8]	ΔE', ккал/моль	l_{min}, Å [8]	l'_{min}, Å	L, Å
NO_2	0,33	645,28	861,68	2,37	2,37	3,5	6	2,6
Cl_2	0,23	627,82	766,83	2,20	0,93	3,5	6	2,9
NH_3	1,41	720,32	1017,36	3,86	2,88	3	3,2	2,3
CH_4	0	971,71	1073,40	0,74	1,62	4	4	2,9
SO_2	1,61	743,09	677,15	1,78	2,66	4	3,7	3,4
H_2S	0,93	665,40	856,13	1,47	1,92	4	3,7	3,7
CO	0,11	635,52	818,83	1,13	2,32	3,5	3,5	3,6
O_3	0,52	778,09	968,99	2,10	1,10	3,5	4	4,1
CO_2	0	700,19	888,00	7,59	12,10	3	3	5,4

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные молекулярное моделирование и квантово-химические расчеты показали значительное влияние молекул воды на процессы взаимодействия, происходящие между молекулами газа и поверхностью кластера ПАН, модифицированного соединениями кобальта. Прежде всего, для всех рассматриваемых газов, за исключением оксида серы (IV), стерическая энергия системы предсказуемо растет (E < E'). Минимальные значения

стерической энергии для исследуемой системы в присутствии молекул воды характерны для взаимодействия кобальтсодержащего ПАН с молекулами диоксида серы и хлора.

Молекулярное моделирование показало, что наиболее энергетически выгодным расположением молекулы воды относительно кластера ПАН, модифицированного соединениями кобальта (в отсутствии молекул газов), является ее нахождение над поверхностью середины кластера на расстоянии 3 Å (850 ккал/моль) – рис. 2. Энергетически невыгодным расположением молекулы воды относительно кластера оказалось расположение молекулы воды между двумя слоями внутри кластера. В этом случае стерическая энергия системы составляла 2043,09 ккал/моль. Это может свидетельствовать о невозможности диффузии молекул воды в структуру ПАН. Большие значения стерической энергии также характерны при расположении молекул в межслоевом пространстве, что хорошо согласуется с [4]. В то же время, в присутствии молекул газов-поллютантов расстояние между молекулой воды и кластером модифицированного соединениями кобальта ПАН уменьшается с 3,0 до 2,7 Å. Сравнение этой величины с величинами l' и L показывает, что между молекулой воды, обладающей дипольным моментом 1,84 D [19], кластером ПАН, содержащим соединения кобальта, и молекулами газа, которые, в большинстве также имеют дипольный момент, наиболее вероятно возникают кулоновские силы взаимодействия. Известно, что дипольный момент и поляризуемость молекул газов определяют особенности механизма взаимодействия молекулы с поверхностью газочувствительного металлоксидного материала [20].

Все рассматриваемые молекулы газа находятся на расстоянии от поверхности кластера ПАН большем, чем 2,7 Å, что хорошо показано на рис. 5. В молекуле хлора, обладающей дипольным моментом 0,23 D, один из атомов хлора находится на расстоянии 6 Å от поверхностного атома водорода кластера ПАН и на расстоянии 2,6 Å от атома кислорода молекулы воды.

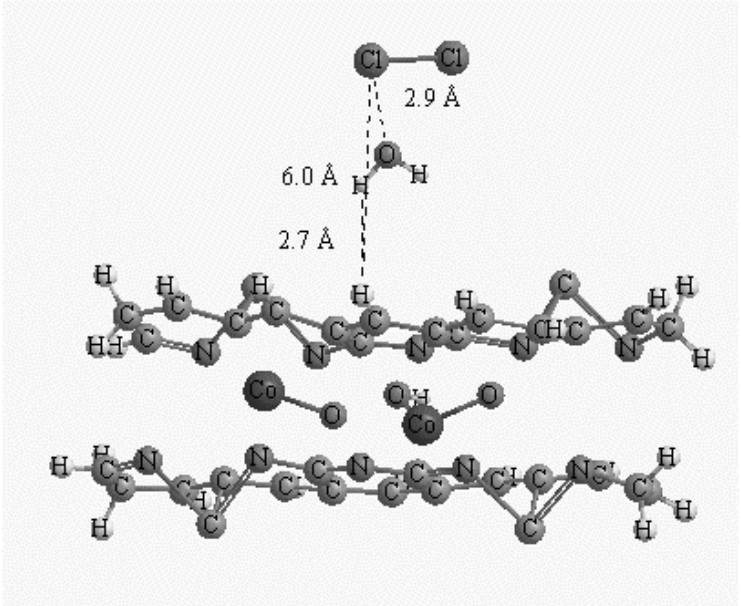


Рис. 5. Расположение частиц в системе молекула хлора – молекула воды – ПАН, модифицированный соединениями кобальта.

Анализ величин L показывает, что молекулы газов не образуют соединений с молекулой воды. Однако молекулы большинства рассматриваемых газов – окислителей (NO_2, Cl_2, O_3), в присутствии молекул воды находятся на большем расстоянии от кластера ПАН ($l_{min} < l'_{min}$), чем в сухом воздухе. Это закономерно приводит, в основном, к уменьшению энергии образования связи между кластером и молекулой газа ($\Delta E \geq \Delta E'$). Исключение составляет неполярная молекула CO_2, положение которой не зависит от отсутствия или наличия молекул воды. При этом между молекулой углекислого газа и кластером ПАН в присутствии воды возникает сильное взаимодействие ($\Delta E' = 12{,}1$ ккал/моль).

Молекулы газов – восстановителей (NH_3, CH_4, SO_2, H_2S, CO) в присутствии молекул воды или не изменяют свою позицию по отношению к кластеру ПАН, или незначительно приближаются к поверхности кластера ($l_{min} \geq l'_{min}$) ПАН, что также приводит к возрастанию энергии образования связи между кластером и молекулой газа ($\Delta E \leq \Delta E'$). Исключение составляют сильно полярные молекулы аммиака (1,41 D) и оксида серы (1,61 D). Молекула аммиака незначительно, на 0,2 Å, удаляется от поверхности кластера ПАН и, соответственно, падает энергия связи ($\Delta E \geq \Delta E'$). Однако для системы «молекула аммиака – молекула воды – ПАН, модифицированный соединениями кобальта» наблюдается значительное увеличение стерической энергии (почти на 300 ккал/моль). А у системы «молекула оксида серы – молекула воды – ПАН, модифицированный соединениями кобальта» стерическая энергия значительно снижается - с 743,09 до 677,15 ккал/моль. Согласно [21], молекулы адсорбированной воды являются центрами адсорбции диоксида серы на углеродной поверхности. Это говорит об улучшении газочувствительных свойств ПАН, модифицированного соединениями кобальта, по отношению к диоксиду серы в присутствии молекул воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные молекулярное моделирование и квантово-химические расчеты показали значительное влияние молекул воды на процессы взаимодействия, происходящие между молекулами газа и поверхностью кластера ПАН, модифицированного соединениями кобальта. Механизмом этого влияния может являться кулоновское взаимодействие, возникающее между полярной молекулой воды, полярной молекулой газа и поверхностью кобальтсодержащего ПАН.

Исследования показали, что для всех рассматриваемых газов, за исключением оксида серы (IV), стерическая энергия системы «молекула неорганического газа – молекула воды – ПАН, модифицированный соединениями кобальта» предсказуемо растет. Наименьшие значения стерической энергии для исследуемой системы и, соответственно, более высокую газочувствительность кобальтсодержащий ПАН будет проявлять по отношению к диоксиду серы и хлору.

Повышенную газочувствительность кобальтсодержащего ПАН при наличии в воздухе молекул воды также можно ожидать к углекислому газу в

связи с наиболее высоким значением энергии связи. Наихудшую газочувствительность кобальтсодержащий ПАН может проявлять к метану и аммиаку.

Работа выполнена при поддержке внутренним грантом Южного федерального университета № ВнГр-07/2017-21.

Список литературы

1. *Петров В.В., Семенистая Т.В.* Металлсодержащий полиакрилонитрил: состав, структура, свойства. Таганрог: Изд-во ЮФУ, 2015.
2. *Семенистая Т.В., Петров В.В., Бедная Т.А.* Энергоэффективные сенсоры газов на основе нанокомпозитных органических полупроводников. Таганрог: Изд-во ЮФУ, 2013.
3. *Семенистая Т.В., Петров В.В., Ладыгина А.А.* // Известия ЮФУ. Технические науки. 2014. Т. 153. № 4. С. 219.
4. *Семенистая Т.В., Петров В.В., Иваненко А.В.* // Материалы 23-й международной научно-технической конференции «Системы безопасности-2014». М.: Академия ГПС МЧС России, 2014. С.161.
5. *Михайлов А.А., Гулевский В.А., Тарасов Б.В., Сырцов В.А.* // Химическая безопасность. 2017. Т. 1. № 1. С. 78.
6. *Semenistaya T.V., Petrov V.V., Kalazhokov Kh.Kh., Kalazhokov Z.Kh., Karamurzov B.S., Kushkhov Kh.V., Konovalenko S.P.* // Surface Eng. and Appl. Electrochem. 2015. V. 51. No. 1. P. 9.
7. *Бедная Т.А., Коноваленко С.П., Семенистая Т.В., Петров В.В., Королев А.Н.* // Изв. высших учебных заведений. Электроника. 2012. № 4(96). С. 66.
8. *Авилова М.М., Петров В.В.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 7. С. 90.
9. *Плуготаренко Н.К., Петров В.В., Милешко Л.П., Гапоненко Н.В*. Поверхностные свойства пленок нанокомпозитных материалов. Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2012.
10. *Королев А.Н., Семенистая Т.В., Аль-Хадрами И.С. и др*. // Перспективные материалы. 2010. № 5. С. 52.
11. *Волькенштейн М.В.* Конфигурационная статистика полимерных цепей. М., Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
12. *Игнатов С.К.* Квантово-химическое моделирование молекулярной структуры, физико-химических свойств и реакционной способности. Часть 1. Обзор современных методов электронной структуры и теории функционала плотности. Нижний Новгород: ННГУ, 2007.
13. *Кларк. Т.* Компьютерная химия. М.: Мир, 1990.
14. *Hoenberg P., Kohn W.* // Phys. Rev. 1964. V. 136. B864.
15. *Parr R.G., Yang W.* Density Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford: Oxford University Press, 1989.
16. *Киттель, Ч.* Квантовая теория твердых тел. Москва: Наука, 1967.
17. *Дашевский В.Г.* Конформационный анализ органических молекул. М.: Химия, 1982.
18. *Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И.* Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
19. Справочник химика /под ред. Б.П.Никольского. М., Л.: Химия, 1982. Т. 1. 1982. С. 1072.
20. *Петров В.В.* // Нано- и микросистемная техника. 2007. № 1. С. 24.
21. *Ануров С.А.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 8. С. 718.

STUDY OF INTERACTION OF INORGANIC GASES WITH THE SURFACE OF COBALT-CONTAINING POLYACRYLONITRILE IN THE PRESENCE OF WATER MOLECULES

M. V. Avilova and V. V. Petrov*

Southern Federal University, Institute of Nanotechnologies, Electronics, and Equipment Engineering, Taganrog, Russia, *e-mail: vvp2005@inbox.ru

Received October 2, 2017

Abstract – Molecular modeling studies and quantum chemical calculations were applied for examining the possibility of interaction of inorganic gases with the surface of a cluster of cobalt-modified polyacrylonitrile (PAN), in the presence of water molecules in air. The simulation results showed the highest probability of interaction of cobalt-containing PAN with molecules of the following gases: sulfur dioxide, chlorine, and carbon dioxide. On the contrary, a low probability of interaction of cobalt-containing PAN in the presence of water molecules with molecules of methane and ammonia was revealed. The developed approach can be used for predicting gas-sensitive properties of gas sensors based on polyacrylonitrile and other materials.

Keywords: polyacrylonitrile, quantum chemical calculations, molecular modeling, formation energy, surface cluster, water molecule, gas molecule, gas sensors.

Федеральные целевые программы

УДК 66-9 DOI: 10.25514/CHS.2017.2.10986

ТЕХНОЛОГИЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ГРУНТА, ЗАГРЯЗНЕННОГО ХЛОРСОДЕРЖАЩИМИ ТОКСИЧНЫМИ АГРОХИМИКАТАМИ

Ю. А. Елеев*, М. В. Корольков, Н. Ю. Симонова, В. В. Афанасьев, В. В. Суровцев

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

Поступила в редакцию 20.10.2017 г.

Рассмотрены основные известные способы реабилитации загрязненных территорий. Предложена технология обезвреживания грунта, загрязненного хлоросодержащими токсичными соединениями (гексахлорбензол, гексахлорциклогексан), включающая в себя стадию термического обезвреживания грунта в барабанной печи при температуре 700–800°С с последующим дожигом органических веществ в камере дожигания и выдержки при температуре 1200°С в течение 2–3 секунд и при избытке кислорода не менее 3%. Экспериментально подтверждена эффективность указанной технологии на примере обезвреживания загрязненного грунта, содержащего гексахлорбензол и гексахлорциклогексан в количестве 18,29 мг/кг и 4,26 мг/кг, соответственно. На основании сопоставительного анализа, а также проведенных расчетов осуществлен синтез технологической схемы промышленной установки, включая систему газоочистки.

Ключевые слова: пестициды, агрохимикаты, загрязненный грунт, термообезвреживание, стойкие органические загрязнители.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из значимых проблем обеспечения химической и биологической безопасности Российской Федерации остается наличие огромных запасов непригодных пестицидов. В результате проведенной первичной инвентаризации на начало 2003 года на территории Российской Федерации выявлено 24 тыс. тонн пестицидов с истекшим сроком годности [1].

Наиболее опасны с точки зрения воздействия на окружающую среду хлорсодержащие органические пестициды. Важнейшей отличительной чертой большинства хлорорганических соединений является стойкость к воздействию различных факторов окружающей среды (температура, солнечная радиация, влага и др.) и нарастание их концентрации в последующих звеньях биологической цепи. Хлорорганические пестициды, такие как гексахлорбензол, изомеры гексахлорциклогексана (альфа-, бета-, гамма-ГХЦГ), крупнотоннажно производились и широко применялись в России в XX-м веке. Гексахлорбензол (ГХБ) был разрешен к применению как компонент ряда препаратов до начала 1990-х годов, а ГХЦГ использовался в качестве инсектицида для уничтожения

вредителей и паразитов. В 2011 году Российская Федерация ратифицировала Стокгольмскую конвенцию (далее – Конвенция), в соответствии с которой ГХБ и ГХЦГ относятся к стойким органическим загрязнителям (СОЗ), и их использование запрещено, а запасы подлежат полной ликвидации [2].

В 2015 году в Российской Федерации была принята федеральная целевая программа «Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (2015-2020 годы)» (далее – Программа), целью которой является укрепление и развитие системы химической и биологической безопасности для последовательного снижения до приемлемого уровня риска воздействия опасных факторов на население и окружающую среду.

В соответствии с Программой был определен перечень объектов, представляющих потенциальную опасность для окружающей среды.

Одним из таких объектов является полигон захоронения пестицидов «Большие Избищи» в Липецкой области, куда в течение нескольких десятилетий без соблюдения необходимых санитарных и экологических норм свозились агрохимикаты из Курской, Липецкой и Воронежской областей.

В ходе комплексного обследования в 2015 году по всей площади полигона были отобраны пробы грунта с глубины до 4 м. Загрязнение грунта на территории полигона носило очаговый характер. Пробы, отобранные из очагов загрязнения с глубины ~3-4 м, обладали резким специфичным запахом.

Проведенное химико-аналитическое исследование отобранных проб грунта выявило существенное превышение предельно допустимых концентраций (ПДК) гексахлорбензола (ГХБ). Причем в ряде проб превышение ПДК достигало нескольких десятков и даже сотен раз.

ГХБ является чрезвычайно устойчивым к воздействию биотических и абиотических факторов, а также практически не подвергается гидролизу в почве. Кроме того, у ГХБ достаточно высокая проникающая способность в почве [3].

Кроме того, было отмечено превышение ПДК (до нескольких сотен раз) по гексахлорциклогексану (ГХЦГ). Хотя ГХЦГ по сравнению с ГХБ менее устойчив в почве, скорость его разложения весьма низкая и сильно зависит от внешних условий [3].

Общая площадь очагов, загрязненных ГХБ и ГХЦГ, составила ~2500 $м^2$, а объем ~3100 $м^3$.

Основной целью Конвенции является охрана здоровья человека и окружающей среды от воздействия СОЗ [4]. Таким образом, во исполнение международных обязательств Российской Федерацией по сокращению и ликвидации запасов СОЗ задача разработки технологии обезвреживания содержимого полигона «Большие Избищи» является актуальной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Принципиальная схема лабораторной установки обезвреживания загрязненного грунта представлена на рисунке 1.

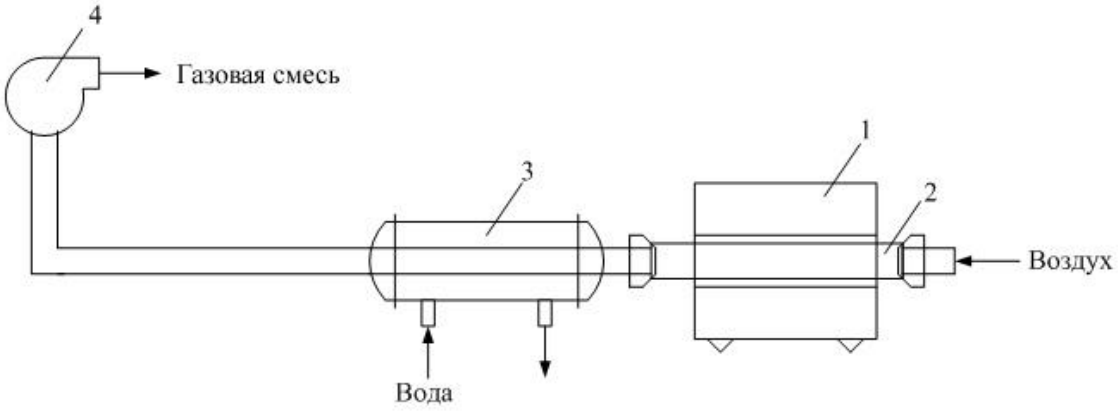


Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки обезвреживания загрязненного грунта.

Исследуемый образец помещался в реактор поз. 2 (кварцевую трубку для нагрева) и равномерно распределялся в средней высокотемпературной части (с учетом расположения в муфеле). Реактор помещался в прогретую до рабочей температуры муфельную печь (поз. 1) проточного типа. Реактор (поз. 2) диаметром 40 мм, длиной 800 мм на выходе из муфельной печи имел прямой холодильник (поз. 3) для охлаждения отходящих газов, которые под действием дымососа (поз. 4) подавались с потоком проходящего воздуха в систему вытяжки. Время выдержки образца при заданной температуре – 1 час.

Скорость просасывания воздуха с помощью дымососа составила 3-4 мл/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор и экспериментальное обоснование технологии обезвреживания

На основании архивных данных, данных о составе промышленно выпускавшихся смесей агрохимикатов, а также результатов анализа отобранных проб был определен состав загрязненного грунта (табл. 1).

Таблица 1. Состав загрязненного грунта

Наименование	**%, масс.**
Загрязненный грунт, в т.ч.:	100,00
Грунт	67,18
Хлорорганические соединения	5,01
Инертный наполнитель (тальк $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$; пирофиллит $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$; каолин $Al_2O_3*2SiO_2*2H_2O$)	10,78
H_2O	17,03

Критерии выбора способа обезвреживания следующие [5–9]:

- эффективность обезвреживания;
- степень уменьшения объемов загрязнения;
- степень снижения токсичности загрязнителей;
- материальные затраты.

Существующие способы обезвреживания грунта могут быть условно разделены на биологические и небиологические. Небиологические способы подразделяются на физико-химические, термические способы и иные (например, сверхкритическая экстракция и электрокинетика) [10, 11].

Наиболее распространенные промышленные способы обезвреживания грунта сведены в таблицу 2.

Таблица 2. Классификация способов обезвреживания грунта

Группа способов	**Подгруппа способов**	**Наименование способа**
Биологические	-	Жидкофазная биоремедиация
		Твердофазная биоремедиация
		Компостирование
Небиологические	Физико-химические	Реагентная обработка окислителями
		Дегалогенирование
		Стабилизация/солидификация
		Парожидкостная экстракция
		Экстракция растворителем
	Термические	Термическая десорбция
		Сжигание
		Пиролиз

Биоремедиация (биодеструкция) как правило применима для обезвреживания грунта с низким уровнем загрязнения, т.к. неизбежно токсическое воздействие на микроорганизмы и, как следствие, снижение эффективности процесса. Подбор микроорганизмов для обезвреживания многокомпонентных смесей ядохимикатов переменного состава является достаточно сложной и трудоемкой задачей. Кроме того, процессы биодеструкции достаточно длительны по времени [12, 13].

Целевой группой загрязнителей для процесса реагентной обработки загрязненного грунта окислителями (озон, гипохлориты, перекись водорода и т.п.) являются неорганические соединения [14].

Лимитирующим фактором применения дегалогенизации (например, промышленный процесс APEG-PLUS) является высокое содержание глины и влаги в загрязненном грунте, приводящее к повышенному потреблению реагентов. В промышленных процессах высокотемпературной дегалогенизации используется водород (процесс Eco Logic), что снижает общую пожаро- и взрывобезопасность процесса, и одновременно повышает стоимость его реализации. При этом необходимо отметить достаточно высокую эффективность дегалогенизации для обезвреживания СОЗ и пестицидов [15].

Парожидкостная экстракция и экстракция растворителем не уничтожают загрязнители, а лишь извлекают их из грунта [16, 17]. Эти способы можно рассматривать как предварительную стадию обезвреживания, но не полноценную комплексную технологию. Проблема обезвреживания агрохимикатов при этом не решается.

Солидификация, так же как и процесс реагентной обработки окислителями, в основном применима для обезвреживания неорганических соединений, а ее эффективность для органических загрязнителей носит переменный характер [18].

В промышленных процессах пиролиза практически невозможно добиться полного отсутствия кислорода, т.е. фактически пиролитические системы работают с меньшим его стехиометрическим количеством [19]. Таким образом, при пиролизе хлорорганических соединений в присутствии даже небольших количеств кислорода, а также оксидов металлов (например железа), существует вероятность образования вторичных диоксинов [20–22]. Создание полностью бескислородной атмосферы в промышленном аппарате очевидно может значительно увеличить стоимость процесса обезвреживания. Кроме того, пиролиз, как правило, ведут под давлением [23], что создает риск попадания неочищенных отработанных технологических газов в окружающую среду через неплотности оборудования.

Одним из основных аспектов, затрудняющих применение метода сжигания, является наличие в обезвреживаемых материалах тяжелых металлов, которые могут частично выноситься из печи в составе газовой смеси, а также присутствие хлора, который в условиях высоких температур может образовывать высокотоксичные легколетучие соединения и способствовать ресинтезу вторичных диоксинов [24-28]. Присутствие тяжелых металлов требует организации дополнительных мер по их локализации и нейтрализации, что может, в конечном итоге, заметно увеличить капитальные и эксплуатационные затраты.

Высокотемпературная десорбция фактически является физическим процессом разделения и не предназначена для разрушения органических загрязняющих веществ. Температура в основном агрегате и время пребывания загрязнителей в нем таковы, что загрязнители возгоняются, а разлагаются лишь частично [29, 30].

На основании проведенного анализа известных промышленных способов, наиболее подходящей технологией обезвреживания загрязненного грунта с территории полигона «Большие Избищи» представляется термическое обезвреживание по следующим причинам:

1. Имеется доказанная эффективность по уничтожению высокотоксичных органических соединений, таких как ГХБ [31, 32].

2. Технология универсальна и подходит для обезвреживания смесей органических загрязнителей (включая СОЗ) переменного состава [33].

3. Существует большой мировой опыт ее применения, в том числе в крупнотоннажном промышленном масштабе [34].

Для оценки эффективности выбранного способа обезвреживания нами были проведены экспериментальные исследования по обжигу образцов загрязненного грунта, отобранного с территории полигона.

Изначальное содержание ГХБ и ГХЦГ в пробах превышало ПДК более чем в 400 и 10 раз, соответственно (табл. 3).

Таблица 3. Результаты анализа проб грунта [35]

№ п/п	Наименование пробы	Определяемый компонент	ПДК, мг/кг	Результаты измерений, мг/кг	Класс опасности*
1	Загрязненный грунт	ГХБ	0,03	18,29	II
		ГХЦГ	0,1	4,26	
2	Обожженный грунт (700°С)	ГХБ	0,03	0,010	IV
		ГХЦГ	0,1	0,004	
3	Обожженный грунт (800°С)	ГХБ	0,03	0,010	IV
		ГХЦГ	0,1	< 0,001	

*По результатам токсикологического анализа методами биотестирования на гидробионтах

Анализ проб показал, что после термообработки содержание загрязнителей в грунте было ниже ПДК и он может быть отнесен к IV классу опасности. При этом стоит отметить, что повышение температуры прокалки с 700 до 800°С не оказало никакого влияния на конечное содержание ГХБ (эффективность термообезвреживания 99,95%), тогда как эффективность термообезвреживания ГХЦГ повысилась с 99,91% до 99,97%.

С учетом сроков выполнения Программы производительность установки обезвреживания загрязненного грунта была определена как 300 кг/ч.

В качестве основного агрегата была выбрана прямоточная барабанная печь, как одна из наиболее доступных и широко применяемых для подобных процессов [34, 36].

По результатам исследований разработана технология термического обезвреживания загрязненного грунта, которая включает в себя два основных этапа:

1. Термическое обезвреживание загрязненного грунта в барабанной печи при температуре 700°С÷800°С.

2. Дожигание несгоревших органических веществ в камере дожигания и выдержки при температуре 1200°С в течение 2-3 секунд и при избытке кислорода не менее 3% [37].

Синтез технологической схемы установки обезвреживания загрязненного грунта

Как следует из таблицы 1, при обжиге загрязненного грунта в составе дымовых газов будет присутствовать мелкодисперсная пыль, которая относится к загрязнителям с локальным характером распространения и воздействия [38], а также кислые соединения, образовавшиеся в результате разложения хлорорганических соединений. В связи с этим очевидна необходимость установки системы газоочистки.

Основными аппаратами, промышленно применяемыми для очистки газов являются [39]:

- циклоны;
- скрубберы;
- рукавные фильтры;
- электрофильтры;

– адсорберы.

Следующие параметры являются базовыми при выборе оборудования для очистки газов [40, 41]:

– объемный расход газового потока;
– температура газового потока;
– влагосодержание газового потока;
– концентрация загрязнителей;
– размер твердых частиц.

Среди этих показателей один из самых главных – размер улавливаемых твердых частиц, на поверхности и в объеме которых зачастую сорбируются загрязнители [28].

На сегодняшний день газоочистка от пыли основывается на различных физических механизмах в зависимости от размера частиц: силы тяжести, центробежных сил, электрического импульса, а также броуновского движения [42]. Так, улавливание частиц менее 10 мкм за счет сил тяжести малоэффективно ввиду крайне незначительной скорости витания [43].

В циклонах могут быть уловлены частицы менее 5 мкм, однако для этого необходимо поддерживать крайне высокую скорость входящего газового потока, что ведет к повышению энергозатрат и делает применение данного типа аппаратов для улавливания мелких частиц нецелесообразным [43].

Что касается электрофильтров – они весьма эффективны для улавливания частиц менее 1 мкм [44]. При этом электрофильтры довольно требовательны к условиям их эксплуатации, а также имеют большие габариты (т.е. высокие начальные капитальные и эксплуатационные затраты) [45]. Кроме того, эффективность улавливания (для сухих электрофильтров) сильно зависит от удельного электрического сопротивления частиц, что также сужает диапазон их применимости [46].

Рукавные фильтры обычно применяются для улавливания частиц до 0,1 мкм, а их эффективность достигает более 99% [47]. Они достаточно просты в управлении и обслуживании, однако, как правило, имеют температурный предел применения около 200°С в зависимости от фильтрующего материала [42].

При правильно подобранном технологическом режиме эффективность скрубберов по улавливанию пыли и кислых газообразных соединений может достигать 99% [48, 49], но условия их работы таковы, что они склонны к коррозии и эрозии [50]. Данное обстоятельство ведет к увеличению материальных затрат как на изготовление, так и на текущий ремонт. Также, необходима организация постоянной подачи свежего абсорбента (обычно воды), что не всегда возможно.

Адсорберы, заполненные адсорбентом с большой удельной поверхностью (например активированным углем), являются одними из наиболее эффективных аппаратов для улавливания даже незначительных количеств загрязнителей в газовой фазе [51]. Ощутимым неудобством их применения является то, что по мере накопления загрязнителей в объеме адсорбента может потребоваться либо

дорогостоящая и энергозатратная процедура регенерации, либо его утилизация как отхода [52].

Важно отметить, что при сжигании хлорорганических соединений необходимо предусмотреть стадию резкого охлаждения дымовых газов после печи (закалка) до температуры ниже 200°С во избежание образования вторичных диоксинов [53]. Как правило, для этих целей в промышленности применяется полый распылительный скруббер, а в качестве охлаждающего распыляемого агента используется водный раствор щелочного реагента с концентрацией не более 10% масс. [54, 55].

Размер распыляемых капель обычно находится в диапазоне 10-200 мкм [56]. Если условно принять, что капля имеет форму сферы, а концентрация щелочного реагента 10% масс., то по известным уравнениям зависимости объема от диаметра и массы от плотности можно определить ориентировочный размер твердых частиц щелочи, выделяющихся при испарении воды в охлаждающем скруббере. Таким образом, размер частиц щелочи, уносимых газовым потоком из охлаждающего скруббера, будет ~1–20 мкм.

На основании анализа известных способов газоочистки был синтезирован промышленный узел, состоящий из последовательно соединенных распылительного (закалочного) скруббера-рукавного фильтра-насадочного скруббера:

1. Применение распылительного (закалочного) скруббера позволяет резко охладить горячие дымовые газы, выходящие из печи термообезвреживания, до температуры менее 200°С. Кроме того, при распылении водно-щелочного раствора в объем скруббера происходит частичная нейтрализация кислых газообразных соединений, что, в свою очередь, снижает коррозионную нагрузку на последующие ступени газоочистки.

2. Наиболее универсальным решением для улавливания частиц пыли размером до 0,1 мкм независимо от их удельного электрического сопротивления представляется использование рукавного фильтра. Несмотря на то, что на рукавных фильтрах в процессе эксплуатации поддерживается достаточно высокий перепад давления (что повышает энергетическую нагрузку на систему в целом), этот недостаток компенсируется относительной компактностью и простотой конструкции.

3. Остаточные количества газообразных кислых соединений могут быть эффективно нейтрализованы в мокром насадочном скруббере, орошаемом водным раствором щелочи, за счет развитой поверхности контакта и интенсивного массообмена между газовой и жидкой фазами. Кроме того, использование рукавного фильтра предотвращает преждевременное засорение насадочного скруббера пылью.

В качестве дополнительной меры по улавливанию возможных следовых количеств диоксинов предусмотрено распыление измельченного активированного угля в газовый поток перед рукавным фильтром [57].

Особенностью систем мокрой очистки является образование сточных вод, которые нуждаются в дальнейшей переработке [58]. Данное обстоятельство очевидным образом усложняет и удорожает процесс газоочистки.

Проблема была решена организацией замкнутого водяного контура «насадочный скруббер-закалочный скруббер». Так, в закалочный скруббер, который работает в режиме распылительной сушилки, подается водно-солевой раствор. Твердые частицы и водяные пары вместе с дымовыми газами при температуре 200°С выходят из закалочного скруббера и проходят рукавный фильтр, где осаждается твердая фракция (пыль и выкристаллизовавшиеся соли), и далее, попадая в насадочный скруббер, охлаждаются до температуры 70–80°С. За счет разницы между значениями влагонасыщения газовоздушной смеси в насадочном скруббере образуется конденсат, который повторно направляется в закалочный скруббер.

Реализуемость указанного режима работы закалочного скруббера была подтверждена расчетами, проведенными ОАО НПП «Химмашстарт» (г. Пенза). Основные характеристики материальных потоков, а также результаты расчетов представлены в таблице 4 и на рисунке 2, соответственно.

Таблица 4. Основные характеристики материальных потоков*

Наименование	Производительность скруббера-охладителя, кг/час	
	Вход	Выход
	Массовый расход, кг/час	
Дымовые газы, в т.ч.:	2634	4905
H_2O	360	1400
Водно-солевой раствор	1044	–

*Принятый средний размер распыляемых капель 100 мкм

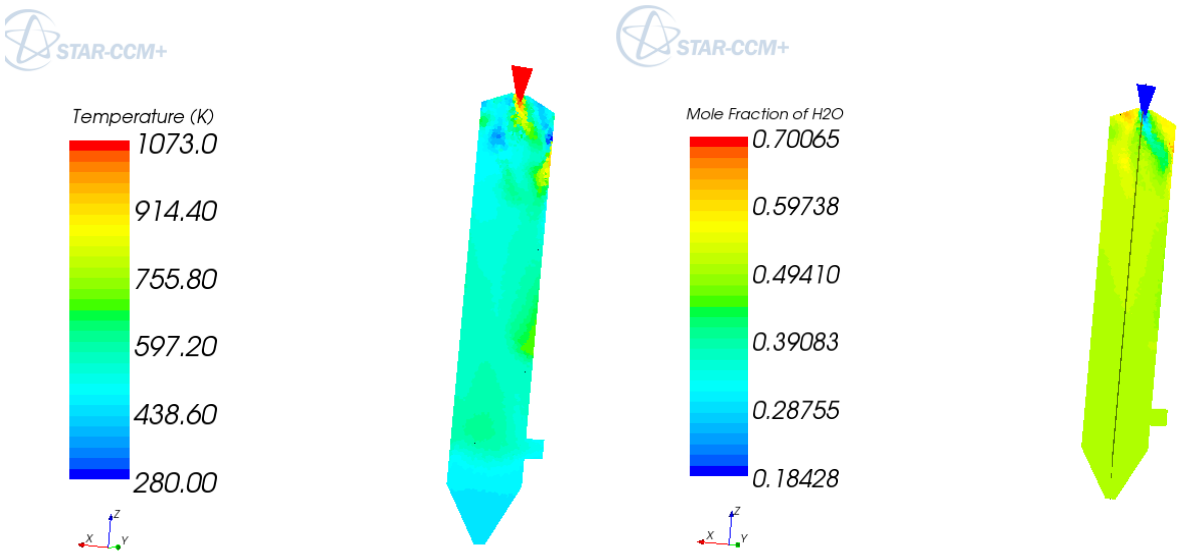


Рис. 2. Градиенты температуры и влаги в объеме скруббера-охладителя.

Принципиальная схема промышленной установки термообезвреживания загрязненного грунта представлена на рисунке 3.

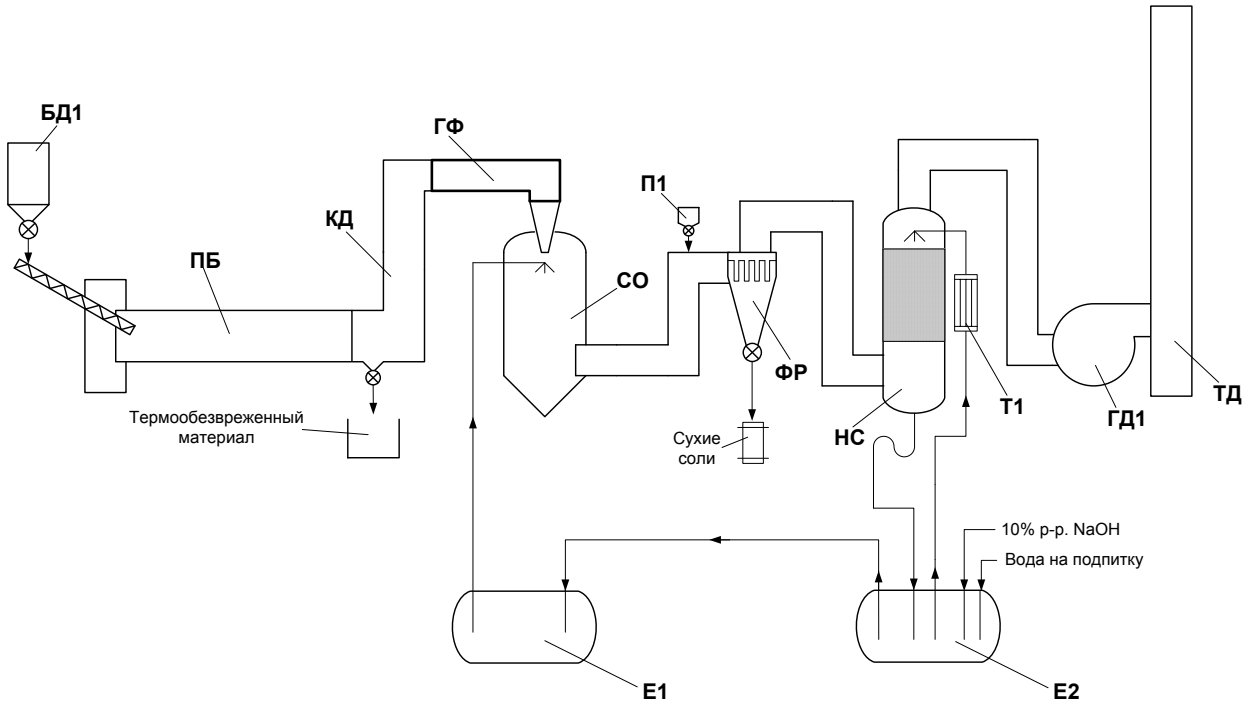


Рис. 3. Принципиальная схема установки термического обезвреживания загрязненного грунта: БД1 – бункер-дозатор загрязненного грунта; ПБ – печь барабанная; КД – камера дожигания; ГФ – газоход футерованый; СО – скруббер-охладитель (закалочный); П1 – дозатор активированного угля; ФР – фильтр рукавный; НС – насадочный скруббер; Т1 – теплообменник; ГД1 – газодувка; ТД – дымовая труба; Е1,2 – расходные емкости.

По результатам представления в государственную экологическую экспертизу проекта на новую технологию получено положительное заключение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный сопоставительный анализ существующих технологий обеззараживания грунта показал, что наиболее оптимальным способом с точки зрения эффективности обеззараживания, а также применимости в промышленном масштабе является термическое обезвреживание загрязненного СОЗ грунта в барабанной печи.

Экспериментально показано, что при прокалке (700–800°С в течение 1 часа) загрязненного СОЗ грунта остаточное содержание загрязнителей (ГХБ, ГХЦГ) не превышает предельно допустимых концентраций.

С учетом действующих нормативов по воздействию на окружающую среду, осуществлен синтез технологической схемы установки термического обезвреживания, включая узел газоочистки, состоящий из последовательно соединенных камеры дожигания и выдержки, распылительного (закалочного) скруббера, рукавного фильтра и насадочного скруббера. В качестве дополнительной меры по улавливанию возможных следовых количеств диоксинов предусмотрено распыление измельченного активированного угля в газовый поток перед рукавным фильтром.

Расчетным способом показано, что при организации замкнутого водяного контура «насадочный скруббер-распылительный (закалочный) скруббер» возможно осуществлять эффективную мокрую очистку дымовых газов без образования сточных вод.

Список литературы:

1. *Трегер Ю.А., Чагир К.А.* // Энциклопедия инженера-химика. 2010. № 10. С. 21.
2. *Трегер Ю.А.* // Тонкие химические технологии. 2011. Т. 5(6), С. 87.
3. *Wang R.* // Advanced Materials Research. 2012. V. 356–360. P. 620.
4. REGULATION (EC) No 850/2004 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 29 April 2004 on persistent organic pollutants and amending Directive 79/117/EEC. P. 9.
5. *Cheremisinoff N.P.* Groundwater Remediation and Treatment Technologies. Westwood, New Jersey: Noyes Publications, 1997. P. 309.
6. *Gavrilescu M.* // Environmental Engineering and Management Journal. 2006. V. 5. P. 79.
7. *Lodolo A., Gonzalez-Valencia E., Miertus S.* // Arh. Hig. Rada. Toksikol. 2001. V. 52. P. 253.
8. *Rao P.S.C., Jawitz J.W., Enfield C.G., Falta R.W., Annable M.D., Wood A.L.* // Groundwater Quality 2001 Conference. Sheffield, UK, 2001. No. 275. P. 571.
9. *Vik E.A., Bardos P., Brogan J., Edwards D., Gondi F., Henrysson T., Jensen B.K., Jorge C., Mariotti C., Nathanail P., Papassiopi P.* // Land Contamination & Reclamation. 2001. V. 9. P. 119.
10. *Sellers K.* Fundamentals of Hazardous Waste Site Remediation. Boca Raton: Lewis Publishers/CRC Press, 1998. P. 210.
11. *Bhandari A., Surampalli R.Y., Champagne P., Ong S.K., Tyagi R.D., Irene M. C. Lo.* Remediation Technologies for Soils and Groundwater. American Society of Civil Engineers, 2007. P. 4.
12. *Committee on In Situ Bioremediation, National Research Council.* In Situ Bioremediation: When Does it Work? Washington, DC: National Academic Press, 1993. P. 25.
13. *Mohee R., Mudhoo A.* Bioremediation and Sustainability: Research and Applications. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012. P. 8.
14. *Wang L.K., Hung Y-T., Shammas N.K.* Advanced Physicochemical Treatment Processes. Totowa: Humana Press Inc., 2006. P. 501.
15. *Poillon F.* Dioxin Treatment Technologies. DIANE Publishing, 1991. PP. 38, 42.
16. *Hyman M., Dupont R.R.* Groundwater and Soil Remediation. Process Design and Cost Estimating of Proven Technologies. Reston: ASCE Press, 2001. P. 333.
17. *Raghavan R., Dietz D.H., Coles E.* // EPA Report EPA 600/2-89/034. Environmental Lab, Technical Report EL-88-24. 1989.
18. *Spence R.D., Shi C.* Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes. Boca Raton: CRC Press, 2004. P. 119.
19. *Soesilo J. A., Wilson S. R.* Site Remediation: Planning and Management. New York: CRC Press, 1997. P. 340.
20. *Zheng M.H., Bao Z.C., Wang K.O., Xu X.B.* // Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1997. V. 59. P. 83.
21. *Altarawneh M., Carrizo D., Ziolkowski A., Kennedy E., Dlugogorski B., Mackie J.* // Chemosphere. 2009. No. 74(11). P. 1435
22. *Кунцевич А.Д., Головков В.Ф., Рембовский В.Р.* // Успехи химии. 1996. Т. 65 (1). С. 29.
23. *Bo L.* Doctoral Dissertation, University of Pittsburgh. 2008.
24. *Wielgosinski G., Namiecinska O., Lechtanska P., Grochowalski A.* // Ecol. Chem. Eng. S. 2016. V. 23(2). P. 249.
25. *Altarawneh M., Dlugogorski Z., Kennedy E., Mackie J.* // Progress in Energy and Combustion Science. 2009. V. 35. P. 245.

26. *Tuppurainen K., Halonen I., Ruokojarvi P., Tarhanen J.* // Chemosphere. 1998. V. 36 (7). P. 1493.
27. *Tuppurainen K.A., Ruokojarvi P.H., Asikainen A.H., Aatamila M., Ruuskanen J.* // Environmental Sci. Technol. 2000. V. 34. P. 4958.
28. *Khallaf M.K. (ed).* The Impact of Air Pollution on Health, Economy, Environment and Agricultural Sources. Rijeka: InTech, 2011. PP. 6, 351.
29. *Anderson W.C.* Innovative Site Remediation Technology – Thermal Desorption, Volume 6. American Academy of Environmental Engineers, 1993. P. 22.
30. *Lehr J.H.* Wiley's Remediation Technologies Handbook: Major Contaminant Chemicals and Chemical Groups. Hoboken: John Wiley & Sons, 2004. P. 1140.
31. *Ahling B., Lindskog A.* // The Science of the Total Environment. 1978. V. 10. P. 51.
32. *Watanabe M., Noma Y.* // J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard Subst. Environ. Eng. 2010. V. 45(7). P. 846.
33. *Gunther F.A.* Residues of Pesticides and Other Contaminants in the Total Environment. N.Y.: Springer Science & Business Media, 1979. P. 9.
34. National Research Council, 2000. Waste Incineration and Public Health. Washington, DC: National Academies Press, 2000. P. 23.
35. *Кудрявцева В.В., Елеев Ю.А., Кручинина Н.Е., Афанасьев В.В.* // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30(9). С. 81.
36. *Bellandi R. (ed).* Hazardous waste site remediation: the engineer's perspective. New York: Van Nostrand Reinhold, 1988. P. 347.
37. ИТС 9-2015 «Обезвреживание отходов термическим способом (сжигание отходов)». М: Бюро НДТ, 2015. С. 87.
38. *Афанасьева А.А., Назаренко Д.И., Швецова-Шиловская Т.Н., Корольков М.В., Орлов А.Ю.* // Безопасность жизнедеятельности. 2016. № 4(184). С. 20.
39. *Швыдкий В.С., Ладыгичев М.Г.* Очистка газов: Справочное издание. М.: Теплоэнергетик, 2002. С. 4.
40. *Richard D.* // Journal of the Air Pollution Control Association. 1974. V. 24(12). P. 1156.
41. *Danzomo B.A., Salami M-J.E., Khan Md.R.* // International Journal of Scientific & Engineering Research. 2012. V. 3(11). P. 1.
42. *Srinivasan D.* Environmental Engineering. New Delhi: PHI Learning Pvt. Ltd., 2009. P. 123.
43. *Ужов В.Н., Вальдберг А.Ю., Мягков Б.И., Решидов И.К.* Очистка промышленных газов от пыли. М.: Химия, 1981. С. 31, 77.
44. *Mizuno A.* // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 2000. V. 7(5). P. 615.
45. *Hung Y-T., Wang L.K., Shammas N.K.* Handbook of Environment and Waste Management: Air and Water Pollution Control. Singapore: World Scientific, 2012. P. 27.
46. *Baukal Jr. C.E.* Industrial Combustion Pollution and Control. N.Y.: CRC Press, 2003. P. 435.
47. *Hilber T.* UPSWING: An Advanced Waste Treatment Concept Compared to State-of-the-art. Goettingen: Cuvillier Verlag, 2008. P. 13.
48. *Danzomo B.A., Salami M-J.E., Khan Md.R., Iskandar M. Nor.* // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. 2012. V. 7(12). P. 1669.
49. *Bartocci A.C.* High Efficiency SO_2 Scrubber Design to Reduce Caustic Consumption. (Paper # 35), Envitech, Inc. https://cdn2.hubspot.net/hub/62003/file-26219387-pdf/docs/it311_so2_scrubber_rev_3.pdf (дата обращения 20.10.2017).
50. *Adams A.B.* // Journal of the Air Pollution Control Association. 1976. V. 26(4). P. 303.
51. *Le Cloirec P., Pre P., Delage F., Giraudet S.* // Environ. Technol. 2012. V. 33(1-3). P. 285.
52. *Irfan K.S., Pascaline P., Babu J.A.* // Chem. Sci. Trans. 2013. V. 2(4). P. 1078.
53. *Longwell J.P.* Alternative technologies for the destruction of chemical agents and munitions. Washington, DC: National Academy Press, 1993. P. 85.
54. *Santoleri J.J., Theodore L., Reynolds J.* Introduction to Hazardous Waste Incineration. N.Y.: John Wiley & Sons, 2000. P. 473.

55. *Schnelle K.B., Brown C.A.* Air Pollution Control Technology Handbook. Boca Raton: CRC Press, 2016. P. 117.
56. *Karlsson H.T., Klingspor J.* // Chem. Eng. Technol. 1987. V. 10(2). P. 104.
57. *Cudahy, J.J., Helsel, R.W.* // Waste Management. 2000. V. 20(5–6). P. 339.
58. *Pudvay M.L.* // Official Proceedings. International Water Conference. 2005. V.66th. No. 2. P. 813.

TECHNOLOGY FOR REMEDIATION OF SOILS CONTAMINATED WITH CHLORINE-CONTAINING TOXIC AGROCHEMICALS

Yu. A. Eleev*, M. V. Korol'kov, N. Yu. Simonova, V. V. Afanas'ev, and V. V. Surovtsev

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

Received October 20, 2017

Abstract – The main known remediation techniques for cleaning up contaminated territories are reviewed. A procedure for remediation of soils contaminated with chlorine-containing toxic compounds (i.e. hexachlorobenzene, hexachlorocyclohexane) is proposed. The technology involves thermal detoxification of contaminated soils in a drum-type furnace within the temperature range of 700–800°C, followed by reburning of residual organic substances in an afterburner and subsequent conditioning at 1200°C under excess of oxygen of no less than 3% within 2–3 seconds. The effectiveness of the developed technology has been confirmed in experimental conditions as exemplified by successful neutralization of soils contaminated with hexachlorobenzene and hexachlorocyclohexane with the initial content of these toxicants of 18,29 mg/kg and 4,26 mg/kg, respectively. Basing on the comparative analysis performed, as well as on the calculations carried out, a technological scheme of the appropriate industrial plant (comprising a gas cleaning system) has been designed.

Keywords: pesticides, agrochemicals, contaminated soils, thermal detoxification, persistent organic pollutants.

Федеральные целевые программы

УДК 006.88 DOI: 10.25514/CHS.2017.2.10987

ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРИ ОБРАЩЕНИИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ

С. А. Цыб[1], Д. О. Скобелев[2], А. Ю. Орлов[1], П. В. Филаткин[1], Е. Н. Виноградова[3]*

[1]Министерство промышленности и торговли Российской Федерации, Москва
[2]Федеральное государственное автономное учреждение «Научно-исследовательский институт «Центр экологической промышленной политики», Москва
[3]Ассоциация «Некоммерческое партнерство «Координационно-информационный центр государств-участников СНГ по сближению регуляторных практик», Москва,
*e-mail: e.starikova@ciscenter.org

Поступила в редакцию 17.10.2017 г.

Рассмотрена проблема информирования различных групп пользователей об опасности химической продукции на всех этапах ее обращения. Проведен анализ основных принципов выбора приоритетных опасных химических веществ, а также представлено предложение по распределению объема информации о химических веществах относительно целевых групп пользователей. В качестве примера предложено создание электронного справочника для информационного обеспечения заинтересованных пользователей.

Ключевые слова: безопасное обращение химической продукции, информирование об опасности, химическая безопасность, Согласованная на глобальном уровне система классификации опасности и предупредительной маркировки химической продукции (СГС), разработчики технической документации.

ВВЕДЕНИЕ

Химические вещества являются частью нашей повседневной жизни и многие из них приносят огромную пользу, однако некоторые из них могут представлять потенциальную опасность при их неправильном использовании, несоблюдении мер предосторожности при работе с ними или ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций. С целью снижения рисков и предупреждения негативного воздействия химических веществ на здоровье каждого гражданина и здоровье населения в целом, необходимо иметь сведения, которые бы отражали основные свойства химической продукции, возможные проявления ее опасного воздействия на организм человека и объекты окружающей среды.

Информирование, как один из инструментов снижения рисков, представляет собой уведомление, сигнализирование, оповещение пользователей посредством предоставления им сведений различными существующими способами. Своевременная оценка степени токсичности и опасности химических веществ способствует защищенности людей и объектов

окружающей среды. Защита от химического воздействия, в первую очередь, зависит от хорошо организованной системы обеспечения информацией заинтересованных групп пользователей.

ГРУППЫ ПОЛЬЗОВАТЕЛЕЙ, ЗАИНТЕРЕСОВАННЫХ В ИНФОРМИРОВАНИИ ОБ ОПАСНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ

Согласно Конвенции МОТ «О безопасности при использовании химических веществ на производстве», на химическом производстве работник, может подвергнуться химическому воздействию на следующих этапах жизненного цикла химических веществ:

- производство химических веществ;
- использование химических веществ;
- хранение химических веществ;
- транспортировка химических веществ;
- удаление и обработка отходов химических веществ;
- выброс химических веществ в результате производственной деятельности;
- эксплуатация, ремонт и очистка химического оборудования и контейнеров [1].

В задачи информационного обеспечения входит своевременность и лаконичность представленной информации, адаптированной под потребности и особенности пользователей информации.

Учитывая специфику информирования об опасности химической продукции, всех пользователей информации можно условно разделить на несколько групп в зависимости от уровня подготовки: химики-лаборанты, химики-технологи, операторы химического производства, кладовщики, сборщики заказов, экспедиторы, водители транспортных средств, разнорабочие, потребители химической продукции, в том числе, бытового назначения.

Для защиты от вредного воздействия химических веществ, профессиональным пользователям необходима легко доступная, точная и адекватная информация о веществах, с которыми они контактируют. Исключительно важным является предотвращение и сокращение числа заболеваний и травм, вызываемых использованием химических веществ путем:

- обязательной оценки всех химических веществ для выявления связанных с ними опасностей;
- предоставления работодателям механизма получения от поставщиков информации о химических веществах, используемых на производстве, для эффективного осуществления программы по защите работников химических производств от химических опасностей;
- предоставления работникам информации об использовании химических веществ на производстве и о соответствующих мерах предосторожности;
- установления принципов обращения в целях обеспечения безопасного использования химических веществ [1].

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Число известных химических соединений в мире огромно, и с каждым годом оно продолжает увеличиваться благодаря усилиям профессиональных химиков всего мира, которые синтезируют их или выделяют из природных источников [2]. Существование огромного количества **органических** химических соединений обусловлено способностью углерода соединяться с большинством элементов периодической системы и образовывать молекулы различного состава и строения. Теоретически возможно существование 10^{20}-10^{200} органических молекул с молекулярной массой ≤ 500 Да [3]. Об общем числе реально существующих химических соединений можно судить по количеству соединений в крупнейших базах данных химических соединений. Так, в самой обширной базе данных химических соединений Американского химического общества – реестре CAS (CAS Registry) – сейчас содержатся сведения о ≥ 134 млн. уникальных органических и неорганических химических веществ (включая сплавы, минералы, смеси и т. п.), а также более чем о 67 млн. молекулярных последовательностей различных белков и полимеров [4]. Другие крупнейшие базы данных (БД) химических соединений, такие как БД ОЭСР eChemPortal [5], БД Объединенного Исследовательского Центра ЕС ChemAgora Portal [6], открытая БД Национального института здравоохранения США PubChem [7] – в настоящее время включают более 93 млн. химических соединений каждая.

Все химические вещества в базах данных идентифицированы, прежде всего, с помощью их названий. Каждое индивидуальное химическое соединение имеет одно или несколько систематических названий, часто это синонимы в соответствии с региональными соглашениями о названиях химических веществ, связанных с химическими формулами или их происхождением. Часто распространенные химические вещества могут иметь несколько названий, включающих наименования их функциональных групп, а также тривиальные или торговые наименования. В этой связи становится нелегко идентифицировать идентичные вещества или проследить за ними в литературе.

Несколько международных организаций, таких как IUPAC и CAS, предпринимают шаги по облегчению таких задач. Из всех идентификационных индексов наиболее удобны и универсальны числовые идентификаторы, т.к. они понятны для восприятия в большинстве стран мира. Они предлагают надежную связь с каждым конкретным веществом, названным при использовании терминологии различных отраслей науки, промышленности и регулирующих органов. В БД CAS каждому химическому соединению, о котором имеется информация в химической литературе (например, химические журналы, патенты и др.), присвоен числовой идентификатор, который известен как регистрационный номер CAS. Регистрационные номера CAS широко используются и являются уникальным кодом для идентификации химических веществ.

Принимая во внимание огромное количество и разнообразие химических веществ, обращающихся на рынке, и еще большее количество их возможных

комбинаций в составе смесевой химической продукции, создание системы классификации является первостепенной задачей [8]. Классификация предназначена для постоянного использования в какой-либо сфере или области практической деятельности для систематизации предметов согласно определенным критериям. Классификация позволяет систематизировать знания об объектах и может служить элементом информирования. По результатам процесса классификации можно осуществлять маркировку продукции. Маркировка – нанесение условных знаков, букв, цифр, графических знаков или надписей на объект, с целью его дальнейшей идентификации (узнавания), указания его свойств и характеристик [9]. Классификацию и маркировку рассматривают как основные элементы информирования об опасности химических веществ и негативном воздействии при обращении с ними.

Технический регламент ЕАЭС «О безопасности химической продукции», принятый в марте 2017 г. [10], учитывает принципы Согласованной на глобальном уровне системы классификации опасности и маркировки химической продукции (СГС) [11] в части установления критериев классификации опасности химических веществ и смесей для здоровья человека и окружающей среды, а также опасностей, обусловленных их физико-химическими свойствами и элементов системы информирования, включающих в себя требования к маркировке и паспорту безопасности [12-14].

Безопасность обращения химической продукции должна обеспечиваться посредством:

– информирования потребителя (приобретателя) об опасных свойствах химической продукции в отношении жизни и здоровья человека, имущества, окружающей среды, жизни и здоровья животных и растений, а также о мерах по ее безопасному обращению на таможенной территории Союза, в том числе в случае истечения срока годности или непригодности использования;
– информирования потребителя (приобретателя) о методах безопасной утилизации и нейтрализации химической продукции [14].

ПРИОРИТИЗАЦИЯ ОПАСНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

В Российской Федерации расставление приоритетов при оценке опасности веществ происходит, главным образом, посредством гигиенического нормирования и установления предельно допустимых концентраций (ПДК) содержания загрязняющих веществ в объектах окружающей среды. Как правило, сборники гигиенических нормативов содержат в себе списки веществ, ранжированных по степени опасности [15, 16].

Согласно статье 19 Федерального закона «Об охране окружающей среды» от 10.01.2002 № 7-ФЗ, нормирование в области охраны окружающей среды осуществляется в целях государственного регулирования воздействия хозяйственной и иной деятельности на окружающую среду, гарантирующего сохранение благоприятной окружающей среды и обеспечение экологической безопасности. Нормирование в области охраны окружающей среды заключается в установлении нормативов качества окружающей среды,

нормативов допустимого воздействия на окружающую среду при осуществлении хозяйственной и иной деятельности, иных нормативов в области охраны окружающей среды, а также федеральных норм и правил и нормативных документов в области охраны окружающей среды [17].

Одним из инструментов нормирования являются Гигиенические нормативы (ГН). ГН устанавливают пороговое значение критериев безвредности и безопасности факторов окружающей среды, с которыми в повседневной жизни и исключительных ситуациях сталкивается человек. ГН обязательны для всех общественных объединений, государственных организаций, хозяйственных субъектов, предприятий, организаций и учреждений независимо от их формы собственности и подчиненности, должностных лиц и граждан. Именно ГН являются важнейшими критериями для оценки качества окружающей среды. Гигиеническое регламентирование призвано ограничить неблагоприятное воздействие химического фактора на здоровье человека [17, 18].

В основе теории гигиенического нормирования химических веществ в окружающей среде лежат различные принципы. Одним из принципов является принцип разделения объектов нормирования. В связи с отличием физико-химических свойств воды, почвы и атмосферного воздуха, а также особенностями их поступления и воздействия на организм человека и зависимостью от длительности контакта, ГН устанавливают отдельно для каждого объекта окружающей среды: воздуха производственных помещений и атмосферного воздуха населенных мест, питьевой воды и воды водоемов, почвы.

Гигиеническое нормирование, означающее ограничение содержания вредных веществ в производственной и окружающей среде, дает возможность оценить риск острого действия веществ и отдаленных последствий, разрабатывать мероприятия по ликвидации последствий загрязнения окружающей среды от химических аварий, рассчитывать экологический ущерб. Установление ГН является одной из основных задач токсикологии и санитарной гигиены. При внедрении нового вещества в технологический процесс, необходимо оценить его производственную опасность на разных стадиях процесса, а также оценить опасность для окружающей среды. Для оперативного получения предварительных параметров токсичности для разных объектов окружающей среды может производиться расчет временных нормативов. В целом, в публикуемых и регулярно пересматриваемых справочниках санитарно-гигиенических и природоохранных нормативов (ПДК, ОБУВ, ОДУ и пр.) собирается полная информация о веществах, фактически производимых, перерабатываемых и используемых на территории Российской Федерации [15, 16].

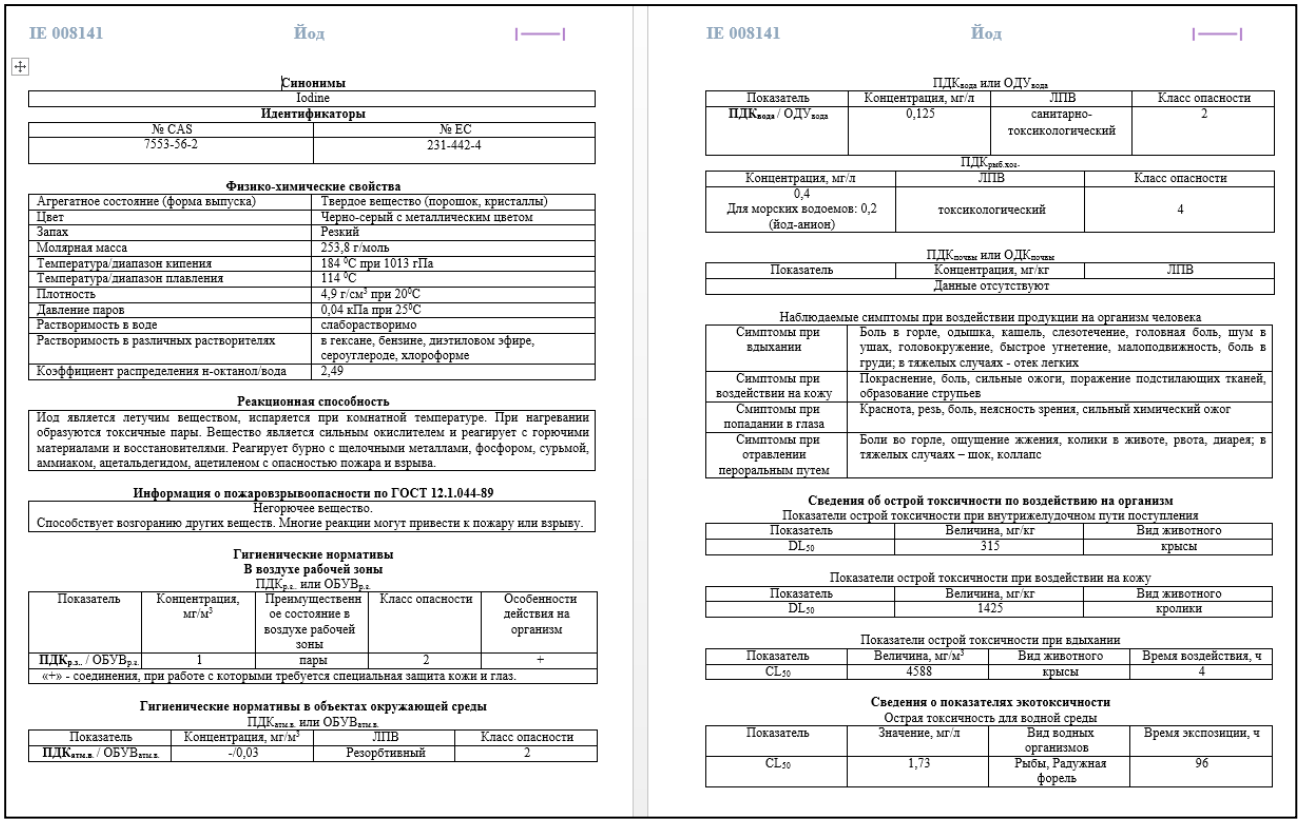
Анализ национального и международного опыта выбора приоритетных химических веществ для целей информирования об их опасных свойствах, потенциальном воздействии и/или мер по управлению рисками, возникающими при их обращении, позволил установить, что большинство стран ориентируется на первичное информирование о наиболее опасных веществах, в частности, о

веществах, обладающих острой токсичностью по воздействию на человека, и веществах, приводящих к неблагоприятным отдаленным последствиям при действии на человека, например, об аллергенах, канцерогенах и репротоксикантах.

ПРЕДЛОЖЕНИЕ ПО СОЗДАНИЮ ЭЛЕКТРОННОГО СПРАВОЧНИКА ОБ ОПАСНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ

С учетом интересов и потребностей групп пользователей о химических веществах всю многочисленную информацию можно разделить на группы, сформировав лаконичные информационные документы как узкого, так и широкого круга использования.

В качестве первого шага, учитывая национальный и международный опыт [19] информирования об опасных свойствах веществ и выбора перечня сведений о них, нами были разработаны шаблоны, так называемых «Листов данных». На рисунке 1 приведен пример первой страницы шаблона, заполненного на основании имеющихся сведений для вещества «Йод».



IE 008141 Йод

Синонимы

Iodine

Идентификаторы

№ CAS	№ EC
7553-56-2	231-442-4

Физико-химические свойства

Агрегатное состояние (форма выпуска)	Твердое вещество (порошок, кристаллы)
Цвет	Черно-серый с металлическим цветом
Запах	Резкий
Молярная масса	253,8 г/моль
Температура/диапазон кипения	184 °C при 1013 гПа
Температура/диапазон плавления	114 °C
Плотность	4,9 г/см³ при 20°C
Давление паров	0,04 кПа при 25°C
Растворимость в воде	слаборастворимо
Растворимость в различных растворителях	в гексане, бензине, диэтиловом эфире, сероуглероде, хлороформе
Коэффициент распределения н-октанол/вода	2,49

Реакционная способность

Иод является летучим веществом, испаряется при комнатной температуре. При нагревании образуются токсичные пары. Вещество является сильным окислителем и реагирует с горючими материалами и восстановителями. Реагирует бурно с щелочными металлами, фосфором, сурьмой, аммиаком, ацетальдегидом, ацетиленом с опасностью пожара и взрыва.

Информация о пожаровзрывоопасности по ГОСТ 12.1.044-89

Негорючее вещество.
Способствует возгоранию других веществ. Многие реакции могут привести к пожару или взрыву.

Гигиенические нормативы
В воздухе рабочей зоны

$ПДК_{р.з.}$ или $ОБУВ_{р.з.}$

Показатель	Концентрация, мг/м³	Преимущественное состояние в воздухе рабочей зоны	Класс опасности	Особенности действия на организм
$ПДК_{р.з.}$ / $ОБУВ_{р.з.}$	1	пары	2	+
«+» - соединения, при работе с которыми требуется специальная защита кожи и глаз.				

Гигиенические нормативы в объектах окружающей среды

$ПДК_{атм.в.}$ или $ОБУВ_{атм.в.}$

Показатель	Концентрация, мг/м³	ЛПВ	Класс опасности
$ПДК_{атм.в.}$ / $ОБУВ_{атм.в.}$	-/0,03	Резорбтивный	2

IE 008141 Йод

$ПДК_{вода}$ или $ОДУ_{вода}$

Показатель	Концентрация, мг/л	ЛПВ	Класс опасности
$ПДК_{вода}$ / $ОДУ_{вода}$	0,125	санитарно-токсикологический	2

$ПДК_{рыб.хоз.}$

Концентрация, мг/л	ЛПВ	Класс опасности
0,4 Для морских водоемов: 0,2 (йод-анион)	токсикологический	4

$ПДК_{почвы}$ или $ОДК_{почвы}$

Показатель	Концентрация, мг/кг	ЛПВ
Данные отсутствуют		

Наблюдаемые симптомы при воздействии продукции на организм человека

Симптомы при вдыхании	Боль в горле, одышка, кашель, слезотечение, головная боль, шум в ушах, головокружение, быстрое угнетение, малоподвижность, боль в груди; в тяжелых случаях - отек легких
Симптомы при воздействии на кожу	Покраснение, боль, сильные ожоги, поражение подстилающих тканей, образование струпьев
Симптомы при попадании в глаза	Краснота, резь, боль, неясность зрения, сильный химический ожог
Симптомы при отравлении пероральным путем	Боли во горле, ощущение жжения, колики в животе, рвота, диарея; в тяжелых случаях – шок, коллапс

Сведения об острой токсичности по воздействию на организм

Показатели острой токсичности при внутрижелудочном пути поступления

Показатель	Величина, мг/кг	Вид животного
DL_{50}	315	крысы

Показатели острой токсичности при воздействии на кожу

Показатель	Величина, мг/кг	Вид животного
DL_{50}	1425	кролики

Показатели острой токсичности при вдыхании

Показатель	Величина, мг/м³	Вид животного	Время воздействия, ч
CL_{50}	4588	крысы	4

Сведения о показателях экотоксичности

Острая токсичность для водной среды

Показатель	Значение, мг/л	Вид водных организмов	Время экспозиции, ч
CL_{50}	1,73	Рыбы, Радужная форель	96

Рис. 1. Пример заполнения первой страницы шаблона «Листа данных» для вещества «Йод».

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СПРАВОЧНИКА

Одним из элементов информирования целевых групп пользователей и населения в целом о потенциальной опасности химических веществ может являться электронный справочник, который представляет собой совокупность основной информации о химических веществах изложенной с учетом национального и международного опыта.

Электронный справочник является универсальным информационным документом и может получить широкое применение у пользователей любого уровня подготовки ввиду удобной структуризации информации, а также соответствия его содержания действующим национальным стандартам. Структура электронного справочника позволяет произвести его размещение на бумажных носителях, на электронных носителях, в свободном доступе в сети интернет.

Возможности использования информации, содержащейся в электронном справочнике следующие:

- объединение данных о веществах с другими смежными открытыми информационными источниками о химических веществах и продукции;
- перевод информации на английский язык для возможности использования этих данных иностранными компаниями в целях снижения торговых барьеров;
- публикация данных в мобильных приложениях для возможности использования заключенной в нем информации многочисленной общественностью как для общеобразовательных целей, так и в случае возникновения ЧС;
- использование накопленной информации государственными органами, такими как МЧС, МВД и другими уполномоченными организациями;
- информационная поддержка предприятий для разработки информационных, технических, нормативных (и т.д.) документов, в том числе, для разработки Паспортов безопасности химической продукции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одним из инструментов повышения осведомленности пользователей химической продукции для снижения рисков вредного воздействия опасных химических веществ, может выступать информационный ресурс, в котором в зависимости от сферы деятельности пользователя будут предоставлены узко специализированные сведения об обращении химической продукции. При этом шаблон подачи аналогичной информации может быть легко изменен по запросу пользователя.

Работа выполнялась в рамках федеральной целевой программы «Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (2015 – 2020 годы)», утвержденной постановлением Правительства Российской Федерации от 28 апреля 2015 г. № 418.

Список литературы:

1. Конвенция 170 МОТ «О безопасности при использовании химических веществ на производстве». http://www.ilo.org/wcmsp5/groups/public/---ed_norm/---normes/documents/normativeinstrument/wcms_c170_ru.htm (дата обращения 17.11.2017).
2. *Schummer J.* // Educacion Quimica. 1999. V. 10. № 2. P. 92. http://www.joachimschummer.net/jslit/eduquim.htm (дата обращения 17.10.2017).

3. *Milman B.L., Zhurkovich I.K.* // Trends in Analytical Chemistry. 2017. V. 97. P. 182. http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2017.09.013 (дата обращения 17.10.2017).
4. Chemical Abstracts Service (CAS) – A Division of the American Chemical Society. http://www.cas.org/ (дата обращения 17.10.2017).
5. The Global Portal to Information on Chemical Substances eChemPortal. https://www.echemportal.org/echemportal/index?pageID=0&request_locale=en (дата обращения 17.11.2017).
6. ChemAgora Portal. http://chemagora.jrc.ec.europa.eu/chemagora/ (дата обращения 17.11.2017).
7. PubChem database. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/ (дата обращения 17.11.2017).
8. *Скобелев Д.О.*, *Козлов А.Д., Юрасова А.А., Канищев П.Ю., Журба Е.В.* // Мир стандартов. 2012. № 8 (96). С. 13.
9. Философский словарь. Под ред. И. Т. Фролова. 4-е изд. М.: Политиздат, 1981.
10. Решение Совета Евразийской экономической комиссии от 03.03.2017 № 19 «О техническом регламенте Евразийского экономического союза «О безопасности химической продукции».
11. Согласованная на глобальном уровне система классификаций опасности и маркировки химической продукции (СГС). Нью-Йорк и Женева: Организация объединенных наций, 6-ое пересмотренное издание ST/SG/AC.10/30/Rev.7, 2017.
12. ГОСТ 31340-2013. Межгосударственный стандарт. Предупредительная маркировка химической продукции. Общие требования (введен в действие Приказом Росстандарта от 22.11.2013 № 776-ст).
13. ГОСТ 30333-2007. Паспорт безопасности химической продукции. Общие требования (введен в действие Приказом Ростехрегулирования от 12.08.2008 № 164-ст).
14. ТР ЕАЭС 041/2017. Технический регламент Евразийского экономического союза «О безопасности химической продукции».
15. ПДК вредных веществ в воздухе рабочей зоны: Гигиенические нормативы. ГН 2.2.5.1313-03. М: Минздрав РФ, 2003.
16. ОБУВ вредных веществ в воздухе рабочей зоны: Гигиенические нормативы. ГН 2.2.5.2308-07. М: Минздрав РФ, 2007.
17. Статья 19. Основы нормирования в области охраны окружающей среды. Федеральный закон от 10 января 2002 г. № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды» (действующая редакция, 2016) // Собрание законодательства Российской Федерации. 2002. № 2.
18. *Аликбаева Л.А. и др.* Новый справочник химика и технолога. Радиоактивные вещества. Вредные вещества. Гигиенические нормативы. СПб.: Профессионал, 2005.
19. C(83)98/FINAL Рекомендации Совета о перечне неконфиденциальных сведений о химических веществах от 26.06.1983 г. (Recommendation of the Council concerning the OECD List of Non-Confidential Data on Chemicals) [принят Советом ОЭСР 31 января 1991 г.].

INFORMATION SUPPORT FOR HANDLING OF CHEMICALS

S. A. Tsyb[1], D. O. Skobelev[2], A. Yu. Orlov[1], P. V. Filatkin[1], and E. N. Vinogradova[3]*

[1]Ministry of Industry and Trade of the Russian Federation, Moscow, Russia
[2]Federal State Autonomous Body "Research Institute "Environmental Industrial Policy Center", Moscow, Russia
[3]Coordinating Informational Center of CIS Member States on Approximation of Regulatory Practices, Moscow, Russia, *e-mail: e.starikova@ciscenter.org

Received October 17, 2017

Abstract – A problem of delivering information to different groups of users is considered regarding handling of chemicals at all stages of their circulation. An analysis of main criteria for selecting top-priority hazardous chemicals has been carried out, and a proposal has been submitted for distribution of information on chemicals between target user groups. An approach is exemplified by an initiative of creating an electronic directory for informational support of interested users.

Keywords: safe handling of chemicals, hazard reporting, chemical safety, Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS), technical documentation developers.

Федеральные целевые программы

УДК 004; 005; 007; 614 DOI: 10.25514/CHS.2017.2.10988

КАРТОГРАФИРОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ ДЛЯ ПРИНЯТИЯ РЕШЕНИЙ ПО ЗАЩИТЕ НАСЕЛЕНИЯ ОТ НЕГАТИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ОПАСНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

С. А. Цыб[1], Д. О. Скобелев[2], А. Ю. Орлов[1], П. В. Филаткин[1], А. М. Ляшик[3]*

[1]Министерство промышленности и торговли Российской Федерации, Москва
[2]Федеральное государственное автономное учреждение «Научно-исследовательский институт «Центр экологической промышленной политики», Москва
[3]Ассоциация «Некоммерческое партнерство «Координационно-информационный центр государств-участников СНГ по сближению регуляторных практик», Москва,
*e-mail: a.liashik@ciscenter.org

Поступила в редакцию 20.10.2017 г.

В статье проведен анализ зарубежных географических информационных систем, связанных с производством химической продукции, который позволил выявить наилучшие практики предоставления информации на картах. Представлен способ поддержки регулирующих решений на основе данных карт с распределением предприятий химического комплекса России. Предложено расширение функционала карт путем добавления в них информации о национальной классификации химической продукции и классификации по СГС. Разработаны принципы оптимизации поиска данных на карте, а также их обновления. Предложены варианты отчетов, формирующихся посредством карт.

Ключевые слова: географические информационные системы, карты, техническая поддержка регулирующих решений, отчеты, Согласованная на глобальном уровне система классификации опасности и предупредительной маркировки химической продукции (СГС).

ВВЕДЕНИЕ

Целью государственной политики в области обеспечения химической и биологической безопасности является последовательное снижение до приемлемого уровня риска негативного воздействия опасных химических и биологических факторов на население и окружающую среду.

Реализация данной цели осуществляется в соответствии с принципами, в число которых входят обеспечение системного подхода при реализации мероприятий, направленных на предотвращение или снижение воздействия химических и биологических факторов, доступность информации и повышение осведомленности населения Российской Федерации в области обеспечения химической и биологической безопасности [1].

Инструментом технической поддержки принятия регулирующих решений для обеспечения системного подхода, а также повышения уровня

информированности населения, могут служить информационно-аналитические системы, которые объединяют в себе картографические и фактографические базы данных и способы манипуляции этими данными.

Одним из таких инструментов являются географические информационные системы (далее – ГИС), используемые регулятором для принятия решений по защите населения от негативного воздействия опасных химических факторов (химических веществ). ГИС позволяют провести наиболее полную оценку распределения химических производств на выделенной территории на разном масштабном и тематическом уровне.

МЕЖДУНАРОДНАЯ ПРАКТИКА

В зарубежной практике применяется метод картографирования распределения производств химической продукции, который позволяет создавать информационные ресурсы на основе карт. Примерами зарубежного опыта использования метода картографирования являются такие информационные ресурсы, как TOXMAP (ГИС национальной медицинской библиотеки США) и TRI (Программа учета выбросов токсичных веществ США) [2].

Данные системы не только предоставляют данные для поддержки регуляторных решений и информацию для широкой общественности, но и являются средством информационной поддержки промышленности.

TOXMAP и TRI демонстрируют распределение предприятий химического комплекса, а также позволяют получать сведения о выбрасываемых (сбрасываемых) химических веществах, их физико-химических свойствах и информацию о токсичности веществ (данные предоставляются не напрямую, а через ссылку на другой источник информации).

НАЦИОНАЛЬНЫЙ РЕСУРС

Тематическая карта распределения производств химической продукции (рис. 1) также может применяться в качестве национального ресурса. Для формирования такого ресурса разработана методология его создания и наполнения, представленная ниже.

Карта состоит из двух частей: картографическая основа и слой химических производств (заводы-изготовители продукции).

Сведения картографической основы включают в себя следующие сведения: разметка границ федеральных округов, границ субъектов федерации, границ городов, федеральных трасс и железнодорожных путей.

Для формирования слоя распределения химических производств следует использовать сведения о производителях продукции: наименование завода-изготовителя и его почтовый адрес для автоматического геокодирования и размещения точки завода на карте.

Для использования карт в целях информирования и поддержки принятия регулирующих решений карты могут быть дополнены информационными профилями заводов, включающими в качестве атрибутов наименования

выпускаемой продукции с указанием условного обозначения технического документа на продукцию.

Информацию о химической продукции предлагается дополнить национальной классификацией в соответствии с ГОСТ 12.1.007-76, а также классификацией в соответствии с СГС (Согласованная на глобальном уровне система классификации опасности и предупредительной маркировки химической продукции).

Классификация по ГОСТ 12.1.007 указывает на класс опасности вещества по степени его воздействия на организм. Существует 4 класса опасности по ГОСТ 12.1.007:

– чрезвычайно опасные вещества – класс опасности 1;
– высокоопасные вещества – класс опасности 2;
– умеренно опасные вещества – класс опасности 3;
– малоопасные вещества – класс опасности 4.

Классификация по СГС внедрена в российское законодательство через серию стандартов, включая следующие:

ГОСТ 32419-2013 Классификация опасности химической продукции. Общие требования;

ГОСТ 32423-2013 Классификация опасности смесевой химической продукции по воздействию на организм;

ГОСТ 32424-2013 Классификация опасности химической продукции по воздействию на окружающую среду. Основные положения;

ГОСТ 32425-2013 Классификация опасности смесевой химической продукции по воздействию на окружающую среду.

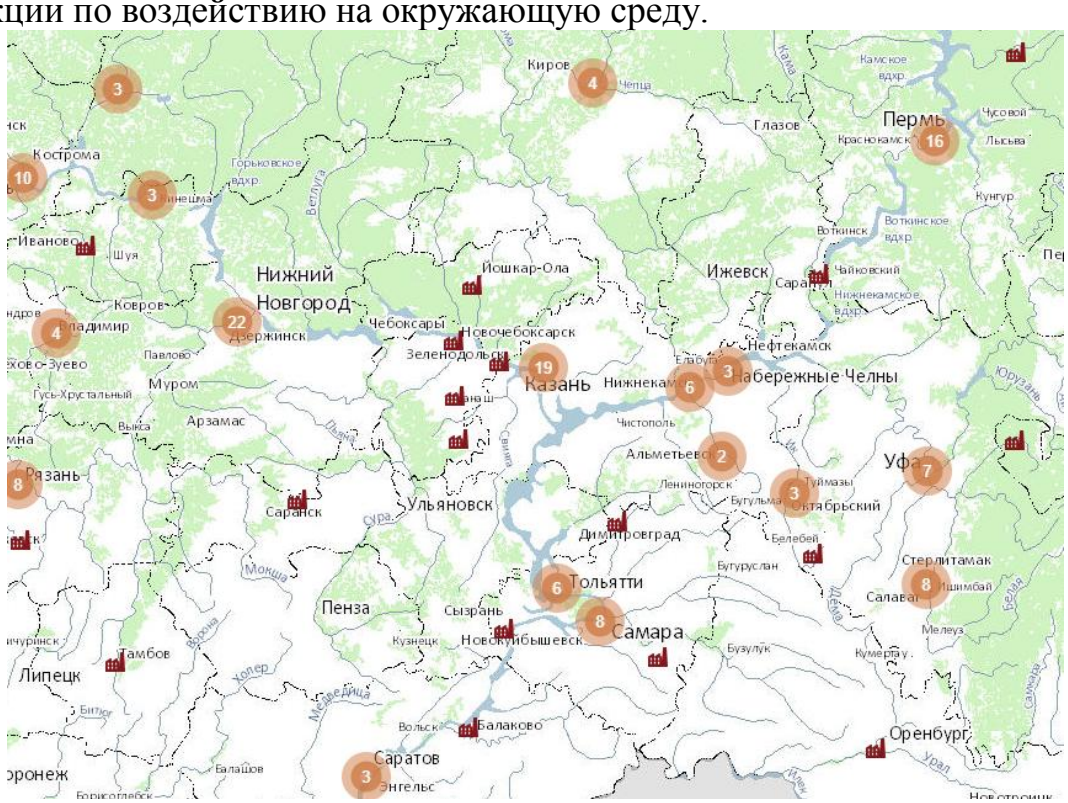


Рис. 1. Пример карты распределения химического комплекса в Приволжском федеральном округе РФ.

ПРОБЛЕМЫ РАЗМЕЩЕНИЯ ДАННЫХО ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ НА КАРТЕ

В соответствии с ГОСТ 32419, установлены следующие виды опасной химической продукции (опасность для организма человека):

- химическая продукция, обладающая острой токсичностью по воздействию на организм;
- химическая продукция, вызывающая поражение (некроз)/раздражение кожи;
- химическая продукция, вызывающая серьезные повреждения/раздражения глаз;
- химическая продукция, обладающая сенсибилизирующим действием – аллергенное действие;
- мутагены – мутагенное действие;
- канцерогены – канцерогенное действие;
- химическая продукция, воздействующая на функцию воспроизводства – репротоксическое действие;
- химическая продукция, обладающая избирательной токсичностью на органы-мишени и/или системы при однократном воздействии;
- химическая продукция, обладающая избирательной токсичностью на органы-мишени и/или системы при многократном/продолжительном воздействии;
- химическая продукция, представляющая опасность при аспирации [3].
- Существующие базы данных не позволяют сформировать перечень продукции (или веществ), обладающих следующими видами воздействия:
- острая токсичность по воздействию на организм;
- поражение (некроз)/раздражение кожи;
- серьезные повреждения/раздражения глаз;
- избирательная токсичность на органы-мишени и/или системы при однократном или многократном/продолжительном воздействии;
- аспирация.

Однако в существующих источниках информации доступны списки веществ, обладающих остронаправленным механизмом действия и требующих специальной защиты кожи и глаз. Нанесение этих данных на карту в качестве атрибута продукции позволит учесть виды воздействия «острая токсичность по воздействию на организм», «поражение (некроз)/раздражение кожи» и «серьезные повреждения/раздражения глаз», что позволит более эффективно достичь цели принятия решений по защите населения от негативного воздействия опасных химических факторов.

Для разграничения типов сведений виды опасного воздействия объединены в единую категорию – специфику воздействия. В специфику воздействия входят следующие виды воздействия:

- канцерогенное действие;
- мутагенное действие;
- репротоксическое действие;
- аллергенное действие;
- остронаправленный механизм действия;

– поражающее/раздражающее действие на кожу и глаза (специальная защита кожи и глаз).

Следует учитывать, что в соответствии с ГОСТ 32423, «для классификации [опасности] используются методы оценки опасности на основе известной информации по отдельным компонентам смеси» [4], что означает, что вещества, входящие в состав продукции, в той или иной степени могут влиять на ее опасные свойства. Для наилучшего учета опасных свойств продукции на карте следует привести компоненты, которые она содержит. При этом следует учитывать, что в случае возможного размещения в открытом доступе на карте должны отсутствовать сведения, которые могут составлять коммерческую тайну. Это означает, что на готовой карте должны быть приведены не все компоненты в составе продукции, а только наиболее опасные компоненты (вещества), то есть те, которые в соответствии с критериями ГОСТ 32419 и ГОСТ 32423 влияют на опасные свойства продукции.

При размещении каких-либо данных на карте, будь то информация о производителе или о продукции, существует проблема поиска надежного источника информации, сведения из которого могут быть использованы для информационного наполнения ресурса. В качестве такого источника может выступить Паспорт безопасности химической продукции по ГОСТ 30333-2007 [5]. Поскольку Паспорт безопасности подлежит экспертизе и регистрации, то его данные могут считаться достаточно надежными для использования в качестве источника информационного наполнения карт. Предлагается также указывать на карте номер Паспорта безопасности и его срок действия для повышения информативности карт.

В итоге на готовой карте должны быть размещены точки заводов, выпускаемая ими продукция, а также набор данных о каждом отдельном виде продукции: условное обозначение технического документа на продукцию, номер Паспорта безопасности химической продукции и его срок действия, классификация по ГОСТ 12.1.007, данные о наиболее опасных компонентах и специфика воздействия (рис. 2).

ОПТИМИЗАЦИЯ ПОИСКА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ

Виды поиска, которые могут быть реализованы на карте, можно разделить на следующие категории:

– Поиск по региону:
    1) Федеральный округ;
    2) Субъект Федерации;
    3) Город;
    4) Федеральная трасса (с выбором радиуса поиска);
    5) Железнодорожный путь (с выбором радиуса поиска);
– Поиск по заводу:
    1) Код ОКПО;
    2) Наименование завода;
– Поиск по продукции:
    1) Наименование продукции;

2) Нормативный документ на продукцию;
3) Номер CAS вещества, входящего в состав продукции;
4) Специфика воздействия.

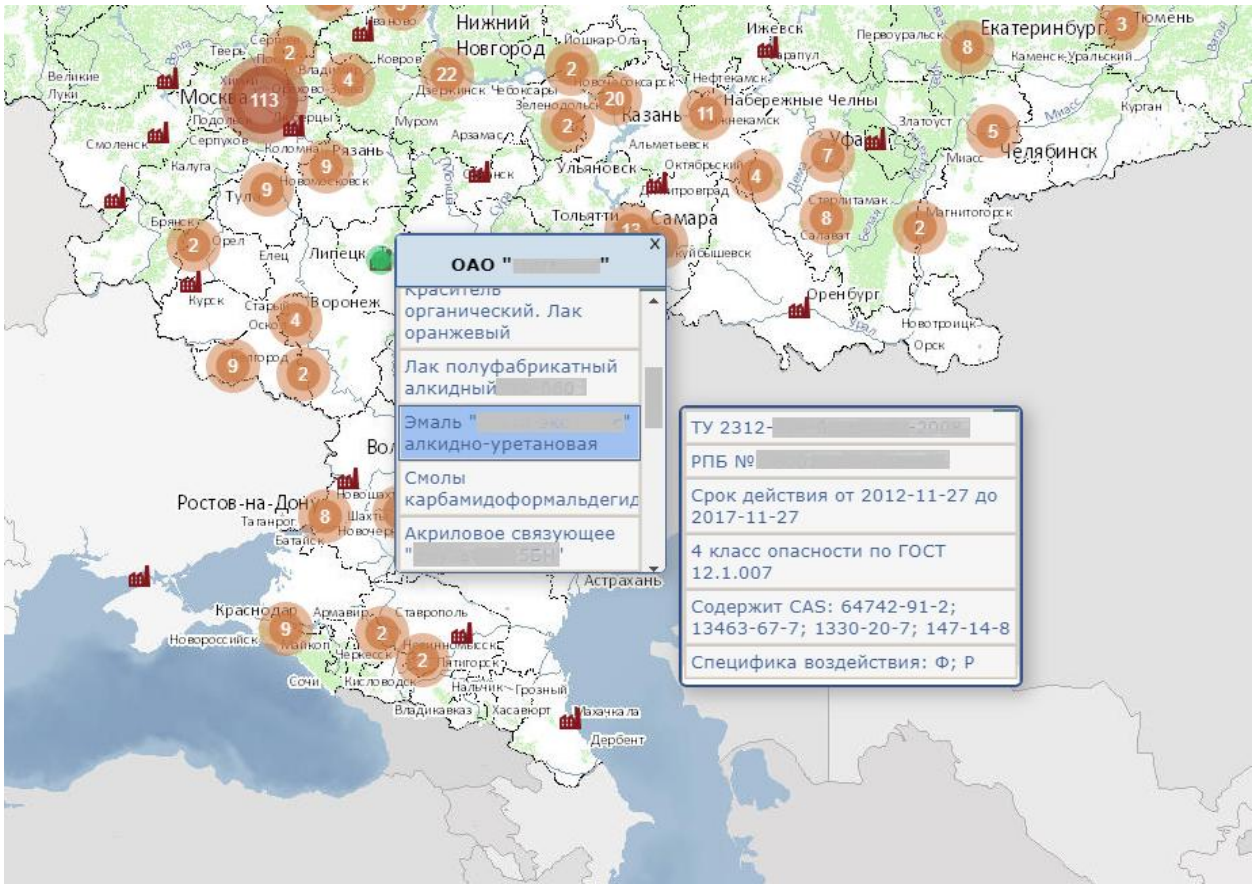


Рис. 2. Пример данных о заводе и продукции на карте.

Зачастую, для организации управленческих решений необходимо оценить распределение на карте не отдельной химической продукции, например, автомобильного бензина, а целой категории – например, нефтепродуктов. Для того чтобы оценить распределение нефтепродуктов на карте, необходимо составить перечни продукции, относящейся к категории нефтепродуктов. Для того, чтобы не проводить процесс такой сортировки вручную, был выявлен идентификатор, который позволяет наиболее простым способом достичь желаемой цели.

В качестве такого идентификатора в описываемой системе используется код ОКПД 2 (в Общероссийском классификаторе продукции по видам экономической деятельности ОК 034-2014 (КПЕС 2008) [6]). В процессе работы над системой был составлен справочник кодов ОКПД 2, который определяет, какой набор кодов используется для каждой категории. Получив перечень кодов для заданных категорий, а также зная коды для каждой конкретной наносимой на карту химической продукции, легко наладить автоматический процесс присваивания категорий для продукции.

На сегодняшний день составлены справочники по следующим категориям:

– нефть и нефтепродукты;

- уголь;
- продукция коксовых печей;
- ферросплавы и лигатуры;
- цветные металлы;
- сырье рудное;
- вещества химические и продукты химические;
- агрохимикаты;
- лакокрасочная продукция;
- бытовая химия.

Таким образом, в перечень видов поиска химической продукции был добавлен новый вид поиска – поиск по категории.

Организация данных в разработанной системе позволяет создавать справочник для любой новой категории и присваивать категории нанесенной на карту химической продукции без привлечения IT-специалистов.

ФОРМИРОВАНИЕ ОТЧЕТНОСТИ

Кроме трех видов поиска (поиск по региону, поиск по заводу, поиск по продукции), инструмент по картографированию должен позволять формировать отчеты разных видов:

- отчет в виде карты;
- отчет в виде зависимости;
- отчет в виде списка.

Отчет в виде карты представляет собой файл в формате JPG – карту с пронумерованными точками заводов, выбранных по результатам поиска. Дополнительно к карте представляется таблица в формате CSV с легендой – расшифровкой нумерации.

Отчет в виде зависимости позволяет оценить распределение заводов по различным атрибутам (наименование продукции, класс опасности в соответствии с ГОСТ 12.1.007, специфика воздействия, категория). В качестве результата получают таблицу в формате XLS, которая позволяет строить различные диаграммы.

Отчет в виде списка позволяет выгрузить список объектов, полученных в результате поиска, в двух различных видах – список предприятий и список продукции.

Отчеты, которые могут формироваться при помощи инструмента по картографированию, могут выступать в качестве дополнительного средства поддержки принятия регулятором решений по защите от негативного воздействия опасных химических факторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С учетом повышающейся роли химических веществ в современном мире, процесс регулирования химических веществ нуждается в оптимизации. Карты распределения химических производств выступают в качестве эффективного инструмента для поддержки регулирующих решений, а также могут явиться

катализаторами развития системы регулирования.

Работа выполнялась в рамках федеральной целевой программы «Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (2015 – 2020 годы)», утвержденной постановлением Правительства Российской Федерации от 28 апреля 2015 г. № 418.

Список литературы:

1. Основы государственной политики в области обеспечения химической и биологической безопасности Российской Федерации на период до 2025 года и дальнейшую перспективу: приказ Президента РФ от 01.11.2013 № ПР-2573 [Электронный ресурс]. Доступ из справ.-правовой системы «Консультант Плюс». Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_154162/ (дата обращения 20.10.2017).
2. TOXMAP: TRI and Superfund Environmental Maps. [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://toxmap.nlm.nih.gov/toxmap/ (дата обращения 20.10.2017).
3. ГОСТ 32419-2013. Классификация опасности химической продукции. Общие требования. Введ. с 01.08.14. М.: Стандартинформ, 2014.
4. ГОСТ 32423-2013. Классификация опасности смесевой химической продукции по воздействию на организм. Введ. с 01.08.14. М.: Стандартинформ, 2014.
5. ГОСТ 30333-2007. Паспорт безопасности химической продукции. Общие требования. Введ. с 01.01.09. М.: Стандартинформ, 2008.
6. Общероссийский классификатор продукции по видам экономической деятельности ОК 034-2014 (КПЕС 2008) с изменением 18/2016 ОКПД2: Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 07.10.2016 N 1326-ст [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://mvf.klerk.ru/nb/542_08.htm (дата обращения 20.10.2017).

MAPPING OF CHEMICALS MANUFACTURERS FOR DECISION-MAKING MAINTEINANCE FOR THE PURPOSE OF PROTECTING POPULATION FROM NEGATIVE EXPOSURE OF DANGEROUS CHEMICALS

S. A. Tsyb[1], D. O. Skobelev[2], A. Yu. Orlov[1], P. V. Filatkin[1], and A. M. Lyashik[3]*

[1]Ministry of Industry and Trade of the Russian Federation, Moscow, Russia
[2]Federal State Autonomous Body «Research Institute «Environmental Industrial Policy Center», Moscow, Russia
[3]Coordinating Informational Center of CIS Member States on Approximation of Regulatory Practices, Moscow, Russia, *e-mail: a.liashik@ciscenter.org

Received October 20, 2017

Abstract – The article analyzes international geographic information systems related to the manufacturing chemicals and identifies the best practices of mapping information. A method is proposed for supporting regulatory decisions based on these maps involving the distribution of chemical complex enterprises of Russia. The functionality of the maps was expanded by adding information on both the national classification of chemicals and the GHS classification concept. The principles of data search optimization, as well as their updating, were developed. In addition, possible versions of reports which can be formed using these maps were suggested.

Keywords: Geographic Information Systems, maps, technical support of decision-making, reports, Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS).

Федеральные целевые программы

УДК 338.23 DOI: 10.25514/CHS.2017.2.10989

ОПЫТ ОРГАНИЗАЦИИ И ПРОВЕДЕНИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ РЕЗУЛЬТАТОВ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ПРОГРАММЫ

С. В. Проничкин[2]*, Е. Г. Раевская[1], И. П. Тихонов[1]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва

[2]Институт системного анализа Федерального исследовательского центра «Информатика и управление» Российской академии наук, Москва, *e-mail: pronichkin@mail.ru

Поступила в редакцию 20.10.2017 г.

В качестве подхода к системному анализу результатов выполнения научно-технических программ предлагается использовать методы экспертной оценки. В статье рассмотрены важные этапы организации и проведения комплексной экспертизы результатов научно-технических программ на примере оценки результатов, полученных при выполнении мероприятий федеральной целевой программы «Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (2009-2014 гг.)». Разработаны критерии экспертизы и анкета экспертной оценки полученных результатов программы. Даны практические рекомендации по организации и проведению экспертизы результатов научно-технических программ. Выявлены факторы для оценки компетентности и отбора экспертов. Сформулированы основные выводы, полученные в результате многокритериального анализа результатов научно-технической программы.

Ключевые слова: научно-техническая программа, компетентность, критерии, экспертиза, принятие решений, многокритериальный анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из главных направлений обеспечения перехода экономики России на инновационный путь развития в области науки, технологий и образования является повышение уровня инновационной активности. За последние годы был реализован ряд федеральных целевых программ [1, 2] в рамках инновационной политики по стимулированию научных и образовательных учреждений к инновациям и развитию различных инструментов поддержки технологической модернизации.

При выполнении мероприятий федеральной целевой программы «Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (2009-2014 гг.)» (далее – Программа), утвержденной постановлением Правительства Российской Федерации № 791 от 27 октября 2008 г. [3], был накоплен значительный объем результатов научно-технической деятельности. Основные результаты, полученные при выполнении Программы в части, касающейся Минпромторга России, в рамках пяти приоритетных направлений подробно рассмотрены в статье [4].

С целью оценки эффективности Программы полученные результаты были проанализированы с помощью метода комплексной экспертной оценки.

Цель комплексной экспертизы научно-технических результатов, полученных в ходе выполнения работ Программы, – оценка соответствия полученных результатов целям Программы и повышение эффективности управления процессами создания национальной системы химической и биологической безопасности Российской Федерации.

Основными задачами экспертизы являются:

– Оценка вклада результатов в решение основных проблем обеспечения химической и биологической безопасности страны.
– Оценка вклада результатов в снижение возможного социального, техногенного, экономического и экологического ущерба, наносимого катастрофами и чрезвычайными ситуациями населению и экономике.
– Всесторонний анализ и систематизация результатов по их востребованности и реализуемости на федеральном, региональном и объектовом уровнях управления.

КОМПЛЕКСНАЯ ЭКСПЕРТИЗА НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Комплексная экспертиза научно-технических результатов, полученных в ходе выполнения работ Программы, основывалась на следующих принципах:

– научной обоснованности экспертных оценок, их ориентации на мировой уровень развития науки и техники, соответствие нормам, правилам и требованиям государственных стандартов;
– независимости и правовой защищенности участников экспертизы, их компетентности;
– системности организации экспертизы, единстве ее нормативно-методологического обеспечения;
– сохранении конфиденциальности информации, государственной, служебной и коммерческой тайны.

Оценка ожидаемой эффективности реализации Программы проводилась по критериям социальной, экономической и государственной значимости полученных результатов, которые можно разбить на следующие группы критериев:

– вклад результата в решение основных задач программы;
– вклад результата в обеспечение безопасности;
– вклад результата в решение социальных проблем;
– востребованность результата;
– практическая реализуемость результата;
– готовность потребителей к освоению результата.

Объектами экспертизы являлись научно-технические результаты, которые получены в ходе выполнения работ Программы и представлены в итоговых отчетах работ. Перечень и формулировки результатов, являющихся объектами экспертизы, формируются и утверждаются секцией № 6 Ученого совета ИХФ РАН (далее секция ИХФ РАН).

Субъектами экспертизы являлись физические лица из числа

специалистов, работающих в ведущих учреждениях Российской академии наук, высших учебных заведениях, отраслевых предприятиях и организациях и имеющих высокую квалификацию в соответствующих областях и значительный опыт работы.

Процедура комплексной экспертизы научно-технических результатов, полученных в ходе выполнения мероприятий Программы, предусматривала индивидуальную работу экспертов по многокритериальной оценке результатов выполнения проектов Программы, анализ итогов экспертизы по различным критериям с учетом из направленности на решение основных задач Программы.

С целью повышения обоснованности экспертной оценки каждый результат независимо оценивался несколькими (не менее, чем двумя) экспертами.

Организатор экспертизы, уполномоченный секцией ИХФ РАН, формировал задание на проведение экспертизы по утвержденной форме (анкете экспертной оценки результата), обеспечивал подготовку объектов экспертизы и необходимых для ее выполнения материалов.

После изучения представленного объекта экспертизы, эксперт оценивал полученный научно-технический результат по критериям, приведенным в экспертной анкете, а также давал свое письменное агрегированное заключение о значимости результата, которое в дальнейшем служило основой для подготовки обобщенного экспертного заключения. Ниже представлена разработанная в ИХФ РАН Анкета экспертной оценки результата Программы.

АНКЕТА
экспертной оценки результата Программы

Наименование результата _____

ФИО эксперта _____ Дата экспертизы “ “

1. Вклад результата в решение основных задач программы
1.0 Результат вносит существенный вклад в решение основных задач программы
1.1 Результат вносит определенный вклад в решение основных задач программы
1.2 Результат вносит некоторый вклад в решение основных задач программы
1.3 Результат не влияет на решение основных задач программы

2. Вклад результата в обеспечение безопасности
2.0 Результат вносит существенный вклад в обеспечение безопасности
2.1 Результат вносит определенный вклад в обеспечение безопасности
2.2 Результат вносит некоторый вклад в обеспечение безопасности
2.3 Результат не влияет на обеспечение безопасности

3. Вклад результата в решение социальных проблем
3.0 Результат вносит существенный вклад в решение социальных проблем
3.1 Результат вносит определенный вклад в решение социальных проблем
3.2 Результат вносит некоторый вклад в решение социальных проблем
3.3 Результат не влияет на решение социальных проблем

4. Востребованность результата
4.0 Высокая востребованность результата
4.1 Средняя востребованность результата
4.2 Низкая востребованность результата
4.3 Оценить востребованность результата затруднительно

5. Практическая реализуемость результата
5.0 Результат полностью готов к практической реализации
5.1 Требуется незначительная дополнительная работа для подготовки результата к практической реализации
5.2 Требуется значительная дополнительная работа для подготовки результата к практической реализации
5.3 Оценить практическую реализуемость результата затруднительно

6. Готовность потребителей к освоению результата
6.0 Потребители полностью готовы к освоению результата
6.1 Требуется дополнительная работа для подготовки потребителей к освоению результата
6.2 Потребители не готовы к освоению результата
6.3 Оценить готовность потребителей к освоению результата затруднительно

7. Охраноспособность результата
7.0 Получен документ, подтверждающий правовую охрану результата
7.1 Подана заявка на получение документа, подтверждающего правовую охрану результата
7.2 Результат является охраноспособным
73 Результат не является охраноспособным

Анализ итогов экспертизы и формирование обобщенного экспертного заключения проводилось специальной группой экспертов, создаваемой для этих целей секцией ИХФ РАН.

Хранение и обработка результатов экспертизы осуществлялись в специализированной базе данных научно-технических результатов выполнения Программы. Обработка результатов экспертизы проводилась с использованием современной вычислительной техники, теоретико-статистических методов и человеко-машинных методов принятия решений.

НОРМАТИВНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЭКСПЕРТИЗЫ

В случаях большой неопределенности, отсутствия достоверной информации, если объект не поддается предметному описанию или математической формализации, применяются экспертные знания, которые базируются на рациональных доводах и интуиции специалистов (экспертов).

При этом эксперт определяется как лицо, обладающее специальными познаниями, опытом, квалификацией в области науки, техники, искусства или ремесла. Отбор экспертов – достаточно сложная задача, результат которой в значительной мере определяет эффективность экспертизы, адекватность используемого метода сбора и обработки суждений экспертов и, в конечном итоге, корректность решений, принимаемых на базе экспертных заключений. На законодательном уровне установлена обязанность государственного заказчика проводить экспертизу предоставленных исполнителем

государственного контракта результатов. Такая экспертиза может проводиться заказчиком как своими силами, так и с привлечением сторонних независимых экспертов и экспертных организаций. Выбор экспертов предполагает ясное понимание ими критериев оценки результатов Программы и цели комплексной экспертизы. Определенную помощь при отборе экспертов может оказать сопоставление кандидатов в эксперты по индивидуальным качествам, которыми должен обладать, по мнению психологов и специалистов по проведению экспертиз, «идеальный» эксперт. При проведении комиссионной экспертизы целесообразно учитывать компетентность экспертов [5, 6].

При оценке уровня компетентности и грамотности эксперта целесообразно учитывать следующие данные:

– Профиль и уровень образования.
– Профиль деятельности (насколько тесная связь с обозначенной областью).
– Опыт работы по профилю (учитывается стаж работы непосредственно в данной области и общий стаж работы).
– Уровень решаемых экспертом проблем (соответствует ли занимаемая должность уровню и характеру обозначенной проблемы).
– Наличие ранее выполненных экспертиз, сбывшихся прогнозов.

Основные факторы, влияющие на выбор экспертов с учетом специфики проводимых экспертиз в сфере химической и биологической безопасности, представлены в таблице.

Таблица. Факторы оценки и отбора экспертов

№ п/п	Факторы оценки экспертов	Обоснование целесообразности фактора для экспертизы	Шкала оценки
1	Степень соответствия основного образования и основной профессиональной деятельности эксперта тематике проводимой экспертизы	Позволяет оценить квалификацию эксперта	Несоответствие профессионального образования тематике экспертизы Соответствие профильного образования тематике экспертизы Соответствие профильного образования тематике экспертизы + прохождение повышения квалификации или стажировок по данной тематике за последние 5 лет
2	Ученая степень	Позволяет оценить владение предметной областью, способность к анализу и самоорганизации	Отсутствие ученой степени Наличие кандидатской степени Наличие докторской степени
3	Ученое звание	Позволяет оценить квалификацию эксперта	Отсутствие ученого звания Доцент Профессор Член-корреспондент

			Академик
4	Должность	Позволяет оценить степень охвата проблем в предметной области, возможность системного подхода к оценке и анализу проблем	Специалист (инженер) Старший специалист; (инженер) Начальник отдела Начальник управления (департамента) Заместитель директора Директор
5	Стаж работы (по направлению основной профессиональной деятельности)	Позволяет оценить опыт работы по данному направлению в сфере химической и биологической безопасности	От 0 до 5 лет От 5 до 10 лет От 10 до 15 лет От 15 до 20 лет Более 20 лет
6	Количество публикаций (по направлению основной профессиональной деятельности)	Позволяет оценить актуальность деятельности эксперта	От 1 до 10 От 10 до 20 От 20 до 50 От 50 до 100 Более 100
7	Цитируемость эксперта	Позволяет оценить уровень проработки проблем предметной области и актуальность деятельности эксперта	Затрудняюсь ответить Отсутствие цитируемости От 1 до 5 От 5 до 10 Более 10
8	Качество проведенной экспертизы (оценивается заказчиком экспертизы, председателем секции ИХФ РАН)	Позволяет оценить качество проведенной экспертизы заказчиком	Низкое Среднее Высокое
9	Количество сформированных экспертных заключений	Позволяет оценить опыт экспертной работы, степень вовлеченности эксперта в тематику и проблематику проводимых экспертиз	Отсутствие сформированных экспертных заключений От 1 до 5 От 5 до 10 От 10 до 15 От 15 до 20 Более 20
10	Квалификация эксперта (наличие статуса эксперта международного, либо всероссийского уровня)	Позволяет оценить признанность эксперта в профессиональном сообществе	Эксперт международного уровня Эксперт всероссийского уровня

Под цитируемостью эксперта понимается показатель, указывающий значимость опубликованных им статей и вычисляющийся на основе последующих публикаций, ссылающихся на его работы. Цитируемость эксперта может быть определена на основе информации о его публикациях, представленной в таких базах данных, как Web of Science, Scopus, Google Scholar или на интегрированном научно-информационном портале

eLIBRARY.RU (Российский индекс научного цитирования) [7]. При этом с помощью поиска в БД по фамилии и инициалам данного автора сначала формируется полный список его публикаций за весь период или за определенный промежуток времени, а затем подсчитывается общее количество ссылок на публикации из этого списка. Полученная сумма и есть индекс цитируемости ученого.

Оценка по приведенным выше факторам и отбор экспертов для проведения экспертизы осуществлялись секцией ИХФ РАН на основе данных, предоставленных экспертами.

Нормативно-методическое обеспечение экспертизы включало соответствующие акты гражданского законодательства Российской Федерации, нормативные документы ИХФ РАН, Методические рекомендации по проведению комплексной экспертизы результатов Программы. Эти документы регламентируют отношения и правила взаимодействия между организатором и субъектами экспертизы, включая общие требования к экспертам, требования к получению и использованию конфиденциальной информации.

Основанием для проведения экспертизы являлся договор гражданско-правового характера, содержащий соглашение о конфиденциальности, который заключался между субъектом экспертизы и ИХФ РАН.

В договоре указывались: цели, задачи, условия, перечень и объем работ, срок проведения экспертизы, а также перечень основных документов, необходимых для проведения экспертизы результатов Программы.

Основанием для приемки результатов экспертизы служила многокритериальная экспертная оценка научно-технического результата и агрегированное письменное экспертное заключение.

Организационно-техническое и финансовое обеспечение экспертизы регулирует отношения между заказчиком, организатором и экспертами, взаимодействующими в рамках выполняемых ими функций в процессе проведения экспертизы.

Организатор экспертизы предоставлял в распоряжение экспертов объект экспертизы и необходимые методические материалы, рассматривал представляемые ему экспертные заключения, осуществлял подготовку необходимой документации для заключения договоров с экспертами, обеспечивал своевременное финансирование проводимых экспертных работ.

МНОГОКРИТЕРИАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ПРОГРАММЫ

Проблема многокритериального анализа результативности научных исследований и разработок уже давно привлекает внимание как государственных и частных организаций, так и научного сообщества в целом [8, 9].

На данный момент общепринятой научно-обоснованной комплексной методологии, которая могла бы с системных позиций дать представление о различных аспектах эффективности научного результата научно-технических программ (НТП), не существует. В то же время существуют отдельные подходы к анализу результатов НТП.

Одним из наиболее популярных подходов к оценке эффективности НТП является метод «Стоимость-эффективность» (Cost-Efficiency), который первоначально был предназначен для экономической оценки рентабельности капитальных вложений [10]. Трудности применения данного метода в значительной мере связаны с проблемами построения моделей стоимости и эффективности, особенно для сложных научных исследований, из-за большой неопределенности привлекаемых исходных данных. Однако прежде всего эти трудности обусловлены неоднозначностью в путях построения моделей соизмерения стоимости и эффективности, применение которых в конечном счете определяет итоговую оценку.

Еще один популярный метод «Система сбалансированных показателей» (Balanced Scorecard) был разработан в начале 90-х годов в Бизнес-школе при Гарвардском университете США и пропагандируется как новый подход к стратегическому управлению проектами различной природы [11]. Авторы метода считают, что традиционные финансовые показатели давали неполную и устаревшую картину результативности проекта, которая мешала видению его долгосрочных перспектив. Выявив слабые места и неопределенности в предшествующих управленческих подходах, авторы предложили свое описание того, что нужно измерять, чтобы сбалансировать оценку НИОКР. Апологеты системы сбалансированных показателей (ССП) расширили понимание этого подхода, считая, что ССП – это система принятия решений (а не просто система оценки). Система обеспечивает обратную связь между внутренними процессами, необходимыми для достижения результатов в рамках проекта научных исследований, и внешними показателями, необходимыми для повышения стратегической эффективности и достижения результатов. На данный момент в качестве исходных данных для проведения такой оценки используются численные индикаторы и показатели итогов выполнения программных работ, такие как количество вышедших публикаций, защищенных диссертаций, число вновь разработанных технологий, защищенных патентами, мощность введенных в эксплуатацию объектов капитального строительства и др.

Указанный подход наряду с основным своим преимуществом – возможностью четко и однозначно провести оценку количественных параметров и определить процент достижения заданных нормативных показателей, имеет и существенные недостатки. Приведенные количественные характеристики результатов выполнения программ зачастую недостаточно полно характеризуют эффективность выполнения программных мероприятий, их соответствие утвержденным целям и задачам.

Широко распространена ситуация, когда государственный заказчик вынужден, в первую очередь, заботиться о количестве выполняемых разработок и оформляемых патентов, упуская из виду их общий научно-технический уровень, степень непосредственного влияния на достижение установленных программных целей и технико-экономические аспекты в интересах дальнейшего внедрения полученных результатов.

В этой связи для многокритериального анализа результатов Программы

был выбран качественный (вербальный) подход [12, 13] к анализу эффективности научных результатов. В целом, использование такого методического подхода при разработке, формировании и оценке результативности программ позволил обойтись без субъективно назначаемых количественных (весовых) характеристик и обеспечить наиболее объективную экспертную оценку достигнутых результатов.

Задача экспертной оценки результатов Программы существенно усложнялась в связи с их значительным большим объемом. В итоге реализации мероприятий Программы были получены в общей сложности 253 результата. Секцией ИХФ РАН было принято решение сформировать перечень наиболее важных обобщенных в рамках каждой работы результатов, которые составили бы темы комплексной экспертизы (объекты экспертизы). Так, были определены 18 обобщенных результатов, представленных для проведения экспертизы. Анализ экспертных оценок обобщенных результатов Программы в дальнейшем был положен в основу их классификации, а также оценки востребованности конечным потребителем.

Обобщив и проанализировав все полученные по основным критериям характеристики, были получены сводные (итоговые) оценки востребованности результатов Программы. Полученные в результате анализа данные позволяют сделать следующий основной вывод: востребованность результатов завершенных работ Программы достаточно высокая, но в то же время требуется значительная дополнительная работа для подготовки результатов к освоению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При практической реализации мероприятий научно-технических программ возникает большое количество результатов научно-технической деятельности. На данный момент не существует общепринятой научно обоснованной комплексной методологии, которая могла бы с системных позиций дать многокритериальное представление о различных аспектах результатов научно-технических программ. В работе рассмотрены важные этапы оценки результатов научно-технических программ. В качестве подхода к решению этой задачи предложено использовать методы экспертной оценки. Разработаны критерии экспертной оценки результатов научно-технических программ. Даны практические рекомендации по организации и проведению экспертизы результатов научно-технических программ. Выявлены факторы для оценки компетентности и отбора экспертов. Сформулированы основные выводы, полученные в результате многокритериального анализа результатов научно-технической программы.

Предлагаемые методические подходы и система критериев представляют собой прозрачный механизм оценки результатов научно-технических программ. Методические подходы не требуют проведения громоздких и трудоемких вычислений сотен числовых показателей и весовых коэффициентов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-06-00335а.

Список литературы:

1. *Проничкин С.В., Тихонов И.П.* // Сборник научных трудов под ред. К.А. Багриновского и Е.Ю. Хрусталева. Вып.7. М.: ЦЭМИ РАН, МАОН, 2015. С. 106.
2. *Блошенко А.В., Тихонов И.П., Сахарова Н.А., Холстов А.В.* // Экономическая наука современной России. 2015. № 1 (68). С. 70.
3. Постановление Правительства РФ от 27.10.2008 № 791 (ред. от 17.10.2014) «О федеральной целевой программе «Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (2009-2014 гг.)». http://www.mchs.gov.ru/law/Postanovlenija_Pravitelstva_RF/item/8152034/ (дата обращения 20.10.2017).
4. *Потапкин В.А., Орлов А.Ю., Рощин А.В., Блошенко А.В.* // Химическая и биологическая безопасность. 2015. № 1-2. С. 3.
5. *Проничкин С.В., Тихонов И.П.* // Национальные интересы: приоритеты и безопасность. 2013. № 37(226). С 13.
6. *Проничкин С.В.* // Экономический анализ: теория и практика. 2013. № 38(341). С 21.
7. Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU. https://elibrary.ru/authors.asp (дата обращения 20.10.2017).
8. *Рощин А.В., Тихонов И.П., Проничкин С.В.* // Экономический анализ: теория и практика. 2013. № 21(324). С. 10.
9. *Яковлева А.Ф.* Об основных подходах к оценке результативности научных исследований в России II Измерение философии. Об основаниях и критериях оценки результативности философских и социогуманитарных исследований / Рос. акад. наук, Ин-т философии. Сост. и отв. ред. А.В. Рубцов. М.: ИФ РАН, 2012. С. 144.
10. *Venkataraman R.R., Pinto J.K.* Cost and Value Management in Projects. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008.
11. *Keyes J.* Implementing the Project Management Balanced Scorecard. NY: CRC Press, 2011.
12. *Ларичев О.И.* Вербальный анализ решений. М.: Наука, 2006.
13. *Петровский А.Б.* Теория принятия решений. М.: Издательский центр «Академия», 2009.

EXPERIENCE IN ORGANIZING AND GUIDING COMPREHENSIVE EXPERTISE OF RESULTS OF SCIENTIFIC AND TECHNICAL PROGRAM

S. V. Pronichkin[1]*, E.G. Raevskay, and I. P. Tikhonov
Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
[1]Federal Research Center "Computer Science and Control",
Institute for Systems Analysis of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,
*e-mail: pronichkin@mail.ru

Received October 20, 2017

Abstract – An approach for systematic analysis of results of scientific and technical programs is proposed which involves expert evaluation methods. The article considers important stages of organizing and carrying out comprehensive expertise of a series of results of scientific and technical programs as exemplified by evaluation of the results obtained in the course of implementation of the federal target program "National System of Chemical and Biological Safety of the Russian Federation (2009-2014 years)". A set of criteria and a questionnaire for expert evaluation of the results of the program have been developed. Practical recommendations on organizing and conducting the expertise of results of scientific and technical programs are given. Factors have been identified for assessing an expert competence and selecting experts. The main conclusions resulting from multicriteria analysis of the results of the program are formulated.

Keywords: scientific and technical program, competence, criteria, expertise, decision-making, multi-criteria analysis.

Источники химической опасности. Опасные химические вещества

УДК 658.567.1+004.4 DOI: 10.25514/CHS.2017.2.10990

КЛАССИФИКАЦИЯ ОПАСНОСТИ ОТХОДОВ В ШЛАМОНАКОПИТЕЛЕ «ЧЕРНАЯ ДЫРА»

П. Г. Михайлова*, Т. В. Савицкая

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, *e-mail: mpavla@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.09.2017 г.

Представлены результаты расчетов классов опасности для человека и окружающей среды отходов шламонакопителя «Черная дыра» бывшего производства ОАО «Оргстекло», расположенного в г. Дзержинске Нижегородской области, с использованием учебно-исследовательского модуля «Классификация отходов», разработанного на кафедре компьютерно-интегрированных систем в химической технологии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева. Для классификации осуществлен поиск порядка 350 первичных показателей опасности 47 компонентов отходов по справочникам, нормативным документам и базам данных. Предложены варианты использования результатов классификации.

Ключевые слова: классификация отходов, шламонакопитель, «Черная дыра», учебно-исследовательский программный модуль.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время на территории Российской Федерации действуют более 20 тыс. производственных предприятий. Серьезную проблему для загрязнения окружающей среды представляют отходы производства и потребления. В результате хозяйственной деятельности к настоящему времени в Российской Федерации накоплено 31,6 млрд. тонн отходов, из них 2 – 2,3 тонн являются токсичными [1].

Минприроды России совместно с субъектами Российской Федерации проводит инвентаризацию объектов накопленного экологического ущерба. К настоящему времени выделены наиболее крупные типы объектов [1]:

– территории, загрязненные в результате прошлой хозяйственной деятельности добывающей, горно-обогатительной, обрабатывающей, в том числе химической промышленности, и деятельности по разработке, производству и уничтожению химического оружия;

– полигоны твердых бытовых отходов.

Указанные объекты занимают значительные площади земель, при этом опасные химические вещества попадают в поверхностные и подземные воды. В результате пыления отвалов происходит загрязнение атмосферного воздуха. Итогом является снижение качества жизни и загрязнение среды обитания,

повышение заболеваемости и смертности населения.

Вышесказанное определяет необходимость принятия срочных мер по ликвидации накопленного экологического ущерба.

При организации работ по лицензированию деятельности по сбору, использованию, обезвреживанию, размещению и транспортированию опасных отходов ключевой задачей является определение их класса опасности.

В нашей стране классификация отходов производится по двум нормативным документам:

– Приказ Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 4 декабря 2014 г. № 536 «Об утверждении Критериев отнесения отходов к I-V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду» [2];

– СП 2.1.7.1386-03 – «Санитарные правила по определению класса опасности токсичных отходов производства и потребления» [3].

В соответствии с этими документами для определения класса опасности отхода, как для окружающей среды, так и по степени воздействия на здоровье человека применяются расчетные и экспериментальные методы. Исходными данными для классификации является качественный и количественный состав отхода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования в данной работе является несанкционированный шламонакопитель «Черная дыра» бывшего производства ОАО «Оргстекло», расположенный в городе Дзержинске Нижегородской области. Предприятие выпускало более 80 наименований химической продукции, производило широкий спектр метакриловых мономеров и сополимеров: листовое акриловое стекло, блочное и авиационное оргстекло, полиметилметакрилат гранулированный и др. [4].

Химические отходы производства ОАО «Оргстекло» хранятся в так называемом несанкционированном шламонакопителе «Черная дыра».

Он представляет собой естественную замкнутую впадину площадью 1,5 га, включая прилегающую территорию, где «хранится» около 5,5 тысяч кубометров жидких, 9,7 тысяч кубометров пастообразных и 55,5 тысяч кубометров заполимеризовавшихся шламов [5]. Загрязнение окружающей среды оказывает негативное влияние на рост и развитие растений на расстоянии до 500 м от объекта [6].

Исследование химического состава и некоторых физико-химических свойств отходов проводилось лабораторией аналитического контроля Испытательного центра ООО «НИИ технологии органической, неорганической химии и биотехнологии» [5, 7].

Жидкие отходы на 96 масс. % состоят из природной (дождевой) воды и суммарно около 4 масс. % органических и минеральных соединений, в том числе солей тяжелых металлов [5]. Основной вклад в состав жидких отходов вносят такие загрязнители как фенол, ацетофенон, дибутилфталат, изопропилбензол, метилметакрилат, нефтепродукты, цианиды, мышьяк, цинк, свинец, медь [5].

Нормативы содержания химических веществ в почвах и класс опасности ($ПДК_{п}$ (ОДК)):
1. ГН 2.1.7.2041-06 (ПДК и ОДК в почвах);
2. МУ 2.1.7.730-99, прил. 6 (класс опасности загрязняющих веществ в почвах);
3. СанПиН 2.1.7.1287-03, табл. 1 (классы опасности химических загрязняющих веществ)

Нормативы содержания токсичных компонентов в воде ($ПДК_{в}$, (ОДУ, ОБУВ), $ПДК_{р.х}$):
1. ГН 2.1.5.1315-03 ($ПДК_{в}$ и класс опасности в воде водных объектов культурно-бытового и хозяйственно-питьевого водопользования);
2. ГН 2.1.5.2307-07 с учетом дополнений (ОДУ);
3. Перечень рыбохозяйственных нормативов: ПДК и ОБУВ вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение ($ПДК_{рх}$, $ОБУВ_{рх}$, класс опасности в воде водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение)

Содержание загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест ($ПДК_{с.с}$ ($ПДК_{м.р}$, ОБУВ), $ПДК_{р.з}$):
1. ГН 2.1.6.1338-03 с учетом дополнений (ПДКсс, $ПДК_{мр}$, класс опасности);
2. ГН 2.1.6.2309-07 с учетом дополнений (ОБУВ)

Требования безопасности к пищевым продуктам ($ПДК_{п.п}$(МДУ, МДС)):
1. СанПиН 2.3.2.1078-01 (МДУ);
2. ГН 1.2.2701-10 (нормы содержания пестицидов в продуктах питания)

Среднесмертельные дозы и среднесмертельные концентрации вредных веществ (DL_{50}, $DL_{50кожн}$, CL_{50}, $CL_{50водн}$):
1. Вредные химические вещества: Справочник в 11 т. / Под ред. В.А. Филова. – Л.: Химия, 1988–1994;
2. Вредные вещества в промышленности: Справочник в 3 т. / Под ред. Н. В. Лазарева и Э.Н. Левиной, Л., Химия, 1977;
3. Базы данных (АРИПС «Опасные вещества», eChemPortal, IRIS, TOXNET, N-Class и т.д.).

Логарифм коэффициента распределения октанол/вода ($\lg K_{ow}$ (октанол/вода)), который встречается в следующих источниках:
1. Сертификате безопасности вещества;
2. Спецификации на продукт;
3. Базы данных (АРИПС «Опасные вещества», eChemPortal, IRIS, TOXNET, N-Class и т.д.).

Биологическая диссимиляция:
1. Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах: Справочник / Я.М. Грушко. – Л.: Химия, 1982;
2. Базы данных (АРИПС «Опасные вещества», eChemPortal, IRIS, TOXNET, N-Class и т.д.).

Персистентность (трансформация в окружающей среде):
1. Вредные химические вещества: Справочник в 11 т. / Под ред. В.А. Филова. – Л.: Химия, 1988–1994;
2. Пестициды: Справочник. – М.: Агропромиздат, 1992;
3. Базы данных (АРИПС «Опасные вещества», eChemPortal, IRIS, TOXNET, N-Class и т.д.).

Биоаккумуляция (поведение в пищевой цепочке):
1. Вредные химические вещества: Справочник в 11 т. / Под ред. В.А. Филова. – Л.: Химия, 1988–1994;
2. Пестициды: Справочник. – М.: Агропромиздат, 1992;
3. Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах: Справочник / Я.М. Грушко. – Л.: Химия, 1982;
4. Базы данных (АРИПС «Опасные вещества», eChemPortal, IRIS, TOXNET, N-Class и т.д.).

Рис. 1. Источники информации по первичным показателям опасности компонентов отходов: ГН – гигиенические нормативы, ПДК – предельно допустимая концентрация, ОДК – ориентировочно-допустимое количество, ОДУ – ориентировочный допустимый уровень, ОБУВ – ориентировочно безопасный уровень воздействия, МДУ – максимально допустимый уровень, МДС – максимально допустимое содержание, *DL*50 – *dose letal* (среднесмертельная доза), *CL*50 – *concentration letal* (среднесмертельная концентрация).

Пастообразные отходы на 17,7 – 21,8 масс. % состоят из воды, 40% суммарно приходится на долю загрязнителей, остальное – на механические примеси. В состав пастообразных отходов входят такие загрязнители как метакрилаты, фенол, дибутилфталат, изопропилбензол, альфа метилстирол, нефтепродукты, полихлорированные бифенилы, другие органические соединения, сульфаты, хлориды, цианиды, тяжелые металлы [5].

Содержание воды в пробах заполимеризовавшихся отходов находится в пределах 8,8 – 19,1 масс. %, доля механических примесей составляет 30,4 – 66,3 масс. %. Качественный состав заполимеризовавшихся отходов по основным компонентам идентичен составу пастообразных.

Для расчета классов опасности отходов по двум рассматриваемым методикам [2, 3] необходимо определение значений показателей опасности компонентов, входящих в его состав. Для каждого из компонентов число показателей составляло от 3 до 12. По источникам, представленным на рисунке 1, определялось порядка 350 первичных показателей опасности (среднесмертельные дозы и концентрации, предельно допустимые концентрации (ПДК) и др.), необходимых для классификации отходов шламонакопителя «Черная дыра», содержащих 47 различных веществ.

Классификация опасности отходов производилась с использованием учебно-исследовательского программного модуля «Классификация отходов», разработанного на кафедре компьютерно-интегрированных систем в химической технологии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» [8] на основе алгоритмов, предложенных в [9]. Основные этапы работы с программой представлены на рисунках 2, 3.

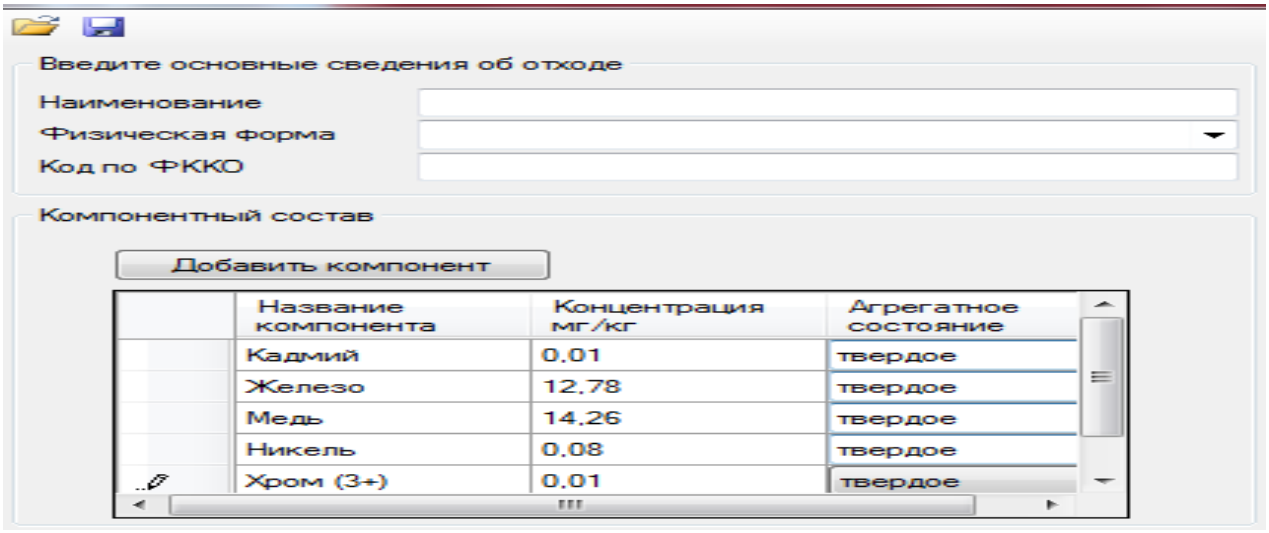


Рис. 2. Ввод исходных данных об отходе.

Сначала вводятся данные для идентификации отхода (название, код по Федеральному классификационному каталогу отходов), физическая форма отхода и компонентный состав (рис. 2). Затем осуществляется переход к форме классификации, содержащей две вкладки (рис. 3), соответствующие опасности отхода для окружающей среды и человека, и ввод первичных показателей

опасности компонентов отхода.

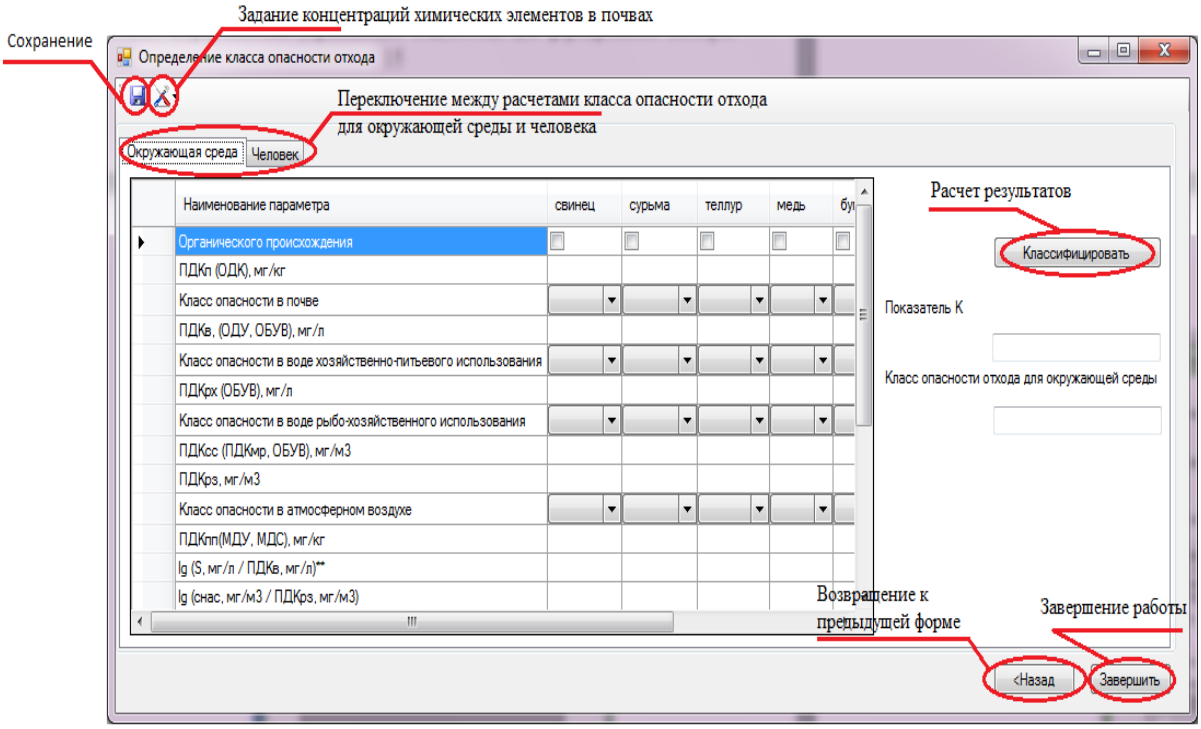


Рис. 3. Ввод первичных показателей опасности отхода для человека и окружающей среды.

В соответствующие ячейки вводятся имеющиеся данные об опасных свойствах компонентов отхода (значения ПДК и классы опасности в воздухе, воде, почве, продуктах питания, сведения о растворимости, средних смертельных дозах для животных и водной среды, мутагенности и канцерогенности), после чего осуществляется расчет [10]. Результаты классификации представляются в виде отчета в *Excel* (рисунок 4).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
1	**Результаты классификации**													
2	**Наименование параметра**	**Хлорид-ион**	**Балл**	**Сульфат-ион**	**Балл**	**Сульфид-ион**	**Балл**	**Нитрат-ион**	**Балл**	**Нефтепродукты**	**Балл**	**Дибутилфталат**	**Балл**	**Ацетофенон**
3	ПДКп (ОДК) химических веществ, мг/кг (неорганические)	350	3					130	3					
4	ПДКп (ОДК) химических веществ, мг/кг (органические)									1000	4			
5	ПДКв (ОДУ), мг/л			500	4	0,003	1	45	4	0,1	2	0,2	3	0,1
6	ПДКр.з , мг/м3											3	3	5
7	ПДКсс (мр) (ОБУВ), мг/м3			0,1	2									0,003
8	Класс опасности в воде	4	4	2	2	4	4	3	3	3	3	3	3	3
9	Класс опасности в рабочей зоне									3	3	2	2	3
10	Класс опасности в атмосферном воздухе			3	3									1
11	Класс опасности в почве									3	3			
12	DL50, мг/кг (перорально)											5280	4	1350
13	CL50, мг/м3											25	1	
14	Канцерогенность													
15	Lg (S, мг/л/ПДКв)			3,19	2					5,52	1			
16	Lg (снас, мг/м3/ПДКр.з)													
17	ПДКвр, мг/л													
18	DL50кожн , мг/кг													
19	CL50водн , мг/л/96 ч													
20	Lg(снас, мг/м3/ПДКсс /мр)													
21	КВИО													
22	Lg Kow (октанол/вода)													
23	Биоаккумуляция: поведение в пищевой цепочке													
24	Персистентность: трансформация в окружающей среде													
25	Мутагенность													
26	ПДКпп в продуктах питания													
27	Ji	1		1		1		1		2		2		2
28	Xi	2,67		2,33		2		2,75		2,57		2,57		2,25
29	Zi	0		0		0		0		0		0		0
30	Wi	100		39,81		15,85		125,89		76,86		76,86		31,62
31	Ki	11,23		595,59		0,32		0,9		637,61		154,39		31,34
32	**Класс опасности**													1

Рис. 4. Фрагмент отчета по расчету класса опасности пастообразных отходов для человека.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате расчетов определено, что жидкие отходы относятся ко второму классу опасности для человека и окружающей среды (высокоопасные), а пастообразные и заполимеризовавшиеся – к первому (чрезвычайно опасные). Отходы данных классов опасности представляют большую угрозу для окружающей среды и здоровья человека.

Полученные результаты классификации могут использоваться для оценки накопленного экологического ущерба в результате негативного воздействия отходов шламонакопителя «Черная дыра» на окружающую среду, паспортизации отходов и разработки мероприятий (технологий) по их обезвреживанию.

Корпорация «ГазЭнергоСтрой» предложила использовать для ликвидации содержимого шламонакопителя «Черная дыра» технологию термолизной деструкции с последующим плазменным дожигом образовавшихся остатков, включая все необходимые стадии газоочистки и водоочистки, а также программно-аппаратную автоматизированную систему экологического мониторинга [6].

Эта технология была разработана с участием ученых из РХТУ им. Д.И. Менделеева. Совместно со специалистами «Газпром ВНИИГаз» и ОАО «Всероссийский теплотехнический институт» была проделана большая научная работа по апробации технологии термолиза и проведены исследования на опытно-полупромышленной установке термолиза с использованием образцов смеси, привезенных из шламонакопителя «Черная дыра». Положительное заключение относительно использования этой технологии было дано Научно-техническим советом при Комиссии по экологии Общественной палаты Российской Федерации под руководством академика РАН Евгения Велихова [6]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере классификации отходов шламонакопителя «Черная дыра» был апробирован программный модуль «Классификация отходов», разработанный на кафедре компьютерно-интегрированных систем в химической технологии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». Данный модуль позволяет быстро провести классификацию опасного отхода. От пользователя не требуется специальных знаний, интерфейс модуля интуитивно понятен. Также можно исследовать изменение токсичности отхода при варьировании концентраций компонентов.

Результаты классификации могут использоваться в информационно-моделирующей системе мониторинга и прогнозирования состояния окружающей среды [9] и разрабатываемой в настоящее время базе данных по оценке экологического ущерба в результате негативного воздействия отходов на окружающую среду, которая может применяться для инвентаризации объектов накопленного экологического ущерба, укрупненной эколого-экономической оценки вреда, наносимого отходами окружающей среде, и

ранжирования объектов с целью определения приоритетных, требующих принятия первоочередных мер для минимизации вреда.

Список литературы:

1. Федеральная целевая программа «Ликвидация накопленного экологического ущерба» на 2014-2025 годы. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.mnr.gov.ru (дата обращения: 06.09.2017).
2. Приказ Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 4 декабря 2014 г. № 536 «Об утверждении Критериев отнесения отходов к I-V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду». [Электронный ресурс]. Доступ из справ.-правовой системы «Консультант Плюс» (дата обращения: 08.09.2017).
3. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 16.06.2003 № 144 (ред. от 31.03.2011) «О введении в действие СП 2.1.7.1386-03» (вместе с «СП 2.1.7.1386-03. 2.1.7. Почва, очистка населенных мест, отходы производства и потребления. Санитарные правила по определению класса опасности токсичных отходов производства и потребления. Санитарные правила», утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 16.06.2003). [Электронный ресурс]. Доступ из справ.-правовой системы «Консультант Плюс» (дата обращения: 08.09.2017).
4. Выполнение работ по ликвидации неорганизованной свалки промышленных отходов «Черная дыра» бывшего производства ОАО «Оргстекло» (накопленный экологический ущерб) // Природопользователь. РФ эколого-правовой менеджмент. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://ecostaff.ru/otkhody/5131-dokumentatsiya-otkrytogo-konkursa-na-vypolnenie-rabot-po-likvidatsii-neorganizovannoj-svalki-promyshlennykh-otkhodov-chernaya-dyra-byvshego-proizvodstva-oao-orgsteklo (дата обращения: 06.09.2017).
5. *Олискевич В.В., Севостьянов В.П., Никоноров П.Г., Руцкая Л.И.* // Модели, системы, сети в экономике, технике, природе и обществе. 2014. № 4. С. 220.
6. *Соловьянов А.А.* // Экологический вестник России. 2015. № 8. С. 37.
7. *Олискевич В.В., Севостьянов В.П., Талаловская Н.М., Никоноров П.Г., Руцкая Л.И.* // Модели, системы, сети в экономике, технике, природе и обществе. 2016. № 1. С. 400.
8. *Егоров А.Ф., Савицкая Т.В., Колесников В.А., Кузьмина Ю.А.* // Цветные металлы. 2015. № 4. С. 78.
9. *Савицкая Т.В., Егоров А.Ф.* Информационно-моделирующая система мониторинга и прогнозирования состояния окружающей среды. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013.
10. *Кузьмина Ю.А., Савицкая Т.В., Егоров А.Ф.* // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXVIII. № 1 (150). М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. С.11.

HAZARDOUS WASTE CLASSIFICATON FOR WASTES FROM TAILING POND "BLACK HOLE"

P. G. Mikhailova*, T. V. Savitskaya

Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia,
*e-mail: mpavla@yandex.ru

Received September 29, 2017

Abstract – The results of calculations of waste hazard class are presented referring to wastes hazardous for humans and environment which are accumulated in the tailing pond named "Black Hole" located in the vicinity of the city of Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod region, and formerly assigned to the "Orgsteklo" enterprize. The calculations were carried out by means of a training and research module "Classification of wastes" developed by the Department of computer-integrated systems in chemical technology of the Mendeleev University of Chemical Technology of Russia. A search was performed for 47 waste components with respect to about 350 primary hazard indicators collected in reference books, regulatory documents and databases. Possible options of using waste classification results are suggested.

Keywords: waste classification, tailing pond, "Black Hole", . training and research program module.

Технологии ликвидации источников химической опасности

УДК 579.695; 546.85; 502.55; 661.63 DOI: 10.25514/CHS.2017.2.10991

БЕЗОПАСНАЯ ЛИКВИДАЦИЯ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ НИТРАМИНОВОГО РЯДА

Г. Я. Павловец*, В. Ю. Мелешко, И. Д. Эпинатьев, А. В. Рощин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, *e-mail: g.pavlovets@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.09.2017 г.

В статье рассмотрены два способа ликвидации взрывчатых веществ нитраминового ряда: способ щелочного гидролиза в установках с частичной регенерацией щелочного агента, и способ сжигания в инсинераторах в псевдоожиженном слое с использованием принципа рекуперации тепловой энергии. Оба способа представляются экономически целесообразными и способны снизить общие затраты на утилизацию взрывчатых веществ.

Ключевые слова: взрывчатые вещества, ликвидация, экологическая безопасность, щелочной гидролиз, инсинератор, кипящий слой, реактор.

ВВЕДЕНИЕ

Отходы производства взрывчатых веществ (ВВ) и невостребованные взрывчатые вещества являются потенциальным источником угроз для безопасности персонала объектов хранения ВВ и населения, проживающего вблизи этих объектов. Образование больших количеств ВВ, которые не подлежат использованию по прямому назначению, может быть обусловлено также, например, развитием технологий вымывания разрывных зарядов из корпусов снарядов при утилизации. Их накопление требует дополнительных расходов на хранение, охрану и контроль состояния для снижения вероятности техногенных происшествий и террористических угроз.

Существующая практика утилизации, обусловленная необходимостью ликвидации отходов и излишков ВВ, предусматривает преимущественно их открытое сжигание. Такой подход противоречит концепции ресурсосбережения и представляется экологически небезопасным. Основными недостатками открытого сжигания являются взрывоопасность и загрязнение окружающей среды продуктами неполного сгорания, которые попадают в воздух, воду и почву [1-3].

Целью настоящей статьи является рассмотрение экологически безопасных способов уничтожения ВВ на основе нитраминов и разработка предложений по усовершенствованию известных способов утилизации для повышения их эффективности.

УНИЧТОЖЕНИЕ НИТРАМИНОВ С ПОМОЩЬЮ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА

Наиболее совершенным и общепризнанным способом уничтожения ВВ нитраминового ряда (преимущественно гексогена и октогена), обеспечивающим экологическую безопасность, является щелочной гидролиз [4-6]. В результате большого объема исследований было установлено, что октоген полностью разрушается в водной щелочной (*NaOH, Na_2CO_3*) среде при температуре ~150°С в течение 300 с.

Щелочной гидролиз ВВ проводят в достаточно разбавленных растворах щелочи (NaOH, KOH) с концентрацией 4-18% масс. (1,0 - 4,5 М), что влечет за собой необходимость дальнейшей утилизации больших объемов отработанной воды. Для сокращения количества воды и поддержания постоянной концентрацию щелочи в реактор гидролиза ВВ было предложено вводить гранулы феррита натрия [7].

Принципиальная схема предлагаемой установки уничтожения суспензии ВВ нитраминового ряда с замкнутыми контурами по иону натрия и воде и постоянной концентрацией щелочи в реакторе гидролиза включает (рис. 1) расходную емкость **1** с суспензией ВВ в воде, соединенную через питательный насос **2** с одним из входов Т-образного смесителя **3**. Через другой вход смесителя **3** в реактор поступает горячая щелочная суспензия феррита натрия, с помощью которой производится предварительный подогрев получаемой многокомпонентной суспензии и обеспечение заданной концентрации щелочи. Из смесителя многокомпонентная суспензия поступает в реактор гидролиза **6**, в котором за счет выделяющейся теплоты реакции гидролиза ВВ происходит нагрев суспензии до заданной температуры процесса ~150°С и образование газообразных и растворенных в воде продуктов гидролиза.

Газообразные продукты реакции через обратный холодильник для сохранения воды в растворе отводятся в газоочистное устройство **7**. Суспензия ферритных гранул в водном растворе продуктов гидролиза из реактора **6** направляется для сгущения в мембранный термопервапоратор **8** и затем для окончательной сушки перед регенерацией феррита натрия - в барабанную сушилку **10**. Высушенные солевые продукты гидролиза вместе с ферритом непрерывно загружаются в реактор прокалки со взвешенным (псевдоожиженным, кипящим) слоем **11**, в котором для прокалки используются продукты сгорания с температурой 850-950°С. Выходящие из реактора прокалки газы используются для обогрева барабанной сушилки **10**. Отработавшие газы через конденсатор **13** для удаления водяного пара направляются газоочистное устройство **7** для окончательного дожигания. Конденсатор **13** соединен с накопителем воды **9**, в который также поступает водяной конденсат из мембранного термопервапоратора **8**. Гранулы феррита насыщаются оксидом натрия и под действием силы тяжести опускаются в нижнюю часть реактора, где отдают часть своего тепла продуваемому через них воздуху, используемому для работы камеры сгорания, и в частично охлажденном виде ссыпаются в

транспортер **12** для подачи в реактор прокалки **11** феррита натрия **4** с получением подогретого щелочного раствора. Таким образом, замыкается цикл циркуляции иона натрия. Практически вся вода, за исключением небольшого количества, образующегося при дожигании газообразных продуктов гидролиза и несгоревших продуктов разложения солей органических кислот, поступает в накопитель воды, откуда направляется в реактор прокалки феррита натрия, замыкая цикл циркуляции воды.

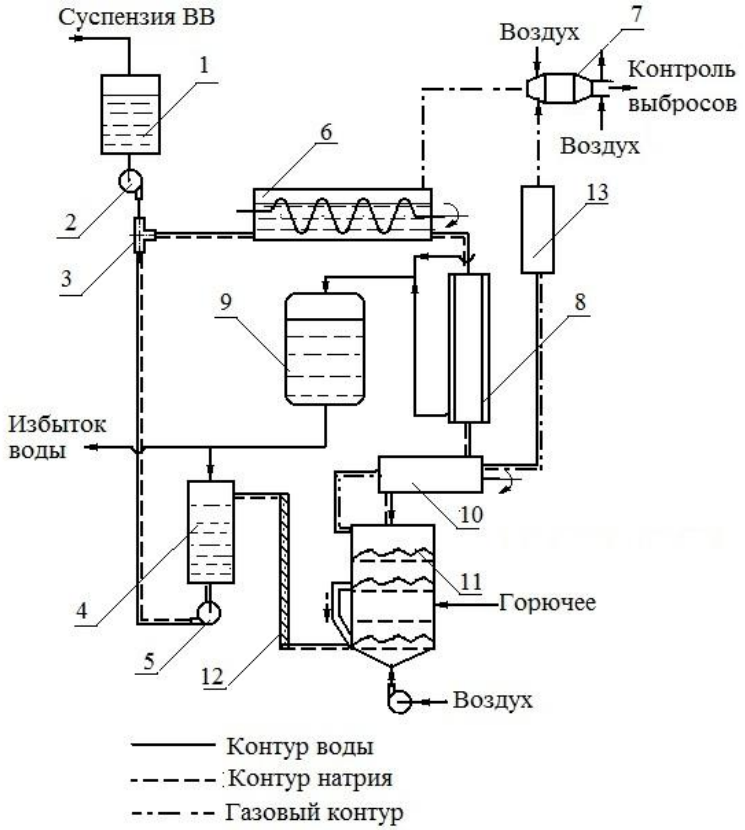


Рис. 1. Принципиальная схема установки уничтожения ВВ щелочным гидролизом: 1 - расходная емкость с суспензией ВВ в воде; 2 - питательный насос; 3 - Т-образный смеситель; 4 - экстрактор феррита натрия; 5 – насос; 6 – реактор гидролиза; 7 - катализатор-стабилизатор; 8 - мембранный термопервапоратор; 9 - накопитель воды; 10 - барабанная сушилка; 11 - реактор прокалки; 12 - транспортер; 13 – конденсатор.

В замкнутом цикле циркуляции из суспендированного выщелачиваемого феррита натрия $Na_2O{\cdot}Fe_2O_3$ при реакции с водой получают гидроксид натрия по уравнению $Na_2O{\cdot}Fe_2O_3 + H_2O \rightarrow 2NaOH + Fe_2O_3$. В ходе щелочного гидролиза ВВ образуются натриевые соли органических и неорганических кислот, которые при нагревании разлагаются продуктами сгорания с образованием карбоната

натрия Na_2CO_3. При прокалке Na_2CO_3 совместно с Fe_2O_3 образуется $Na_2O{\cdot}Fe_2O_3$ по уравнению

$$Na_2CO_3 + Fe_2O_3 \rightarrow Na_2O{\cdot}Fe_2O_3 + CO_2,$$

который может быть использован повторно, что обеспечивает высокую экономичность процесса.

Реализация предложенного способа в мобильной установке уничтожения ВВ позволит осуществлять ликвидацию ВВ с производительностью до 1000 кг ВВ в сутки, практически безотходным и экологически чистым способом при минимальном использовании местных ресурсов и с соблюдением всех норм безопасности при проведении работ.

УНИЧТОЖЕНИЕ НИТРАМИНОВ МЕТОДОМ ИНСИНЕРАЦИИ В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ

Другим вариантом уничтожения ВВ нитраминового ряда является их сжигание в специальных устройствах – инсинераторах. Наиболее совершенным типом инсинераторов, используемых для уничтожения отходов ВВ, содержащих нитрамины, являются камеры сжигания с псевдоожиженными слоями [8]. Содержание ВВ в суспензии в целях обеспечения безопасности процесса должно быть ограничено до 10%.

Псевдоожиженный слой состоит из частиц обычного песка (например, по ГОСТ 8736-93) с определенным размером частиц, например, 2-3 мм. Реактор с псевдоожиженным слоем может быть реализован в любых размерах. Для инсинерации отходов ВВ могут быть пригодны достаточно малые установки с диаметром реактора, например, 0,5 м.

Сжигание гексогена с воздухом до конечных продуктов может быть записано в виде реакции:

$$C_3H_6N_6O_6 + 1{,}5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O + 3N_2 + 507 \text{ ккал/моль}.$$

Упоминания в литературе инсинерации отходов ВВ в кипящем слое были обнаружены в патенте США 1975 г., в котором описан процесс инсинерации отходов азотосодержащих материалов по схеме, которая минимизирует выброс оксидов азота [9].

Отходы таких материалов, например, тринитротолуол, гексоген и другие, сжигают сначала вместе с вспомогательным газовым горючим при менее чем стехиометрическом количестве первичного воздуха в присутствии катализатора в псевдоожиженном слое. Вторичный воздух затем добавляют к полученным газообразным продуктам и образовавшаяся газовая смесь догорает, давая конечные продукты сгорания с минимальным количеством NO_X, монооксида углерода и углеводородов. Предпочтительными катализаторами являются никель и его соединения [10].

По-видимому, подача гексогена или других ВВ в реактор в виде разбавленной водной суспензии не является оптимальным технологическим решением, хотя и удовлетворяет требованиям безопасности. Для повышения

автономности установки часть воды суспензии целесообразно заменить твердым горючим материалом, компенсирующим при сгорании внешние энергетические затраты. Смесь этого твердого горючего материала с ВВ в виде пасты можно подавать в реактор, причем содержание ВВ должно быть ограничено проверенными безопасными концентрациями. Твердый горючий материал не должен давать зольных остатков для упрощения эксплуатации установки. В этом случае можно будет получить положительный эффект от утилизации ВВ, например, в виде пара или горячей воды.

Был проведен оценочный расчет параметров установки применительно к инсинерации 15 кг/ч (4,17 г/с) гексогена с учетом известного опыта конструирования камер сжигания (реакторов) с кипящим слоем.

В качестве дополнительного твердого горючего могут быть предложены измельченные частицы (размером менее 1 мм) различных отходов полимерных материалов со сравнительно низкими температурами воспламенения, теплоты сгорания некоторых из них приведены в табл. 1.

Если взять в качестве дополнительного горючего полиуретан, то в первом приближении соотношение компонентов энергетической пасты может быть принято в виде: гексоген : полиуретан : вода = 1 : 2 : 7 масс. частей.

Полиуретановые и полиизоциануратные пены после воспламенения быстро горят и интенсивно выделяют тепло и газы, которые являются слезоточивыми, горючими и/или токсичными. Продукты термического разложения полиуретановой пены состоят в основном из монооксида углерода, бензола, толуола, оксидов азота, цианида водорода, ацетальдегида, ацетона, пропилена, диоксида углерода, алкенов и водяного пара [11].

Таблица 1. Теплота сгорания различных материалов [10]

Характеристика	Материал					
	Полиэтилен	Полиамид	ПММА	Полиуретан	ПВХ	Бумага
Теплота сгорания, МДж/кг	46,5	32,0	26,0	25,0	20,0	18,0

ПММА – полиметилметакрилат; ПВХ – поливинилхлорид.

Уравнение теплового баланса реактора в стационарном режиме можно записать следующим образом:

$$m_1H_1 + m_2H_2 - m_3H_3 + m_4C_{pa}T_0 + m_0C_{pf}T^* = (m_0 + m_1 + m_2 + m_3 + m_4)\cdot C_{pf}T_f\,,$$

где m_1 и H_1 - массовый расход и теплота сгорания гексогена;
m_2 и H_2 - массовый расход и теплота сгорания полиуретана;
m_3 и H_3 - массовый расход и теплота испарения воды из пасты;
m_4, C_{pa}, T_0 - соответственно, массовый расход, удельная теплоемкость и температура поступающего в реактор воздуха, в случае подачи нагретого воздуха.

m_0, C_{pf}, T^* - соответственно, массовый расход зернистого материала слоя по линии рециркуляции, удельная теплоемкость зернистого материала и температура возвращаемого в реактор зернистого материала после охлаждения и очистки;

T_f - температура зернистого материала.

Расход воздуха для оценочных расчетов был принят $m_4 = L_0(m_1 + m_2)$, где $L_0 = 12$ - стехиометрический коэффициент для топливной смеси с гексогеном. Для чисто углеводородных жидких горючих обычно принимают $L_0 = 14{,}7 \div 15$ [12].

Правая часть этого выражения представляет энергонапряженность реактора (МДж/с), на основании которой определяются основные размеры реактора. В настоящее время известно достаточно большое число работающих камер сгорания с кипящим слоем, которые можно использовать в качестве основы для моделирования подобия. Было замечено, что удельная объемная энергоемкость реакторов различной мощности $E_{уд}$ является практически постоянной величиной и может быть использована при проектировании новых реакторов на заданную энергонапряженность (тепловую мощность)

$$E_{уд} = \frac{\sum_1^4 m_i H_i}{V} t_{пр}, \text{ МДж/м}^3,$$

где V - объем реактора с кипящим слоем;

$t_{пр}$ - время пребывания веществ в реакторе.

Оценка значений величины $E_{уд}$ для различных реакторов с кипящим слоем из известных литературных источников показывает, что в первом приближении можно принять $E_{уд}$ = 0,565 МДж/м^3, как оптимизированное значение для промышленной установки.

Для рассматриваемого случая с расходом гексогена m_1 = 4,17 г/с, расходом воздуха на сжигание $m_4 = 12(m_1 + m_2) = 36m_1$, расходом воды $m_3 = 7m_1$ и теплотой испарения 44,041кДж/моль, энергонапряженность от сжигания пасты гексогена с полиуретаном составит $E_{уд}$ = 0,179МДж/с, что позволяет при $t_{пр}$ = 1 с определить объем реактора:

$$V = 0{,}179/0{,}565 = 0{,}317 \text{ м}^3.$$

В первом приближении можно принять $T^* = T_f$, т.е. массовый поток рециркуляции возвращается в слой зернистого материала с той же температурой, что была на выходе из слоя. Как правило, поток рециркуляции используется для регулирования температуры в слое путем отвода тепла внешним охлаждением или полезным использованием в качестве нагревающей среды. Если далее принять диаметр реактора D = 0,35 м, то высота реактора будет H = 3,29 м. По рекомендациям [13] должно быть выдержано условие $H \le 10D$. Поскольку расход воздуха задан $m_4 = 36$ $m_1 = 36 \cdot 0{,}00417 = 0{,}150$ кг/с или 0,124 м^3/с, тогда

площадь поперечного сечения реактора составит F = 0,0962 м^2, а приведенная скорость находится как U = 1,29 м/с.

Высота слоя зернистого материала в статическом состоянии H_b по рекомендациям [9] выбирается из условия $H_b/D < 1$, конкретно 0,3 м; в этом случае объем слоя будет 0,0289 м^3, а масса слоя при порозности ε_0 = 0,35 и плотности материала 2500 кг/м^3 составит 46,9 кг.

В рабочем состоянии при ε_f = 0,8 высота слоя составит

$$H_{bf} = H_b(1-\varepsilon_0)/(1-\varepsilon_f) = 0{,}953 \text{ м}.$$

Расход продуктов сгорания без расхода циркуляции равен

$$M_f = \sum_1^4 m_i = 191{,}82 \text{г/с}.$$

Плотность тока циркуляции зернистого материала по рекомендациям [9] принимается $G_{s,net}$ = 0,5÷20 кг/м^{2}с. В первом приближении, выбирается $G_{s,net}$ = 1 кг/м^{2}с и при площади поперечного сечения реактора 0,0962 м^2 массовый расход зернистого материала по линии рециркуляции составит $m_0 = G_{s,net}F$ = 0,0962 кг/с.

Нагрев истекающей среды в первом приближении (при условном значении средней удельной теплоемкости компонентов C_{pf} = 1,2 кДж/кг °С) и $T^* = T_f$, т.е. тепло от сгорания гексогена и полиуретана не расходуется на нагрев циркулирующего зернистого материала, при этом температура T_f составит:

$$T_f = \frac{E_f}{C_{pf} M_f} = \frac{178{,}91}{1{,}2 \cdot 0{,}192} = 777 \text{ °C}.$$

Эта величина нагрева соизмерима с приведенными величинами температуры в патенте [5]. В этом приближенном расчете не учитывались тепловые потери за счет нагрева стенок реактора, которые могут быть значительными при недостаточной теплоизоляции.

Отбор тепла от циркулирующего зернистого материала может быть использован для получения дополнительной тепловой энергии за счет теплосъема с зернистого материала в теплообменнике. Принципиальная схема установки сжигания представлена на рис. 2.

Проведенный оценочный расчет показывает возможность реализации такого процесса инсинерации гексогена в автономной установке без использования дополнительного подогрева и с соблюдением требований по взрывобезопасности. Небольшой расход горючего позволяет использовать одноточечную подачу горючего в кипящий слой. Разрабатываемые устройства подачи должны обеспечить распределение пасты горючего материала по слою без перегрева ее в линиях подачи [14].

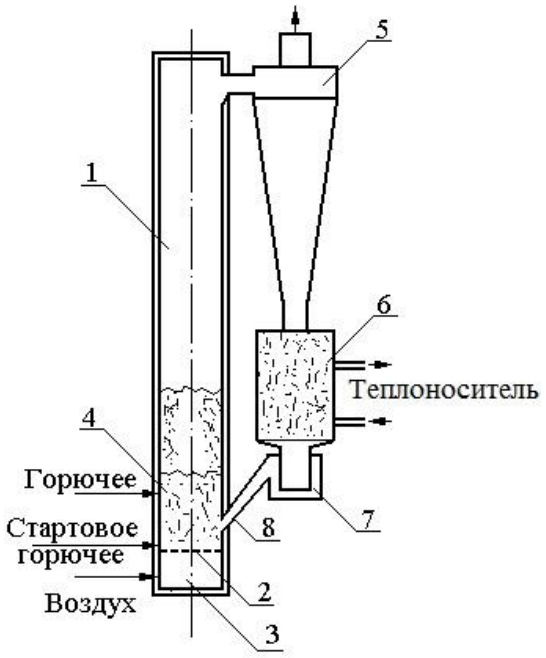


Рис. 2. Принципиальная схема установки сжигания ВВ: 1 - реактор; 2 - распределительная решетка; 3 - коллектор воздуха; 4 - слой зернистого материала (кипящий слой); 5 - циклонный сепаратор зернистого материала; 6 - теплообменник; 7- затвор линии циркуляции; 8- ввод охлажденного зернистого материала в кипящий слой.

Таким образом, предлагаемая установка сжигания (рис. 2) имеет реактор с кипящим слоем с внутренним диаметром 0,35 м и высотой 3,3м, а также дегазатор диаметром 0,4 м. Работа утилизатора обеспечивается расходом дополнительного горючего с теплотой сгорания 25 МДж/кг около 30 кг/ч и воздухом низкого давления от 446 $м^3$/ч.

В конструкции реактора может быть сохранено распределение воздуха на первичный для получения восстановительной атмосферы в слое и вторичный для дожигания продуктов неполного сгорания, а также применены катализаторы восстановления оксидов азота. Для повышения экологических характеристик никелевый катализатор целесообразно заменить на железный, а также применять горючее и добавки к нему, выделяющие при разложении аммиак, например, отходы мочевино-формальдегидных смол.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, щелочной гидролиз обеспечивает экологическую безопасность при уничтожении ВВ нитраминового ряда, полностью разрушая, например, октоген в водной щелочной среде при температуре около 150^oC и концентрации щелочи от 1 до 4,5М в течение 5 минут. Наиболее эффективно уничтожение суспензии ВВ нитраминового ряда реализуется с использованием

гранул феррита натрия на установке с замкнутыми контурами по иону натрия и воде с производительностью до 1000 кг ВВ в сутки практически безотходно.

Показаны возможности уничтожения ВВ нитраминового ряда в инсинераторах, состоящих из камеры сжигания с псевдоожиженным слоем частиц песка определенного размера. Установка сжигания позволяет осуществлять отбор тепла от циркулирующего зернистого материала в теплообменнике. Процесс инсинерации ВВ нитраминового ряда в автономной установке является взрывобезопасным, а требования по экологичности состава продуктов разложения ВВ обеспечивается за счет использования железосодержащего катализатора и горючих, выделяющих аммиак.

Оба рассмотренных способа являются перспективными и позволяют исключить открытое сжигание отходов и излишков ВВ нитраминового ряда. Их использование в промышленном масштабе позволит повысить экологическую и взрывобезопасность производств специальной технической химии. При этом уничтожение ВВ в псевдоожиженном слое представляется предпочтительным, так как характеризуется более простым и компактным технологическим оформлением и возможностью утилизации значительной части тепловой энергии, выделяющейся при сжигании ВВ.

Список литературы:

1. *Мелешко В.Ю., Краснобаев Ю.А.* Утилизация энергонасыщенных материалов. Учебник. М.: ВА РВСН им. Петра Великого, 2015.
2. *Баскаков В.В., Мелешко В.Ю., Мошкин А.С.* Управление качеством ВВСТ на стадиях жизненного цикла: Учебник. Ч. II.-М.: МО РФ, 2011.
3. *Забелин Л.В., Мелешко В.Ю., Гафиятуллин Р.В., Поник А.Н.* Основы промышленной технологии утилизации крупногабаритных твердотопливных зарядов. Научное издание. М.: Недра-Бизнесцентр, 2004.
4. Patent 3848548 US, 1974.
5. Patent 5516971 US, 1996.
6. *Bishop R.L. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1999. V. 38. No. 6. P. 2254.
7. Патент 2227267 РФ, 2004.
8. Database Assessment of Pollution Control in the Military Explosives and Propellants Production Industry. Frederick, MD: U.S. Army Medical Research and Development Command, Fort Detrick. (authored by Pal B.C. and Ryon M.G.). In: Toxicological Profile for RDX // U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1995.
9. Patent 3916805 US, 1975.
10. *Hilado C.J.* Flammability Handbook of Plastics. 5th Edn. Basel: Technomic. 1998.
11. Safety Hazard Information Bulletin on Fire Hazard of Polyurethane and Other Organic Foam Insulation Aboard Ships and in Construction // OSHA Hazard Information Bulletins. 1989.
12. *Стечкин Б.С., Казанджан П.К., Алексеев Л.П. и др*. Теория реактивных двигателей. М.: Оборонгиз, 1958.
13. *Johnsson F.* // The 12-th International Conference on Fluidization - New Horizons in Fluidization Engineering. Chalmers University of Technology: ECI Digital Archives, 2007. Article 131.

14. Патент 2446355 РФ, 2012.

SAFE LIQUIDATION OF NITRAMINE EXPLOSIVE SUBSTANCES

G. Ya. Pavlovets*, V. Yu. Meleshko, I. D. Epinat'ev, and A. V. Roshchin

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,
*e-mail: g.pavlovets@yandex.ru

Received September 28, 2017

Abstract – The article presents two approaches for liquidation of explosives of nitramine series: one method is based on alkaline hydrolysis in installations with partial regeneration of alkaline reagent, the other approach is relied on incineration in incinerators in a fluidized bed using heat energy recovery concept. Both methods are assumed to be economically feasible and are expected to reduce general expenses for utilizing explosives of the series under consideration.

Keywords: explosives, liquidation, environmental safety, alkaline hydrolysis, incinerator, fluidized bed, reactor.

Источники химической опасности. Опасные химические вещества

УДК 614.849 DOI: 10.25514/CHS.2017.2.10992

ТОКСИЧЕСКАЯ И ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ СОВРЕМЕННЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЮЩИХСЯ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Л. В. Илларионова, Е. Б. Аносова*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва, *e-mail: evgenia.anosowa@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.09.2017 г.

Полимерные материалы получили широкое распространение в современной строительной отрасли благодаря своей дешевизне и разнообразию. В связи с их популярностью в настоящее время актуальность приобрели вопросы их токсической и пожарной опасности. В работе исследован образец напольных синтетических строительных материалов. Результаты определения показателей пожарной опасности материалов (горючесть, воспламеняемость, коэффициент дымообразования) показали его соответствие действующему сертификату. Исследованы свойства газообразных продуктов горения материала методом термического анализа и ИК-Фурье спектроскопии. Результаты анализа хлорид-ионов по методу Мора в продуктах термолиза свидетельствуют о токсичности исследованного материала.

Ключевые слова: продукты термолиза, горючесть, пожарная безопасность, ИК-спектр, термический анализ, токсичность, ПВХ.

ВВЕДЕНИЕ

Токсическую и пожарную опасность современных синтетических материалов важно учитывать при обеспечении пожарной безопасности, особенно в жилых помещениях. Пожары представляют значительную угрозу для жизни и здоровья людей, а также наносят существенный материальный ущерб.

Согласно статистическим данным МЧС России по Москве, основным местом возникновения пожаров в многоквартирных зданиях являются жилые комнаты. За 2016 год в квартирах жилых домов зарегистрировано 1258 пожаров (2015 г. – 1197, т.е. наблюдался рост на 5% или на 61 случай) [1].

Основной причиной гибели людей на пожарах (44,4%) в г. Москве в 2016 г. явилось отравление токсичными продуктами горения (68 человек) (рисунок 1). Обычно почти половина пострадавших от токсичных продуктов термолиза и пиролиза гибнет на месте пожара, оставшиеся в живых, получают тяжелые отравления.

Источниками токсичных веществ, вызывающих отравления, могут являться покрытия стен и потолков, а также напольных покрытий.

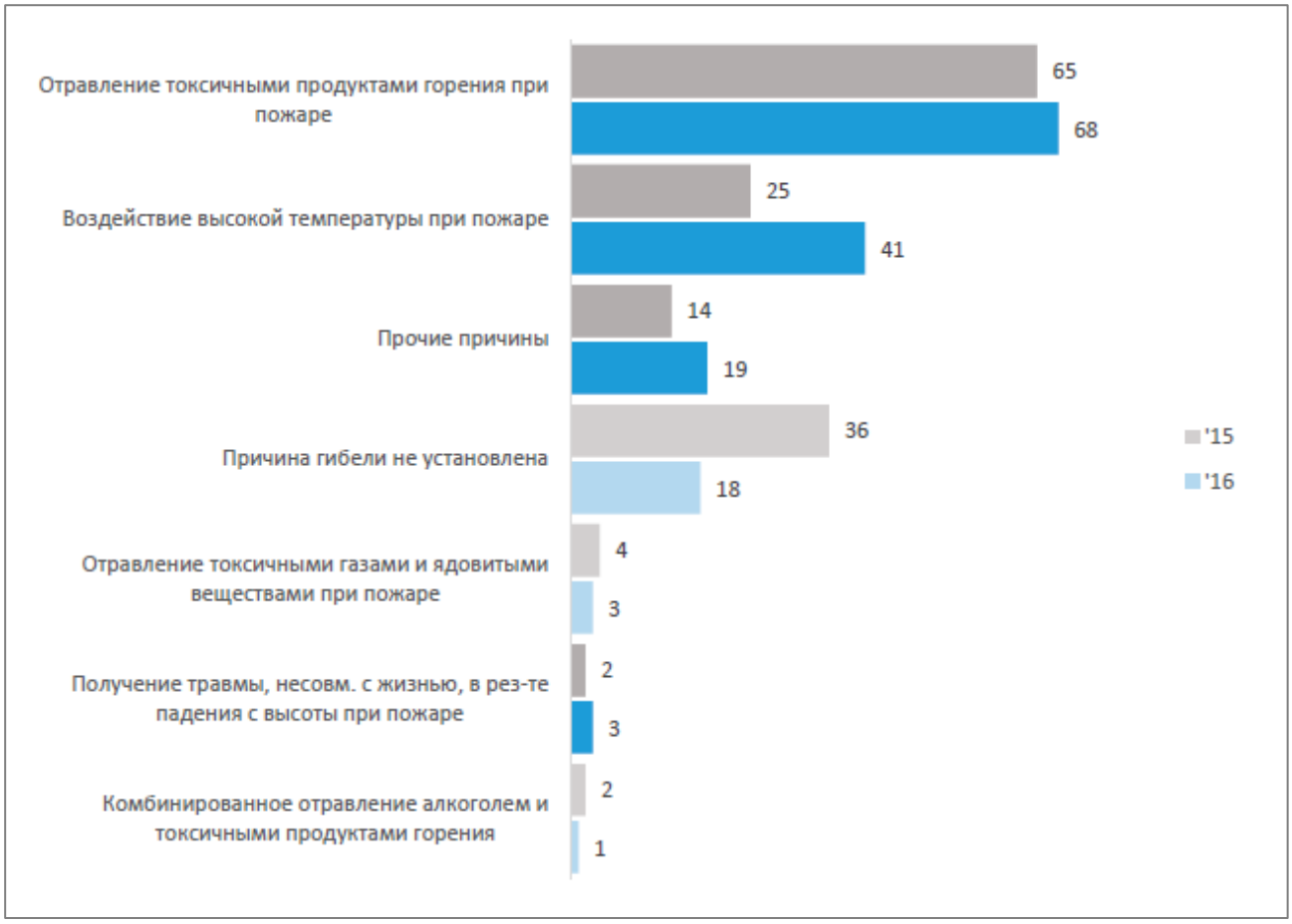


Рис. 1. Распределение по причине гибели погибших на пожарах в г. Москве в 2015-2016 гг. по данным МЧС [1].

Напольные покрытия находятся на последнем месте среди очагов возникновения пожара в помещениях, и к горючести напольных покрытий предъявляются менее жесткие требования, чем к отделочным и облицовочным материалам, так как при пожаре пол находится в зоне воздействия более низкой температуры, по сравнению со стенами и потолком [2]. Тем не менее, изучение пожароопасных и токсических свойств этих материалов имеет важное значение с точки зрения определения их безопасности и влияния на здоровье людей.

Целью настоящей работы являлось уточнение данных, описанных в сертификате пожарной опасности образца напольных покрытий, а также исследование этого материала и газообразных продуктов его разложения другими физико-химическими методами с целью выявления потенциальной токсичности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта настоящего исследования был выбран образец линолеума ПВХ фирмы «Новобалт–Евролин» на теплозвукоизолирующей основе, марка «Деловой партнер», тип ПРП. Согласно сертификату, предоставленному на этот материал, он может применяться в жилых помещениях.

Были проведены испытания образца на горючесть в соответствии с ГОСТ 30244-94 «Материалы строительные. Методы испытаний на горючесть» [3], воспламеняемость ГОСТ 30244-96 «Материалы строительные. Метод испытания на воспламеняемость» [4], определен коэффициент дымообразования по ГОСТ 12.1.044-89 «Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения» [5].

ИК-спектры поглощения образца линолеума при различных температурах, соответствующих различным стадиям термического воздействия, получали на Фурье–ИК спектрометре фирмы Bruker Optics Tensor 27.

Исследования с применением ИК-спектроскопии и дифференциальной калориметрии ТГ-ДСК выполняли методом синхронного термического анализа TG–DSC на приборе фирмы NETZSCH для синхронного анализа ТГ/ДСК NETZSCH STA 449 F3 Jupiter при нагревании с постоянной скоростью 20 К/мин в атмосфере воздуха (в качестве держателей использовались керамические тигли с крышкой, вещество сравнения – оксид алюминия) [6].

Определение хлорид-ионов по методу Мора в водном растворе паров, выделившихся при термолизе образца, проводили по методике, описанной в [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Испытания на определение группы горючести и группы воспламеняемости образца показали, что исследуемый образец линолеума относится к группе горючести Г3 (нормальногорючие) и группе воспламеняемости В3 (легковоспламеняемые), что соответствует требованиям пожарной безопасности, приведенным в сертификате на данный продукт.

По результатам испытаний на определение коэффициента дымообразования, можно сделать вывод о том, что образец в режиме горения относится к группе Д2 (материал с умеренной дымообразующей способностью), а в режиме тления – к группе Д3 (материал с высокой дымообразующей способностью).

Таким образом, полученные нами результаты исследований по определению показателей пожарной опасности соответствуют данным, представленным в сертификате пожарной безопасности.

Для более полного изучения характера термического воздействия был проведен ряд физико-химических анализов образцов линолеума с использованием современных методов исследования физико-химических свойств материалов.

Были получены ИК-спектры поглощения образца линолеума на основе ПВХ при различных температурах, соответствующих различным стадиям термического воздействия, моделирующих условия пожара. Функциональные группы, входящие в состав газообразных продуктов сгорания, определяли по полосам поглощения характеристических групп.

ИК-спектр исходного образца линолеума представлен на рис. 2, результаты расшифровки - в таблице 1. В исходном спектре образца были выявлены полизамещенные соединения с функциональными группами C-Cl,

фенолы, первичные и вторичные спирты, ароматические соединения. Можно также предположить возможное выделение хлористого водорода в области 2900 см$^{-1}$.

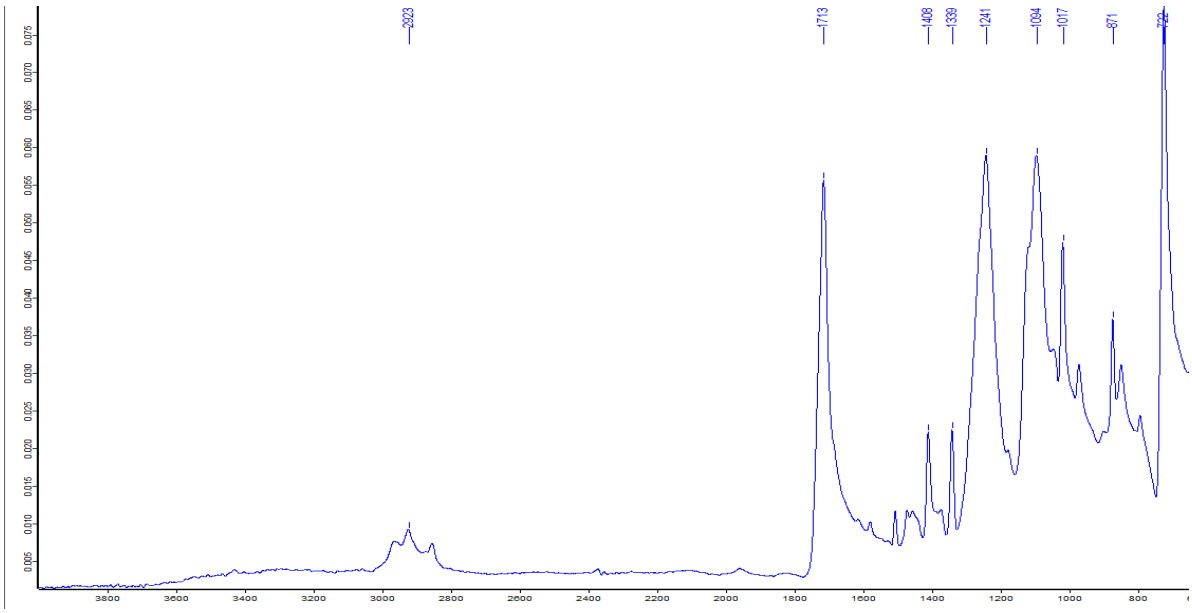


Рис. 2. ИК-спектр исходного образца линолеума на основе ПВХ.

Таблица 1. Расшифровка ИК-спектра исходного образца линолеума [8, 9]

Частота, см$^{-1}$	Функциональные группы, вещества
2970	CH-группы
2930-2816	CH2-группы
2917	Хлористый водород
1713	Ароматические альдегиды; алифатические кетоны; предельные алифатические карбоновые кислоты
1408	Алкены HRC=CR'H (цис); R-O-H
1339	Азиды N_3; первичные спирты, вторичные спирты, третичные спирты, фенолы, ароматические амины
1241	Ароматические и винильные простые эфиры, сложные эфиры
1094	Вторичные спирты, алифатические простые эфиры, пиридины и хинолины, ClO_4^-
1017	Первичные спирты, пиридины и хинолины
871	Альдегиды, фураны
722	Алкены HRC=CR'H (цис); первичные амины, тиофены, C-Cl полизамещенные

При нагревании образца наблюдалось выделение газообразных продуктов термолиза, среди которых были выявлены следующие вещества: полизамещенные соединения с функциональными группами C-Cl, фенолы, первичные и вторичные спирты, ароматические соединения, амины.

На рисунке 3 показан ИК-спектр, полученный при нагревании образца при температуре 144°С.

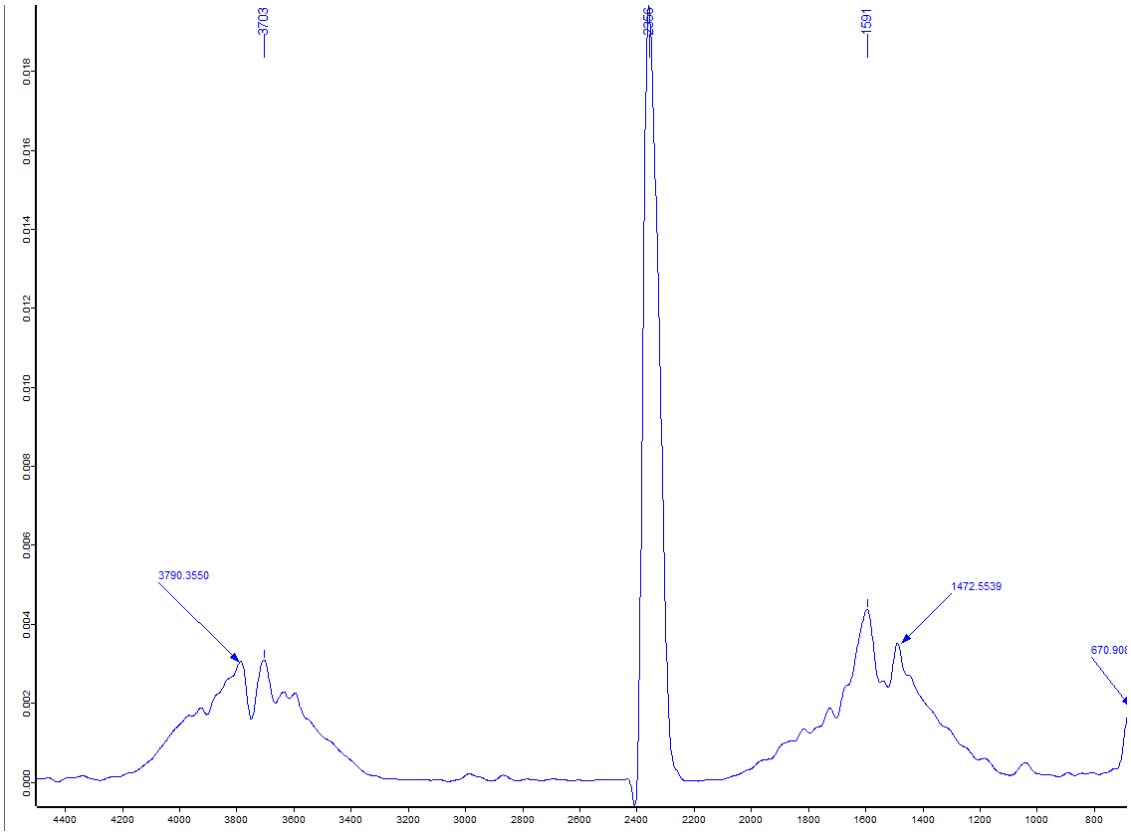


Рис 3. ИК-спектр образца линолеума при нагревании при 144°С.

При нагревании образца линолеума до температуры 144°С выделялись следующие вещества: хлористый водород, соединения, содержащие связь С-Cl, амины, CO_2 (таблица 2).

Таблица 2. Расшифровка ИК–спектра образца линолеума при 144°С

Частота, $см^{-1}$	Функциональная группа
3790	Колебания свободных групп О–Н
3703	Колебания свободных групп –ОН
2356	CO_2, амины
1591	Алкены
1472	Амины
670	Колебания С–Cl

При нагреве до температуры 259°С были обнаружены фенолы, сложные эфиры, CO_2.

При нагреве до температуры 377°С были выявлены: фенолы, многоатомные спирты, простые и сложные эфиры.

Таким образом, одним из источников токсичности продуктов термолиза рассмотренных образцов могут быть соединения хлора.

По полученным кривым ТГ-ДСК (рис. 4) можно сделать вывод о том, что у образца линолеума ПВХ интенсивная убыль массы начинается при 134,70°С и сопровождается эндотермическим эффектом величиной –236,3 кДж/кг, связанным, предположительно, с отщеплением хлористого водорода. Экзотермический эффект, начинающийся при 380°С связан, вероятно, с воспламенением образца.

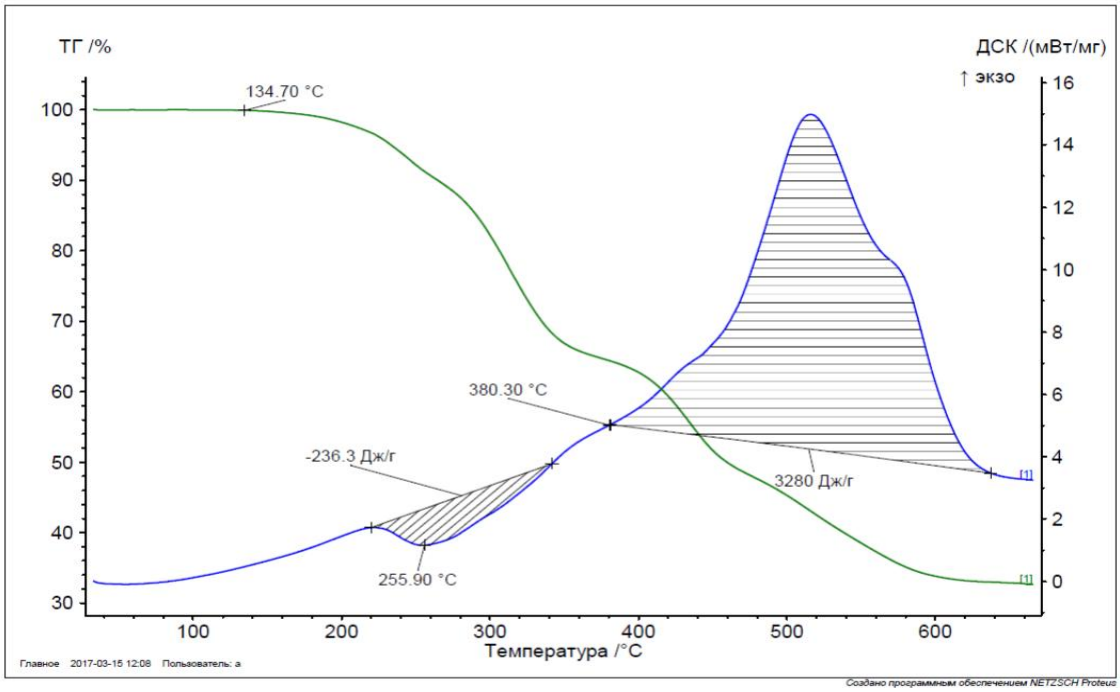


Рис 4. Совмещенные кривые ТГ и ДСК для образца линолеума на основе ПВХ массой m = 0,0081мг при нагреве до 700°С со скоростью 20 °/мин.

Определение хлорид-ионов по методу Мора в водном растворе паров, выделившихся при термолизе образцов линолеума при температуре начала термического разложения, показал превышение их предельно допустимой концентрации практически в 10 раз. Такая концентрация хлоридов в условиях пожара смертельна для человека. Предельно допустимая концентрация хлористого водорода (класс опасности 3) в воздухе рабочей зоны производственных помещений составляет 5 мг/м^3, он оказывает сильное раздражающее действие на органы дыхания, ликвидация аварий с его утечкой требует защиты органов дыхания [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные нами предварительные результаты показывают, что использование линолеума ПВХ в качестве материала для жилых помещений повышает вероятность токсического отравления газообразными продуктами термолиза на начальной стадии пожара, связанную с воздействием хлористого водорода и соединений хлора, что не отражено в предоставленных на данные образцы сертификатах пожарной и токсической опасности.

Список литературы:

1. Анализ обстановки с пожарами и их последствиями в городе Москве за 2016 год. http://moscow.mchs.ru/document/920349 (дата обращения 22.09.17).
2. *Чешко И.Д.* Экспертиза пожаров (объекты, методы, методики исследования). Под науч. ред. канд. юр. наук Н. А. Андреева. 2-е изд., стереотип. СПб.: СПбИПБ МВД России, 1997.
3. ГОСТ 30244-94 Материалы строительные. Методы испытаний на горючесть. Введ. 1996. 01.01. М.: Издательство стандартов, 1994.
4. ГОСТ 30402-96 Материалы строительные. Метод испытания на воспламеняемость. Введ. 1996. 07.01. М.: Издательство стандартов, 1996.
5. ГОСТ 12.1.044-89. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. Введ. 1991.01.01. М.: Изд–во стандартов, 1989.
6. https://www.netzsch–thermal–analysis.com/ru/produkty–reshenija/sinkhronnyi–termicheskii–analiz/sta–449–f3–jupiter–sovmeshchennyi–tg–dsk (дата обращения 22.09.17).
7. *Калюкова Е.Н.* Осадительное комплексообразующее титрование: Методические указания к лабораторной работе по аналитической химии. Ульяновск: Ул-ГТУ, 2003.
8. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. Пер. с англ. / Под ред. Ю. А. Пентина. М.: Изд-во Иностранной литературы, 1963.
9. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Перевод с английского под ред. А.А. Мальцева. М.: Мир, 1965.
10. *Щеглов П. П., Шароварник А. Ф.* Токсичные продукты термического разложения и горения полимерных материалов при пожаре. М.: Высшая инженерная пожарно-техническая школа МВД России, 1992.

TOXICITY AND FIRE HAZARD OF MODERN SYNTHETIC CONSTRUCTION MATERIALS

L. V. Illarionova and E. B. Anosova*

Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia,
*e-mail: evgenia.anosova@yandex.ru

Received September 28, 2017

Abstract – Polymeric materials have become widespread in the modern construction industry due to their cheapness and variety. Taking into account their current popularity, the issues of their toxic and fire danger are highly relevant. The study examines a sample of PVC-based flooring material. The results of the determination of the sample's fire hazard indicators (i.e. combustibility, flammability, smoke-developed index) showed its compliance with the current certificate data. The properties of the sample's gaseous combustion products are studied by thermal analysis and IR Fourier spectroscopy. The results of the determination of chloride ions by titration of the solutions of thermolysis products using the Mohr method indicate the toxicity of the material studied.

Keywords: thermolysis products, flammability, fire safety, IR-spectrum, thermal analysis, toxicity, PVC.

Утилизация и биодеградация отходов

УДК 502.65:504.5:542.8 DOI: 10.25514/CHS.2017.2.10993

ПЛАЗМЕННАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ: ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

А. В. Артемов**, А. В. Переславцев, С. А. Вощинин, В. М. Кулыгин

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва,
*e-mail: arsenyart@mail.ru

Поступила в редакцию 16.10.2017 г.

В статье приведены результаты технологического и экономического анализа процесса переработки нефтесодержащих отходов в высокотемпературном плазменном конвертере. Полученные результаты расчетов свидетельствуют о перспективности использования плазменной технологии для ликвидации нефтесодержащих отходов при приемлемом сроке окупаемости и рентабельности. Данный способ ликвидации отходов обеспечивает практически полное отсутствие загрязнения атмосферы токсичными продуктами типа фуранов и диоксинов. Кроме того, вместо опасного зольного остатка, получаемого при обычном сжигании, продуктом плазменной технологии является экологически безопасный базальтоподобный шлак неорганической природы, который может быть использован далее, так же, как получаемые в данном процессе электроэнергия и тепло.

Ключевые слова: переработка нефтяных отходов, плазмохимия, экономический анализ, получение электроэнергии, базальтоподобный шлак, срок окупаемости, внутренняя норма рентабельности, чистая приведенная стоимость, пирогаз.

ВВЕДЕНИЕ

Приоритетной проблемой химической безопасности является ликвидация нефтесодержащих отходов: тяжелых нефтяных остатков; грунтов, загрязненных нефтью и нефтепродуктами, нефтешламов и др., поскольку они являются одними из основных загрязнителей окружающей среды и фактором опасности для здоровья человека [1-3].

По оценкам экспертов, в Российской Федерации ежегодно теряется более 25 млн. тонн нефти и 12 млн. тонн нефтепродуктов, из которых собирается и перерабатывается менее 10% [4]. Как правило, накопление таких отходов самого разнообразного состава осуществляется на специально оборудованных для этого площадках или в бункерах, при этом их сортировка и классификация не производится. Помимо этого, большое количество неутилизируемых нефтесодержащих отходов хранятся на промышленных предприятиях. Таким образом, решение проблемы утилизации нефтесодержащих отходов в современных условиях имеет очень важное значение и ее актуальность не подлежит сомнению.

В настоящее время накоплен значительный опыт по утилизации различных нефтесодержащих отходов. Среди множества различных способов

ликвидации отходов такого рода, широко известны и часто применяются термические способы уничтожения отходов, самым простым из которых является сжигание. Сравнительная характеристика термических способов переработки отходов приведена в таблице 1.

Таблица 1. Сравнительная оценка технологий термической переработки отходов

Критерии оценки	Технология термической переработки							
	1*	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*
1. Общие критерии	**265**	**235**	**150**	**-125**	**-90**	**35**	**80**	**250**
2. Производство энергии и материалов:	**115** 20	**75** 20	**75** 20	**35** 20	**20** 20	**105** 20	**85** 20	**105** 20
-производство тепловой энергии,	10	10	10	10	10	10	10	10
-соответствие нормативным требованиям,	15	15	15	15	0	15	15	15
-производство электрической энергии,	30	30	30	-30	-30	30	30	20
-разность между производимой и потребляемой энергией,	20	0	0	0	0	10	10	20
-дополнительное производство энергоносителей в производственном цикле,	20	0	0	20	20	20	0	20
-получение продукции								
3. Экологические критерии:	**185**	**20**	**45**	**140**	**128**	**105**	**115**	**130**
-наличие раздельных систем сбора и удаления шлака и золы,	15	-15	-15	15	15	15	15	15
-возможность утилизации шлака,	15	15	15	15	15	15	15	15
-возможность обезвреживания золы,	20	-20	-20	20	20	20	20	20
-удельный объем дымовых газов,	25	0	10	25	13	15	20	10
-возможность подавления вредных примесей,	90	20	35	45	45	20	25	50
-наличие запаха	20	20	20	20	20	20	20	20
4. Прочие критерии	**35**	**10**	**10**	**5**	**5**	**10**	**20**	**20**
ИТОГО	**600**	**340**	**280**	**55**	**63**	**255**	**300**	**505**

Примечание: 1* - максимальная сумма баллов; 2* - слоевое сжигание; 3* - кипящий слой; 4* - шлаковый расплав; 5* - электрошлаковый расплав; 6* - пиролиз + сжигание; 7* - газификация; 8* - термическая плазма.

Как видно из данных этой таблицы, предпочтительным термическим методом переработки отходов является высокотемпературная плазменная технология (номер 8*), которая, с одной стороны, исключает образование высокотоксичной золы (вместо золы по этой технологии образуется экологически безопасный стекловидный базальтоподобный шлак, пригодный для производства неорганических волокон), а, с другой стороны, позволяет получать синтез-газ, который может быть использован для производства водорода и/или моторного топлива [5, 6]. Еще одним существенным преимуществом плазменного способа по сравнению, например, со сжиганием является практически полное отсутствие загрязнения атмосферы такими

токсичными веществами, как фураны и диоксины [7]. Таким образом, результатом плазменной технологии переработки нефтесодежащих отходов является получение небольшого объема безопасных продуктов неорганической природы при отсутствии токсичных органических продуктов.

ПЛАЗМЕННАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Применение плазменных технологий для переработки нефтесодержащих отходов и тяжелых нефтяных остатков достаточно хорошо известно. Так, например, известен способ, в котором переработку тяжелых смол, содержащих эмульсионную воду и кокс, проводят путем плазмохимического пиролиза с последующей закалкой продуктов и их разделением [8]. Сырье предварительно гомогенизируют, продукты пиролиза конденсируют и направляют в основное производство. Метан-водородную фракцию после ее выделения используют в качестве плазмообразующего газа и/или котельного топлива. Такая технология позволяет организовать переход к малоотходной замкнутой системе комплексной переработки сырья за счет утилизации экологически опасных отходов нефтехимической и химической промышленности, а также увеличить степень использования сырья и выход конечного продукта.

В работе [7] тяжелые нефтяные остатки подвергают плазмохимическому пиролизу в струе водородсодержащего газа с получением пирогаза, технического углерода и переводом сернистых соединений в сероводород. Продукты пиролиза очищают от технического углерода, сероводород подвергают диссоциации в СВЧ-плазме с получением полимерной серы и водорода, возвращая последний на стадию пиролиза. Из очищенных газов синтезируют моторное топливо. Способ позволяет расширить сырьевую базу, повысить эффективность процесса переработки и увеличить степень использования сырья. Известно проведение гидрокрекинга тяжелых углеводородных фракций [9] с использованием методов плазмохимии. Предварительно подогретую до 360-370°С тяжелую углеводородную фракцию подвергают «бомбардировке» ионами водорода и ионами гидроксильной группы в реакторе без доступа кислорода, при этом ионы водорода и ионы гидроксильной группы подают в камеру в виде плазмы. Способ реализуется в устройстве для гидрокрекинга тяжелых углеводородных фракций, содержащем реактор, имеющий датчик уровня, датчик температуры, патрубок выхода непрореагировавшей части углеводородных фракций в парообразном состоянии. В верхней части реактора установлен плазмотрон с соплом, а в нижней его части патрубок подачи тяжелых углеводородных фракций с форсункой, установленной с возможностью регулирования расстояния от сопла плазмотрона до ее верхней части.

Гидрокрекинг с использованием плазменных технологий описан в патенте [10]. Предварительно подогретую до 350°С тяжелую углеводородную фракцию подвергают воздействию плазмы для расщепления в зоне высокой температуры углеводородных молекул на атомы без доступа кислорода, последующей «бомбардировке» ими других углеводородных цепочек, дроблению их и гидрированию в зоне реакции, приводящему к образованию

легких углеводородных фракций. Плазма представляет собой ионизированный высокотемпературный газ.

В патенте [11] речь идет о переработке высоковязких нефтяных остатков – мазута и гудрона. Подчеркивается, что в последние годы в качестве одного из вариантов углубления переработки тяжелых нефтей и мазута предлагается использование мощного деструктивного процесса пиролиза в плазменной струе инертного газа, водородсодержащего газа, азота, обладающего уникальными возможностями, как по избирательности химических реакций, так и по простоте реализации технологического процесса. Интенсивность протекания химических реакций зависит от многих факторов, главными из которых являются температура газа и сырья, мольное соотношение между теплоносителем и сырьем, состояние возбужденности молекул, скорость протекания реакций, процессы тепломассообмена газодинамики, электродинамики и др. Кинетическое описание плазмохимических технологических процессов позволяет проследить их развитие во времени с учетом температуры, давления, вида исходного сырья. Исследования проводили в плазменном генераторе с продольным обдувом дуги и с вихревой стабилизацией дуги. Нагретая до 80°С нефть подавалась в зону выхода плазмы из анода. Нагрев газа в электрической дуге происходил главным образом за счет энергии, выделяющейся в столбе дуги. Смешиваясь с плазмообразующим газом, реагирующая масса проходила через реакционную камеру и поступала в камеру закалки. После камеры закалки переработанный продукт попадал в камеру с большим объемом, где выравнивался по распределению состава и скорости и проходил через зону окончательного охлаждения. На выходе газообразный продукт переработки имел температуру 25-30^{o}С. Конечный продукт имел в составе газовую и твердую фазы. Твердая фаза представляла собой мелкодисперсную сажу. Образование легких фракций углеводородов за счет теплового разбиения тяжелых фракций возможно при температурах ниже 1000 К. Поэтому в электродуговой плазме с температурой 3000 – 6000 К, в основном, образуются углеводороды с углеродной связью типа C_2H_2, C_2H_4, C_4H_4, а также молекулярный водород и атомарный углерод.

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В данной работе проведен расчетный технико-экономический анализ работы высокотемпературного плазменного конвертера (ВТПК). Устройство и принцип действия конвертера были подробно описаны авторами [7, 8].

Комплекс ВТПК позволяет перерабатывать широкий круг различных отходов и их смесей: твердые бытовые отходы; нефтесодержащие отходы; отработанные нефтепродукты, смешанные с коксохимическими и промотходами; отходы полимерных материалов; автомобильные покрышки; осадок автомоек; илы сточных вод; медицинские отходы и др.

Преимуществом данной технологической схемы перед обычной технологической схемой сжигания отходов на мусороперерабатывающем заводе является извлечение CO_2 из пирогаза и повторное его использование в качестве плазмообразующего газа в работе ВТПК. Кроме того, температурный

режим и конструктивные особенности комплекса ВТПК исключают возможность образования дибензодиоксинов и дибензофуранов в ходе процесса.

Для анализа выбран наиболее простой вариант работы комплекса ВТПК, который предусматривает получение в качестве товарной продукции только электроэнергии, тепловой энергии (пар, горячая вода) и базальтоподобного шлака (без получения водорода и углеводородов с использованием синтеза Фишера-Тропша).

Принципиальная схема этого варианта комплекса ВТПК показана на рис. 1. Подробное описание технологических схем работы комплексов ВТПК, аналогичных приведенной на рис. 1, приведено в [7]. Количество единиц основного оборудования, используемого в этом варианте (рис. 1) работы комплекса ВТПК, приведено в табл. 2.

Таблица 2. Основное оборудование, используемое в работе комплекса ВТПК

Наименование основного оборудования	Число единиц оборудования
Узел приемки и подготовки твердых отходов	3
Высокотемпературный плазменный конвертер ВТПК-12,5*	2
Водогрейный котел-утилизатор КУП-2000	2
Гранулятор шлака	1
Блок газоочистки	1
Блок выделения углекислого газа	1
Газотурбинная электростанция «Урал-6000»	2
Водогрейный котел-утилизатор УГ-55	2

*В комплексе используются два ВТПК производительностью 12500 т/год по отходам. Каждый ВТПК имеет 4 шт. электродуговых плазмотронов ЭДП-600 и 1 шт. ЭДП-200М.

Анализ технико-экономических показателей проводили для постоянной годовой производительности комплекса ВТПК по отходам – 25000 тыс. т. (3500 кг/ч). Поток плазмообразующего газа (CO_2) составлял 560 кг/ч.

Технология, основанная на использовании ВТПК, разработанная в НИУ «Курчатовский институт», была на практике реализована:

1) в Израиле (Хайфа): производительность по отходам 3200-3500 т/год, кап. Затраты составили около 40 млн. долл. США;

2) на стенде «Прометей» в НИЦ «Курчатовский институт»;

3) на установке по переработке РАО на Нововоронежской АЭС.

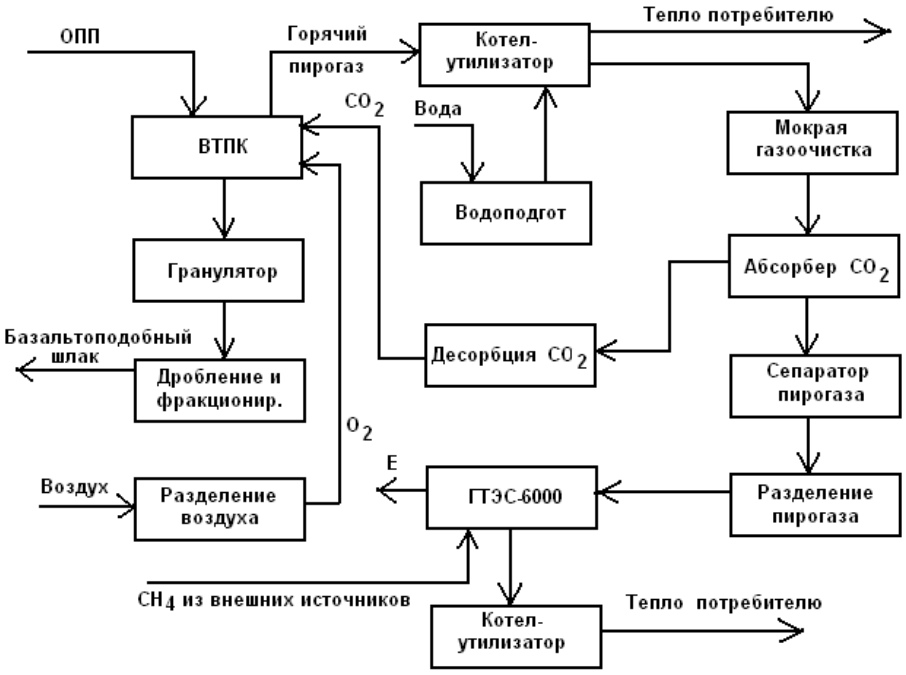


Рис. 1. Принципиальная схема анализируемого варианта комплекса ВТПК ОПП (ОПП – отходы производства и потребления).

На выход и состав пирогаза ВТПК, а, следовательно, и на калорийность пирогаза и энергетические показатели работы комплекса в целом основное влияние оказывают два фактора: состав перерабатываемых отходов и состав плазмообразующего газа.

Для расчетов использовали средние данные по элементному составу отходов, направляемых на плазменную переработку в ВТПК, которые приведены в таблице 3.

Таблица 3. Средний элементный состав ОПП

Тип ОПП	Элементный состав, % масс.							
	C	H	O	N	S	H_2O	Стекло	Зола
Бытовые отходы	34,84	3,38	28,45	0,15	0,14	14,87	15,45	2,71
Пищевые отходы	6,73	0,96	4,83	0,42	0,02	85,13	-	1,91
Нефтесодержащие отходы	59,10	7,89	0,70	0,21	2,49	19,74	-	9,86
Смешанные промышленные отходы	34,52	5,40	38,21	0,13	0,20	16,18	5,15	0,21
Отходы полимерных материалов	52,10	7,89	28,70	0,21	0,49	8,74	-	3,86
Автомобильные покрышки	74,60	12,40	-	-	1,00	-	-	12,00
Сточные воды	5,63	0,95	2,08	0,49	0,01	90,25	-	0,59
Илы сточных вод	46,08	7,78	17,03	4,00	0,09	20,20	-	4,80
Медицинские отходы	29,43	4,20	29,43	0,13	0,20	16,18	20,22	0,21

В качестве плазмообразующего (рабочего) газа может быть использован: диоксид углерода, кислород, воздух или их смеси. Технология предусматривала

возможность дополнительного ввода газа (кислорода, воздуха, диоксида углерода или их смесей) в зону пиролиза ВТПК. В настоящей работе при проведении технико-экономических расчетов в качестве рабочего газа использован диоксид углерода. Для анализа схемы был разработан алгоритм и программа расчета основных технико-экономических показателей процесса.

При проведении расчетов предполагали, что газовая смесь находится в термодинамическом равновесии.

Расчет равновесного состава смеси проводили следующим образом:

1. Задавали элементный состав смеси (мол.%) в суммарном потоке вещества на входе на стадию ВТПК.
2. На основе табличных данных рассчитывали значения энтальпии образования ($\Delta_f H_i$) и энтропии (S_i) *i*-го компонентов пирогаза при температуре *T* по формулам:

$$\Delta_f H = a*T + b*T^2/2 + c*T^3/3 + d*T^4/4 - e/T + f,$$

$$S = a*ln(T) + b*T + c*T^2/2 + d*T^3/3 - e/(2*T^2) + g,$$

где *a, b, c, d, e, f, g,* – табулированные коэффициенты.

3. При заданной температуре проводили поиск минимума энергии Гиббса системы $G(x_i)$:

$$G(x_i) = \sum_i \mu_i x_i = \sum_i \left((\Delta_f H_i - TS_i) + RT \ln x_i\right) x_i \text{ ,}$$

где x_i – мольное или объемное содержание *i*-го компонента в газовой фазе, μ_i – химический потенциал *i*-го компонента при температуре *T*. На значения x_i в процессе поиска минимума функции $G(x_i)$ накладывали ограничения, необходимые для выполнения условий материального баланса по каждому из элементов.

При плазменной переработке нефтесодержащих отходов количество вырабатываемого на ВТПК теплоносителя составляло 25,44 Гкал/час, а калорийность этих отходов (а, следовательно, и степень замещения природного газа пирогазом) была одной из наиболее высоких из исследуемых видов отходов – рис. 2. Экономическими показателями при анализе работы ВТПК являлись:

1) суммарная выручка от реализации продукции комплекса (базальтоподобного шлака, электроэнергии, теплоносителя) и выручка от переработки отходов;

2) чистая приведенная стоимость (NPV);

3) внутренняя норма рентабельности (IRR);

4) дисконтируемый срок окупаемости (DPBP).

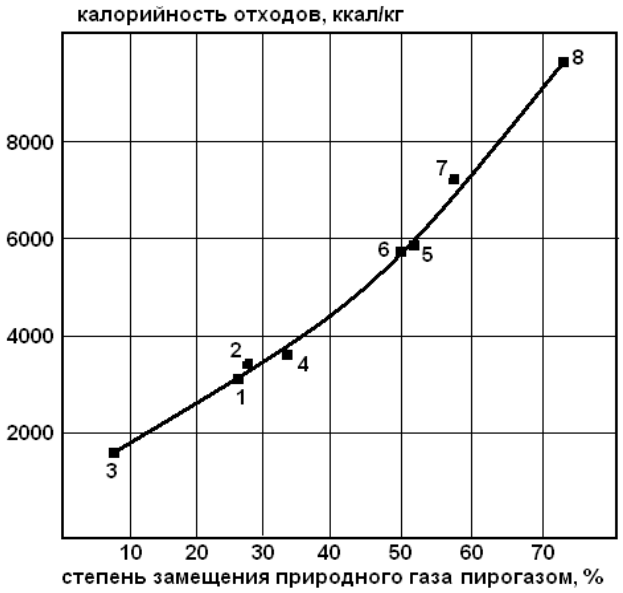


Рис. 2. Зависимость степени замещения природного газа пирогазом от калорийности отходов. Типы ОПП: 1 - ТБО, 2 - медицинские отходы, 3 - осадок автомоек, 4 - отработанные нефтепродукты в смеси с коксохимическими и промышленными отходами, 5 - илы сточных вод, 6 - отходы полимеров, 7 - нефтесодержащие отходы, 8 - автомобильные покрышки.

Из перечисленных показателей основным, на наш взгляд, является дисконтируемый срок окупаемости. Именно этот показатель показывает целесообразность реализации проекта комплекса ВТПК в рамках принятой модели.

В случае переработки нефтесодержащих отходов показатель DPBP имеет значение 5,72 года, что меньше допустимой границы срока окупаемости, а чистая приведенная стоимость ВТПК (1295 млн. руб) является вполне приемлемой и имеет промежуточное значение между аналогичными показателями для других видов отходов (рис. 3).

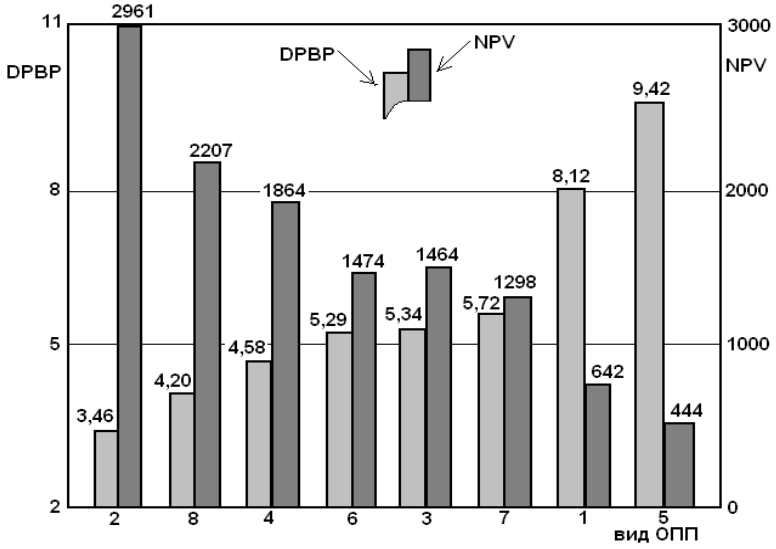


Рис. 3. Дисконтируемый срок окупаемости (DPBP, лет) и чистая приведенная стоимость (NPV, млн. руб.) комплекса ВТПК при использовании различных ОПП (тип ОПП – в соответствии с рис. 2).

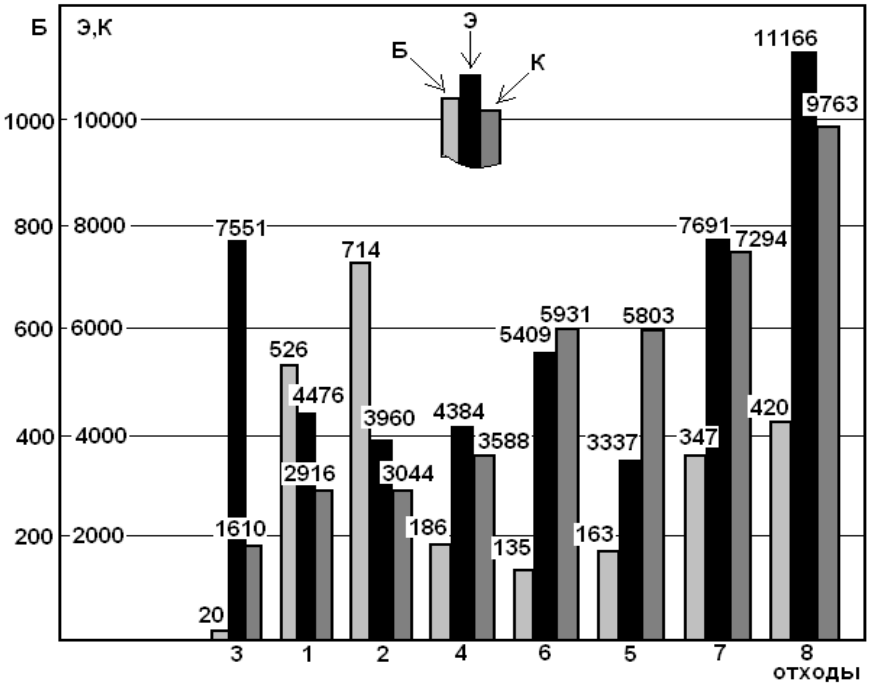


Рис. 4. Количество базальтоподобного шлака (Б, кг/ч), электроэнергии (Э, кВт) и калорийность ОПП (К, ккал/кг) при переработке на ВТПК разных типов ОПП (тип ОПП указан в соответствии с рис. 2).

На рис. 4 приведены данные о количестве образующегося на ВТПК базальтоподобного шлака, выработки электроэнергии и калорийности отходов при переработке различных типов отходов.

Основные экономические показатели работы комплекса ВТПК при использовании различных типов ОПП приведены в табл. 4. Как видно из приведенных данных, все основные экономические параметры процесса: чистая приведенная стоимость (NPV), внутренняя норма рентабельности (IRR), и суммарная выручка от реализации продукции, тесно связаны с другим экономическим параметром – дисконтируемым сроком окупаемости комплекса ВТПК (DPBP) – рис. 5 и 6. Поэтому в первом приближении, задача оптимизации работы комплекса ВТПК должна сводиться к минимизации величины DPBP.

Таблица 4. Основные экономические показатели работы комплекса ВТПК при использовании различных типов ОПП

Показатель	Тип ОПП*							
	1	2	3	4	7	5	8	6
Суммарная выручка от реализации продукции ВТПК, млн. руб.	681	1204	869	957	832	636	1040	870
Чистая приведенная стоимость – NPV, млн. руб	642	2961	1464	1864	1298	444	2207	1474
Внутренняя норма рентабельности – IRR, %	22,5	51,3	32,1	37,3	30,2	20,1	40,7	32,5
Дисконтируемый срок окупаемости, DPBP, лет	8,12	3,46	5,34	4,58	5,72	9,42	4,20	5,29

*Типы ОПП указаны в соответствии с рис. 2.

Рис. 5. Взаимосвязь между дисконтируемым сроком окупаемости (DPBP) комплекса ВТПК и внутренней нормой рентабельности (IRR). Цифрами указаны виды ОПП в соответствии с рис. 2.

Рис. 6. Взаимосвязь между суммарной годовой выручкой от реализации продукции ВТПК и дисконтируемым сроком окупаемости (DPBP). Цифрами указаны виды ОПП в соответствии с рис. 2.

При переработке нефтесодержащих отходов (НСО) в смеси с твердыми бытовыми отходами (ТБО) – НСО + ТБО, технико-экономические показатели изменяются по сравнению с показателями для переработки только нефтесодержащих отходов.

Так, калорийность ОПП и степень замещения природного газа пирогазом возрастают с увеличением содержания НСО в смеси ТБО + НСО (рис. 7).

Количество вырабатываемого в комплексе ВТПК теплоносителя (пар, горячая вода) практически не зависит от содержания НСО в смеси ТБО + НСО. Среднее количество вырабатываемого в комплексе ВТПК теплоносителя при использовании в качестве ОПП смеси ТБО + НСО равно 25,15 Гкал/ч.

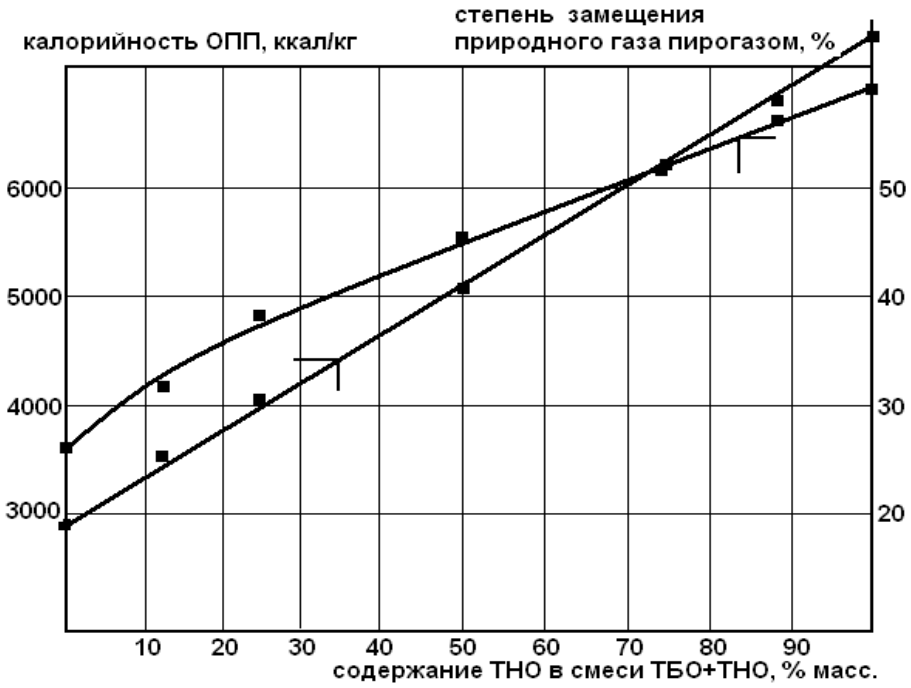


Рис. 7. Зависимость калорийности ОПП и степени замещения природного газа пирогазом от содержания НСО в смеси ТБО + НСО.

Зависимость объема производства базальтоподобного шлака от содержания НСО носит линейный характер – с увеличением содержания НСО в смеси ТБО + НСО объем производства базальтоподобного шлака уменьшается (рис. 8). Зависимость выработки электроэнергии от содержания НСО носит выраженный экстремальный характер – имеется такое соотношение НСО : ТБО, которое соответствует минимуму вырабатываемой электроэнергии (рис. 8).

Значения величин DPBP и NPV в зависимости от содержания НСО в смеси ТБО + НСО приведено на рис. 9. Эти зависимости носят выраженный экстремальный характер, что указывает на существование оптимального состава ОПП, обеспечивающего наилучшие экономические показатели функционирования комплекса. Аналогичные экстремальные кривые наблюдаются в случае зависимостей внутренней нормы рентабельности (IRR, %) и суммарной годовой выручки от реализации продукции от содержания НСО в смеси ТБО + НСО (рис. 10).

Основные экономические показатели работы комплекса ВТПК при использовании в качестве ОПП смеси ТБО + НСО приведены в табл. 5.

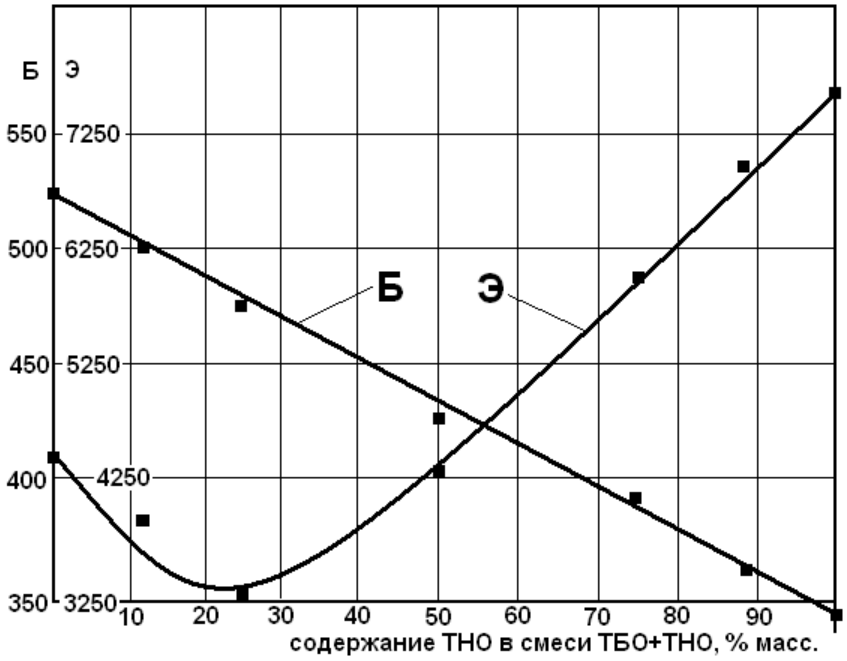


Рис. 8. Количество базальтоподобного шлака (Б, кг/час) и выработка электроэнергии (Э, кВт) в зависимости от содержания НСО в смеси ТБО + НСО.

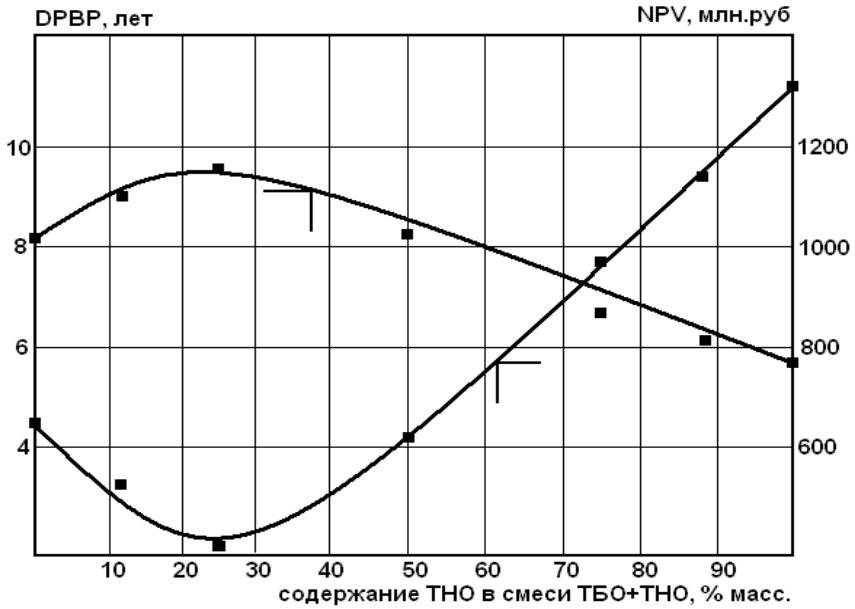


Рис. 9. Зависимость дисконтируемого срока окупаемости (DPBP) и чистой приведенной стоимости (NPV) функционирования комплекса ВТПК от содержания НСО в смеси ТБО + НСО.

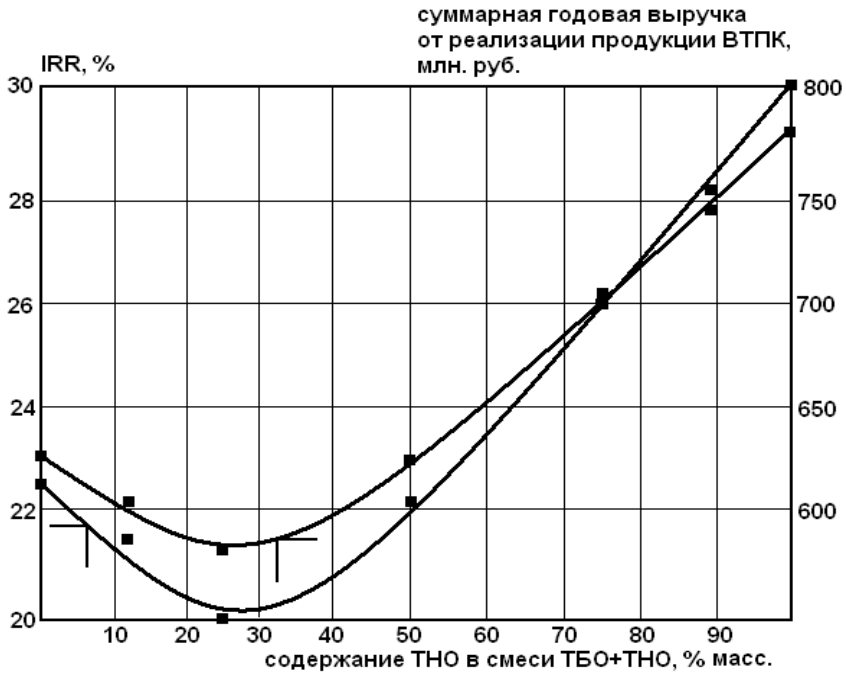


Рис. 10. Зависимость внутренней нормы рентабельности (IRR) и суммарной годовой выручки от реализации продукции ВТПК от содержания НСО в смеси ТБО + НСО.

Таблица 5. Основные экономические показатели работы комплекса ВТПК при использовании в качестве ОПП смеси ТБО + НСО

Показатель	Содержание НСО в смеси ТБО + НСО, % масс.						
	0	12	25	50	75	88	100
Суммарная выручка от реализации продукции ВТПК, млн. руб.	681	656	629	674	755	797	832
Чистая приведенная стоимость, NPV, млн. руб.	642	532	414	613	965	1146	1298
Внутренняя норма рентабельности, IRR, %	22,5	21,2	19,8	22,2	26,3	28,4	30,2
Дисконтируемый срок окупаемости, DPBP, лет	8,12	8,79	9,66	8,29	6,70	6,12	5,72

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные в работе расчеты технико-экономических показателей работы высокотемпературного плазменного конвертера переработки нефтесодержащих отходов позволяют сделать вывод о перспективности использования плазменных технологий при решении задач ликвидации нефтесодержащих отходов.

Следует отметить, что при использовании данной технологии можно проводить ликвидацию отходов различного типа в широком диапазоне состава – от твердых бытовых отходов до отходов с различным содержанием нефтепродуктов и до полностью нефтесодержащих отходов. При этом, как показывают полученные данные, срок окупаемости разработанной технологии

в выбранных условиях в случае ликвидации нефтесодержащих отходов имеет приемлемое значение, ниже допустимой границы его значений (5,72 года) при достаточно высоких значениях рентабельности и выручки. Рассмотренный способ ликвидации отходов достаточно эффективен и практически полностью экологически безопасен. При этом проблема высоких эксплуатационных затрат при реализации технологии плазменной переработки отходов может быть решена с помощью комплексного подхода, объединяющего технологии переработки отходов с технологиями использования продуктов этой переработки и рациональным использованием получаемых в технологическом процессе электроэнергии и тепла.

Список литературы:

1. *Кумпаненко И.В., Рощин А.В., Берлин А.А., Мясоедов Б.Ф.* // Химическая безопасность. 2017. Т. 1, № 1, с. 10.
2. *Артемов А.В.* // Нефть. Газ. Промышленность. 2004. № 4. С. 37.
3. *Артемов А.В.* // Нефть. Газ. Промышленность. 2004. № 5. С. 47.
4. *Урюпина О.А., Шадрина Е.И., Начвина А.А.* Проблемы накопления и утилизации нефтесодержащих отходов. XI Межд. научно-практ. конф. «Безопасность жизнедеятельности предприятий в промышленно развитых регионах». 2015. http://science.kuzstu.ru/wp-content/Events/Conference/BGD/2015/bgd2015/pages/Articles/3/20.pdf (дата обращения 16.10.2017).
5. *Tanobe V.O.A., Sydenstricker T.H.D., Amico S.C., Vargas J.V.C., Zawadzki S.F.* // J. Appl. Polymer Sci. 2008. V. 111. No. 4. P. 1842.
6. Patent 5200083 US, 1993.
7. *Вощиин С.А., Артемов А.В., Переславцев А.В., Кулыгин В.М.* // Твердые бытовые отходы. 2017. № 8. С. 28. http://www.solidwaste.ru/publ/view/1116.html (дата обращения 16.10.2017).
8. Патент РФ по заявке 2009105470/007340 от 18.02.2009 МПК C10J 3/14. Способ получения углеводородов из газообразных продуктов плазменной переработки твердых отходов (варианты).
9. Патент 2131906 РФ, 1997.
10. Патент 2129584 РФ, 1996.
11. Патент 2319730 РФ, 2006.

PLASMA TECHNOLOGY FOR TREATMENT OF OIL-CONTAINING WASTE: PERFORMANCE ANALYSIS

A. V. Artyomov**, A. V. Pereslavtsev, S. A. Voschinin, and V. M. Kulygin

National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, Russia,
*e-mail: arsenyart@mail.ru

Received October 16, 2017

Abstract – The article presents the results of performance analysis of a technical procedure for treatment of oily waste in a high-temperature plasma converter. The calculations obtained demonstrate promising potential of using plasma technology for liquidation of oily waste along with acceptable values of payback period and profitability. The developed method of eliminating waste provides virtually no pollution of the atmosphere with toxic products such as furans and dioxins. In addition, instead of the hazardous ash residue obtained from conventional waste combustion, the end product of plasma waste processing technology is an ecologically safe basalt-like slag of inorganic origin, which can be used further, as well as the electric power and heat generated in the course of the process.

Keywords: processing of oily waste, plasma chemistry, performance analysis, power generation, basalt-like slag, capital cost repayment period, internal rate of return, net present value, pyrogas.

Утилизация и биодеградация отходов

УДК 631.4 DOI: 10.25514/CHS.2017.2.10994

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОГО СПОСОБА УТИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

Г. О. Торосян*, А. А. Исаков

Национальный политехнический университет Армении, Ереван, Армения,
*e-mail: gagiktorosyan@seua.am

Поступила в редакцию 17.10.2017 г.

Разработан способ утилизации полимерных отходов (остатки пластиковой упаковки, медицинские отходы, отработанные резинотехнические изделия и другие), накопление которых представляет опасность с точки зрения загрязнения окружающей среды. В основе способа лежит технология получения топлива в результате проведения пиролиза полимерных отходов. Реакцию пиролиза проводят в температурном интервале 350 – 600°С при атмосферном давлении. В результате пиролиза получают пригодные для дальнейшего применения в качестве топлива различные жидкие нефтеподобные фракции, которые являются углеводородной смесью сложного состава, а также горючий газ, пригодный для сжигания с целью получения энергии.

Ключевые слова: утилизация отходов, переработка полимеров, пиролиз, альтернативное топливо.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные материалы нашли применение во всех отраслях промышленности, начиная с пищевой и заканчивая машиностроительной индустрией. Отходы производств полимерных материалов представляют собой потенциальный источник ценных углеводородов, который используется, не вполне эффективно, если учесть что их объемы постоянно увеличиваются, образуя огромные площади отвалов и захоронений из биологически устойчивых веществ. Полимерные отбросы часто присутствуют в смеси с различными материалами, такими как стекло, металлы, бумага и др. Типичным примером являются пищевые упаковки с ламинированным слоем и алюминиевой подложкой. Период разложения такого мусора в естественных условиях составляет более 200 лет.

В то же время под воздействием ультрафиолетового спектра солнечного излучения в течение всего периода разложения в атмосферу, а также литосферу и гидросферу переходят весьма токсичные соединения, в том числе и вновь образующиеся под воздействием этого излучения. В итоге, несмотря на многочисленные преимущества пластмассовых изделий, существует экологическая проблема мирового масштаба, а именно вопрос грамотной утилизации полимерных материалов, в противном случае в недалеком будущем человечество будет погребено под горами токсичного полимерного мусора.

Проблема осложняется тем, что полимеры нельзя утилизировать сжиганием, что является самым дешевым способом, так как при этом в атмосферу выбрасывается огромное количество вредных веществ, таких как хлористый и фтористый водород, фосген, цианистые, а также содержащие диоксин соединения, обладающие канцерогенным действием. Следовательно, возникает необходимость в разработке экологически безопасных методов утилизации полимеров.

Одним из наиболее эффективных методов переработки полимерных отходов является пиролиз - термическая деструкция исходного материала без доступа кислорода на всех стадиях процесса. Пиролиз способствует созданию современных безотходных технологий утилизации отходов и максимально рациональному использованию природных ресурсов. Конечные продукты пиролиза представляют собой ценное сырье для выработки топлив или товарных химических веществ [1]. Разработанный нами способ не предусматривает никаких выбросов в атмосферу, которые неизбежны при традиционном сжигании органических соединений.

При пиролизе полимерные отходы подвергают обработке при высоких температурах. Процессы пиролиза могут протекать при разных температурных режимах, которые можно условно разделить на:

– Низкотемпературный пиролиз (450-900°С). При таком режиме выход газа минимален, а количество твердого остатка и жидких фракций максимально.
– Высокотемпературный пиролиз (свыше 900°С). Выход газов при данном режиме максимален, а выход жидких веществ минимален, т. е. при данном методе пиролиза образуется минимальное количество отходов.

Продукты пиролиза с экологической точки зрения безопасны и впоследствии могут быть использованы в качестве топлива или для переработки в другие ценные продукты.

Наиболее ценные составляющие продуктов получаемые в результате пиролиза полимерных материалов: бензол, толуол, *о*-, *m*- и *p*-ксилолы, стирол, изопрен, ацетон, нафталин, кумарон, крезолы, фенантрен, антрацен, пиррол, азотсодержащие: карбазол, индол, пиридиновые и пиколиновые соединения, серосодержащие: тиофен, сероуглерод и др.

В настоящее время существуют технологии, позволяющие после обработки отходов использовать жидкую фазу, образующуюся при пиролизе, в качестве синтетического топлива для печных установок или двигателей внутреннего сгорания.

Газы, полученные в процессе пиролиза, пригодны для использования в качестве источника тепловой энергии.

Оставшийся после пиролиза зольный остаток можно брикетировать и использовать в качестве твердого печного топлива.

Таким образом, при пиролизе полимеров уничтожается и утилизируется приблизительно 99% вредных веществ, которые были использованы в производстве полимеров.

Однако существуют некоторые вопросы технического характера, влияющие на рентабельность пиролитической утилизации полимеров в целом.

Главным недостатком пиролиза является необходимость предварительной сортировки отходов. При использовании для пиролиза неотсортированных отходов, получить из него значительное количество жидкого топлива либо иных полезных веществ со стабильными характеристиками весьма затруднительно. В некоторой степени вопрос решает применение катализаторов, которые способствуют более полной переработке полимеров, но и это решение требует наличия катализаторов с соответствующими характеристиками.

Таким образом, комплексное решение всех вопросов, связанных с переработкой полимеров с целью утилизации, позволит не только добиться снижения объемов их захоронения, но и получить весьма ощутимый экономический эффект. В этой связи целью настоящего исследования была разработка эффективного безотходного способа утилизации полимерных отходов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводились на пилотной пиролизной установке, собранной в нашей лаборатории [3]. Схематически она представлена на рисунке 1.

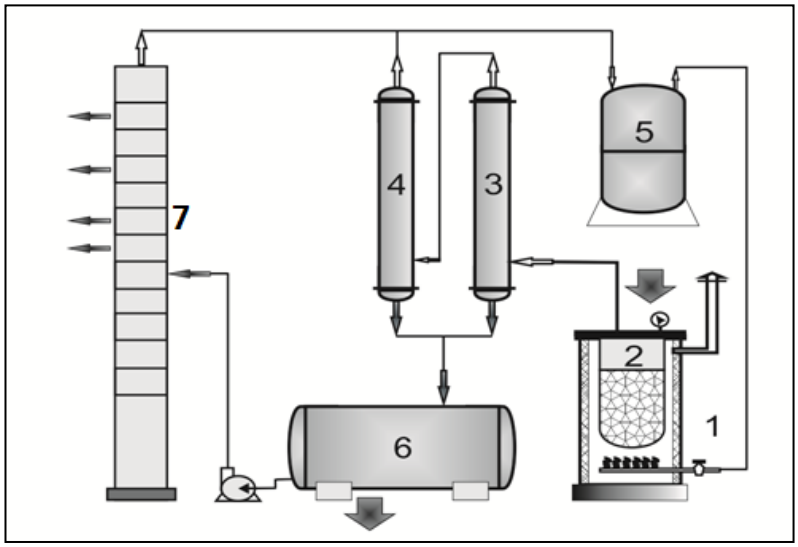


Рис. 1. Установка пиролизной переработки полимерных отходов (пояснения см. в тексте).

Алгоритм работы установки можно описать следующим образом:

Предварительно подготовленная смесь из полимерных отходов и (при необходимости) катализатора загружается в реторту **2**. В качестве реторты использована металлическая емкость обьемом 10 л, крышка которой оборудована отводной трубкой. Отводная трубка соединена с конденсатором **3.** Реторту с загруженным сырьем помещают в пиролизную печь **1**. Нагрев внутренней камеры печи осуществляется постепенно, со скоростью подъема температуры 5-10 градусов в минуту. В слоях отходов, прилегающих к стенкам реактора, происходит высушивание и нагрев сырья, и далее тепло передается в

середину массы, где в бескислородной среде происходит термическое разложение материала. Молекулярные связи под действием температуры начинают разрушаться, что сопровождается образованием пирогазов, из-за чего начало процесса сопровождается резким увеличением давления в реторте, и система переходит в рабочий режим. Изначально установка работает на внешних теплоносителях, а после стабилизации процесса переходит на выделяемый в результате разложения пиролизный газ.

Газы по отводной трубке попадают в конденсаторы **3** и **4**, где с понижением температуры изменяют свое агрегатное состояние, переходя в жидкую фазу. В результате пиролиза сложные полимерные цепи преобразуются в более простые соединения парафинового, олефинового, циклического, ароматического и гетероциклического классов, сконденсировавшаяся смесь которых собирается в сборнике **6**, откуда она направляется на фракционную перегонку в колонну **7**, где подвергается дальнейшей переработке. Несконденсировавшиеся пирогазы для конденсирования которых требуются более низкие температуры и повышенное давление, а также парогазовая смесь, образующаяся при фракционировании, собираются в промежуточном сборнике газов **5**, откуда поставляются потребителям или подаются на дожигание в пиропечи, что тем самым исключает их выброс в атмосферу. Полученный в результате данного процесса шлам, представляющий собой золу, собирают и брикетируют либо направляют в специальный отвал для хранения.

Режим пиролиза (температура, соотношение компонентов и др.) определяется в каждом конкретном случае в зависимости от состава отходов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рынок химической продукции характеризуется стабильным спросом на полимерные материалы. Эта тенденция сопровождается ежегодным приростом потребления полимеров на 4%. Структура мирового производства полимерных материалов представлена на рисунке 2.

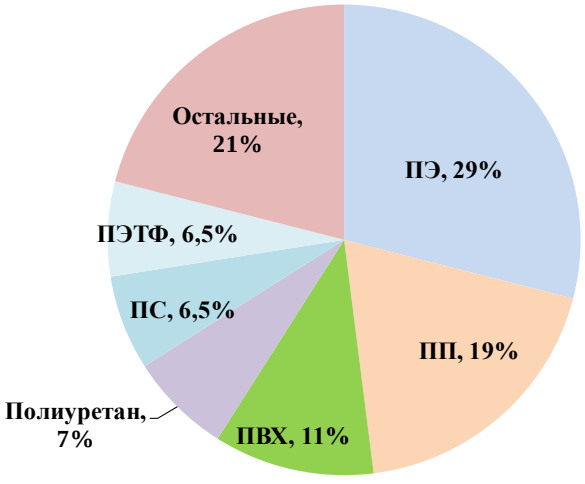


Рис. 2. Структура мирового производства полимеров [4].

Широкое применение нашли полипропилен (ПП), полиэтилен (ПЭ), полиэтилентерефталат (ПЭТФ), поливинилхлорид (ПВХ), полистирол (ПС) и другие полимеры [4].

Основными сферами потребления полимеров являются**:** упаковка – 40%, строительство – 21%, автомобилестроение – 8%, электроника – 5% (остальные отрасли – 26%). Вследствие этого типичные отходы полимерных материалов содержат ~ 63% ПЭ высокой и низкой плотности, по 11% ПП и ПС, 7% ПЭТФ, 5% ПВХ и около 2% других пластмасс [5]. Это свидетельствует о том, что такие отходы имеют в основном алифатическую природу и характеризуются высоким отношением H/C, что в принципе благоприятно для получения жидких фракций.

Эти вещества имеют широкий спектр физико-химических свойств, поэтому их содержание в смеси по разному влияет на режимы проводимого процесса. В таблице 1 приведены значения температуры плавления и температуры деструкции наиболее распространенных полимерных материалов, которые, в частности, и оказывают значительное воздействие на температурный режим и состав продуктов пиролиза.

Таблица 1. Температуры плавления и деструкции некоторых полимерных материалов

Полимер	**$T_{пл.}$, °C**	**$T_{дестр.}$, °C**
Полиэтилен	165-175	200-300
Полистирол	150	500-800
Полиэтилентерефталат	250-280	> 80
Поливинилхлорид	120-150	200-250
Полипропилен	205	>> 400

Исходя из вышеизложенного и руководствуясь также экономическими соображениями, температуру проведения пиролитической переработки полимерных отходов поддерживали на уровне 350-420°C, и лишь в случае присутствия в составе отходов ощутимого количества полистирольной составляющей температуру поднимали до 600°C.

Выход пиролизного масла из смеси при этом зависел также от состава компонентов смеси: например, в случае состава полиэтилен – полипропилен – полистирол: около 55% (масс.), при преобладании полиэтилентерефталата выход снижался до 30-40%.

Внесение в состав алюмосиликатов (в качестве катализатора) ускоряет процесс пиролиза, а также значительно улучшает как выход конечного продукта, так и физико-химические свойства получаемого жидкого топлива. Предположительно это связано с тем, что частицы алюмосиликата препятствуют спеканию полимеров в однородную массу и оставляют проходы для выхода паро-газовой смеси продуктов деструкции, что, в свою очередь,

ускоряет сам процесс. Кроме того, алюмосиликаты как катализаторы, используемые в нефтехимическом синтезе, участвуют в процессе риформинга, что приводит к “облагораживанию” конечных продуктов. Нами в качестве алюмосиликатной добавки был использован модифицированный природный клиноптилолит Ноемберянского месторождения (Республика Армения) в количестве 10-15% от массы перерабатываемых отходов, при этом выход жидких продуктов в отдельных случаях достигал 72-75%.

Обобщенные данные пиролитической обработки модельных полимерных отходов приведены в таблице 2.

Таблица 2. Выходные данные пиролиза полимерных отходов

Фракция	Количество, % от сухого исходного сырья	Средняя теплотворная способность (теплота сгорания)
Жидкая	30-70	около 28 МДж/кг
Газовая	20-60	30 МДж/м^3
Твердый высокоуглеродистстый остаток	10-20	40 Мдж/кг

Вакуумной дистилляцией удалось перегнать около половины жидкого пиролизата. Полученные продукты соответствуют керосино-газойлевой фракции нефти с температурой кипения в диапазоне 60-300°С, в которой основной частью являются ароматические углеводороды [6, 7]. Дизельная фракция синтетического жидкого пиролизного топлива пригодна для использования в качестве машинного топлива, а остальная ее часть - в качестве котельного топлива. Для идентификации углеводородов и определения состава жидкой фазы был проведен газожидкостной хроматографический анализ, согласно данным которого содержание ароматических углеводородов в продукте перегонки составило около 70% (по массе), содержание алифатических углеводородов (смесь насыщенных и ненасыщенных) - до 10%. Полученные результаты были подтверждены также методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Одна пятая часть продуктов перегонки представляет собой смолистый остаток, трудно поддающийся хроматографии в обычных условиях.

Высокое содержание в продуктах пиролиза ароматических веществ также делает возможным дальнейшее получение индивидуальных ароматических углеводородов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования представляют существенный интерес и могут быть полезными как для химической индустрии, так и для охраны окружающей среды. Метод является экономически выгодным, поскольку переработка полимеров дает ценное сырье для дальнейшего использования в качестве альтернативного топлива и энергии, при этом установка пиролитической переработки универсальна в плане утилизации смешанных органических отходов. Предлагаемый процесс может служить не только для переработки

полимерных отходов, но также отходов нефтепродуктов (битумы, асфальтены, и т.д.). Кроме того, отличительной особенностью предложенной технологии является дополнительная возможность сжигания получаемого пиролизного газа и твердого остатка, т.е. технология является безотходной. Это позволит решить многие экологические задачи.

Таким образом, предложенный способ пиролиза является компромиссным решением между энергоэффективным и относительно экологически чистым способами переработки отходов полимеров. Важно, что предлагаемая технология переработки полимерных отходов одновременно обеспечивает получение жидкого топлива, а также решает вопросы химической безопасности республики Армения.

Список литературы:

1. *Ивахнюк Г.К., Гарабаджиу А.В., Козлов Г.В.* // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического ин-та (технического ун-та). 2007. Т. 1(27). С. 69.
2. *Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х.* Современный катализ и химическая кинетика. Пер. с англ. В.И. Ролдугин. М.: Интеллект, 2010. С 504 .
3. *Торосян Г.О., Исаков А.А.* // Вестник инженерной академии Армении. 2014. Т. 11. № 2. С. 392.
4. https://mplast.by/novosti/2015-08-11-statistika-mirovogo-proizvodstva-i-potrebleniya-polimerov-po-dannyim-eek/ (дата обращения 10.06.2017).
5. *Якшилов Д.С., Козлов Г.В., Гарабаджиу А.В. и др*. // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического ин-та (технического ун-та). 2010. Т. 7. С. 77.
6. *Торосян Г.О., Исаков А.А. и др.* // Экологический вестник Северного Кавказа. 2015. Т. 11. № 2. С. 25.
7. *Торосян Г.О., Исаков А.А., Давтян В.А., Аристакесян А.А.* // Вестник НПУА. Сборник научных статей. 2015. Т. 2. С. 674.

DEVELOPMENT OF EFFECTIVE PROCEDURE FOR RECYCLING POLYMER WASTES

G. O. Torosyan* and A. A. Isakov

National Polytechnic University of Armenia, Yerevan, Armenia,
*e-mail: gagiktorosyan@seua.am

Received October 17, 2017

Abstract – A method has been developed for recycling polymer wastes (plastic packaging residues, medical wastes, postconsumer rubber technical goods, etc.), since their accumulation poses a grave threat in terms of environmental pollution. The method is based on the procedure of fuel production resulting from pyrolysis of polymer wastes. The pyrolysis reaction is carried out within the temperature range of 350-600°C at atmospheric pressure. The pyrolysis yields a series of liquid petroleum-like fractions, representing complex hydrocarbon mixtures, which can be further applied as fuels, while the other end-product is a combustible gas suitable for combustion for the purpose of producing energy.

Keywords: recycling of wastes, polymer processing, pyrolysis, alternative fuels.

Утилизация и биодеградация отходов

УДК 579.695; 546.85; 502.55; 661.63 DOI: 10.25514/CHS.2017.2.10995

ВКЛЮЧЕНИЕ БЕЛОГО ФОСФОРА В ПРИРОДНЫЙ КРУГОВОРОТ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А. З. Миндубаев[1]*, А. Д. Волошина[1], Н. В. Кулик[1], К. А. Сапармырадов[2], Х. Р. Хаяров[2], С. Т. Минзанова[1], Л. Г. Миронова1, Д. Г. Яхваров[1]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского Научного Центра РАН, г. Казань, Россия, *e-mail: mindubaev@iopc.ru
[2]Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», г. Казань, Россия

Поступила в редакцию 27.06.2017 г.

Приведены результаты исследований биодеградации опасного токсиканта белого фосфора, подтверждающие гипотезу о включении элементного фосфора в природный круговорот биогенных элементов. Впервые достоверно продемонстрировано включение белого фосфора в биомассу растущих микроорганизмов в результате их посева в культуральные среды, содержащие белый фосфор в качестве единственного источника фосфора. Показано, что микроорганизмы из разных таксономических групп (бактерии, плесневые грибы, стрептомицеты) имеют различную устойчивость к белому фосфору в процессе его биодеградации. Предложена гипотетическая схема биодеградации белого фосфора в природных условиях.

Ключевые слова: детоксикация, биодеградация, белый фосфор, *Pseudomonas alcaliphila*, *Streptomyces* sp., *Aspergillus niger*, *Trichoderma asperellum*, культуральные среды, химическое равновесие, природный круговорот фосфора.

ВВЕДЕНИЕ

Биодеградация становится одним из наиболее популярных и часто применяемых на практике методов обезвреживания промышленных стоков, обогащенных неприродными веществами самых разнообразных классов, зачастую очень токсичных [1]. Главное преимущество биодеградации, по сравнению с другими многочисленными методами обезвреживания стоков, загрязненных вод и почв, заключается в том, что при ее использовании в окружающую среду не вносятся новые химические загрязняющие агенты. В основе метода лежит уникальная способность микроорганизмов адаптироваться к самым неблагоприятным условиям существования. Достаточно вспомнить сообщение об обнаружении бактерии с мышьяком вместо фосфора в составе ДНК [2] или о том, что антибиотики могут служить единственным источником углерода для культуры микробов [3].

Поэтому, например, биоминерализация отходов производства синтетического каучука тиокола (производимого Казанским заводом синтетического каучука) сообществом сероокисляющих бактерий активного ила, длится всего 18 суток при 28°С; в стерильной среде за этот же период низкомолекулярный тиокол окисляется кислородом воздуха только на 3-5% [4]. Однако следует иметь ввиду, что токсичность тиокола и продуктов его распада сравнительно невелика.

Белый фосфор является одним из самых опасных веществ, применяемых в крупнотоннажном химическом производстве, а также относится к потенциально чрезвычайно опасным загрязнителям окружающей среды. Поэтому разработка способов его детоксикации является актуальным направлением исследований. В наших предыдущих работах было показано, что для этого может быть использован метод биодеградации, который позволяет достаточно эффективно трансформировать белый фосфор в нетоксичные водорастворимые соединения [5]. Целью настоящего исследования было не только изучение биодеградации белого фосфора, но также попытка проверить возможность включения белого фосфора в природный круговорот биогенных элементов на примере его деградации микроорганизмами различных таксономических групп.

Будучи биогенным элементом, фосфор в биосфере Земли включен в биогеохимический круговорот, именуемый в англоязычной литературе “phosphorus recycling”. Исследования последних лет значительно расширили наши представления о круговороте фосфора. Выяснилось, что в него вступают не только фосфаты, но и соединения восстановленного фосфора, в том числе фосфорорганические [6]. Таким образом, известно, что в этот круговорот включен весь фосфор Земли. Однако до настоящего времени почти ничего не известно о метаболизме элементного фосфора. В некотором смысле, элементный фосфор остается «слабым звеном» круговорота. В связи с этим осуществление биологической деградации элементного фосфора, с перспективой применения ее на практике, без сомнения, является важной задачей, затрагивающей охрану окружающей среды.

В литературных источниках не найдено сведений о доказанных примерах биологической деградации белого фосфора. Предыдущие работы нашего коллектива [7] позволили пролить свет на практически неизученный вопрос токсичности белого фосфора для прокариот. Однако для убедительного доказательства биотрансформации белого фосфора и включения его в природный круговорот необходим был важный шаг. До сих пор биодеградация P_4 наблюдалась нами в осадках сточных вод (ОСВ). Данный субстрат имеет весомое преимущество – богатое видовое разнообразие микробного сообщества [8, 9], позволяющее добиться биодеградации даже такого «трудного» ксенобиотика, как белый фосфор. Однако ОСВ имеет также и ряд недостатков – в первую очередь, это непостоянство состава и свойств, а также сложнейший химический состав. Следовательно, дальнейшую работу было необходимо вести в искусственных культуральных средах, имеющих стандартный, постоянный состав. Только в таких средах можно достоверно показать

обезвреживание белого фосфора микроорганизмами, а также вести их селекцию на способность обезвреживать все возрастающие концентрации белого фосфора.

Несмотря на значительное многообразие микробиологических культуральных сред, используемых в настоящее время, все они содержат источник биогенного элемента фосфора в виде точно рассчитанного соотношения дигидрофосфата и гидрофосфата калия или натрия. В отсутствии фосфора рост любых живых организмов, в том числе микроорганизмов, невозможен.

В этой работе нами был впервые произведен посев микрофлоры в искусственную культуральную среду, содержащую в качестве единственного источника фосфора белый фосфор (при отсутствии фосфатов) для того, чтобы установить, возможен ли рост микроорганизмов в этой среде. Если рост будет наблюдаться, то это станет доказательством включения белого фосфора в природный круговорот этого элемента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Культуры бактерий, выделенных из осадка сточных вод с добавлением белого фосфора, рассмотренного в статье [7], были идентифицированы на приборе Bruker Daltonik MALDI Biotyper на базе протеомного центра КФУ. Идентификация проводилась на основе анализа белкового состава микробной клетки.

Был произведен посев устойчивой микрофлоры в искусственную культуральную среду, содержащую в качестве единственного источника фосфора белый фосфор. Посевы производились в модифицированную среду Придхем-Готлиба. Классическая среда Придхем-Готлиба не содержит специальных источников углерода: в качестве таковых выступают нефтепродукты. Наша модификация этой среды включает глюкозу, но не содержит источников фосфора (в качестве такового выступает белый фосфор). Состав (в перерасчете на 1 л): глюкоза – 5 г, $(NH_4)_2SO_4$ – 2,64 г, $MgSO_4$ – 0,49 г, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 0,1 г, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ – 0,02 г, $MnCl_2 \cdot 7H_2O$ – 0,15 г, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – 0,27 г, агар – 4-8 г (полужидкая), источник Р – белый фосфор. В модификацию среды, содержащей источники фосфора, добавляли также фосфаты (в перерасчете на 1 л): $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ – 7,4 г, KH_2PO_4 – 2,38 г [10].

Посев *Aspergillus niger*, споры которого первоначально были случайно внесены вместе с белым фосфором, производили в среду, содержащую белый фосфор в концентрации 0,01 и 0,05% по массе. В контрольные среды К (+) вносился фосфат. В контрольные среды К (–) источники фосфора не вносились. Белый фосфор эмульгировали в стерилизованной автоклавированием дистиллированной воде. Изначально планировался посев устойчивых бацилл, однако в среды попали споры *A. niger*, вероятно, с белым фосфором, который не подвергался стерилизации. Произвели посев выросших *A. niger* в контрольные среды К (+) и К (–). Второй пересев *A. niger* был произведен в среды аналогичного состава, третий - в среды с увеличенной концентрацией белого фосфора: 0,05, 0,1 и 0,2% по массе. Аналогично был произведен посев

Streptomyces sp., выделенного из ОСВ с 0,01% белого фосфора, соответствующий *Streptomyces* sp. A8, описанному в работе [11]. Четвертый пересев проводился в среды с концентрацией белого фосфора 0,1, 0,5 и 1% по массе. В этом посеве, помимо аспергилла и стрептомицета, высевался гриб *Trichoderma asperellum* F-1087, любезно предоставленный кафедрой биохимии ИФМиБ КФУ. После данного пересева был произведен посев грибов из среды с максимальной концентрацией белого фосфора (1%) в среду Сабуро с целью проверить жизнеспособность микроорганизмов после выдерживания в неблагоприятных условиях.

Был произведен посев *S.* sp. A8 из среды с фосфатом и *S.* sp. A8 из среды с содержанием белого фосфора 0,5% (при которой не наблюдался рост микроорганизмов) в среду Сабуро, с целью сравнения устойчивости этих двух линий микроорганизма.

Бактерии *Pseudomonas alcaliphila*, выделенные на кафедре биохимии КФУ из ОСВ с белым фосфором, высевали в среды идентичного состава, содержащие 0,01 и 0,05% белого фосфора, в чашки Петри и в плоскодонные колбы на 50 мл. Оптическая плотность измерялась на фотоэлектроколориметре АР-101 (Apel, Япония) при длине волны 540 нм. Второй посев той же культуры *P. alcaliphila* был произведен через 42 дня.

Рост микроорганизмов осуществлялся в термостате при 25°С.

Метод газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХМС) применялся для обнаружения белого фосфора и его предполагаемых метаболитов в культуральной среде после 25 суток роста *A. niger*. Для масс-спектрометрии использовался газовый хроматомасс-спектрометр Shimadzu GCMS-QP2010Ultra (Япония).

Секвенирование фрагмента гена 16S РНК *S.*sp. A8 с целью установления его видовой принадлежности, проводили в ЗАО Евроген (г. Москва). Для определения антибиотической активности *S.* sp. A8, в качестве тест-организмов использованы бактерии *Bacillus megaterium* и *Pseudomonas putida,* пекарские дрожжи *Saccharomyces cerevisiae*. Для определения фитотоксичности использовались семена сорных растений щирица запрокинутая (*Amaranthus retroflexus*) и лебеда голостебельная *(Atriplex nudicaulis),* а также одноклеточная зеленая водоросль (*Chlorella vulgaris).*

Посев в среду с фосфитом калия в качестве источника фосфора проводился следующим образом. Культура *Bacillus subtilis*, описанная в работе [12], высевалась в чашки Петри с модифицированной средой Придхем-Готлиба, содержащей в качестве единственного источника фосфора фосфит калия в концентрациях 0,08 и 0,8%. В качестве контролей выступала среда без источника фосфора и с фосфатом. Чашки с посевом выдерживались в термостате при 37°С в течение 13 суток. Среда с фосфитом была приготовлена следующим образом. Кристаллическая фосфористая кислота H_3PO_3 (ХЧ) была растворена в дистиллированной воде до концентрации 8% (0,8 г/10 мл), pH раствора 2,7. Затем раствор был нейтрализован 5 мл 1% водного KOH до pH 7,9 (благоприятный для роста бактерий). Раствор фосфита калия добавлялся в среды в соотношении 1/10 и 1/100. Конечная концентрация фосфита 0,8%

содержала такое же количество фосфора, как общее количество фосфата в контроле.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ рибосомных белков, проведенный на кафедре биохимии Казанского федерального университета, позволил обнаружить пять видов бактерий, выживших после внесения белого фосфора в ОСВ: *Pseudomonas alcaliphila, Raoultella terrigena, Paenibacillus polymyxa, Lysinibacillus boronitolerans, Bacillus megaterium.* Псевдомонады и ряд бацилл известны как эффективные деструкторы неприродных веществ [13], однако устойчивость к белому фосфору была выявлена для них впервые [14].

Рост в присутствии белого фосфора *Aspergillus niger.* В посеве с *Aspergillus niger* на следующие сутки отмечалось образование черного осадка, предположительно, фосфидов, который на пятые сутки полностью исчез. Следует учесть, что среда Придхем-Готлиба богата ионами переходных металлов, в присутствии которых белый фосфор неустойчив и легко диспропорционирует до нерастворимых фосфидов и водорастворимых солей кислородсодержащих кислот фосфора [15]. По всей видимости, споры плесневого гриба случайно попали в среды с навесками белого фосфора: перед внесением в среды он не подвергался стерилизации в автоклаве при 120°С по причине высокого риска работы с этим веществом, особенно при нагреве. В средах с 0,01% белого фосфора выросло множество мелких колоний *A. niger*, а в средах с 0,05% - меньшее число колоний, но более крупных. По всей видимости, это означает, что в среде с большей концентрацией ксенобиотика не все споры смогли прорасти. *A. niger* полностью подавлял рост бацилл, выделенных из ОСВ, работа с которыми планировалась изначально.

На пятые сутки пересеяли культуру *A. niger*, выросшую при 0,05% белого фосфора, в контрольные среды К (+) и К (–). Через шесть суток после посева наблюдалась следующая картина. В среде К (+) с фосфатом выросло значительное число сравнительно мелких колоний: это означает, что большинство спор проросло, что естественно в благоприятных условиях. В среде К (–) без источников фосфора, колонии выросли немногочисленные, занимающие сравнительно большую площадь, но очень ослабленные (практически прозрачные, с неразвитым мицелием и отдельными конидиеносцами, выглядящими, как россыпь черных точек, а не сплошное черное поле). По всей видимости, сказалась нехватка фосфора: агар, используемый для приготовления среды, содержит примесь фосфата, но это недостаточно для полноценного роста грибов (рис. 1). Известно, что растения и микроорганизмы в природных условиях часто испытывают фосфорное голодание, и вырабатывают к нему ряд адаптаций. Причем, согласно [16], микроорганизмы выдерживают более жесткий дефицит фосфора, что и наблюдалось нами. Любопытно, что в среде с 0,05% белого фосфора колоний выросло меньше, чем в К (+), однако они производили впечатление совершенно нормальных, не испытывающих дефицит питательных веществ [10, 17]. Отсюда следует вывод, что в среде с белым фосфором выживают не все споры гриба, но

выжившие обладают способностью использовать в качестве источника фосфора либо сам белый фосфор, либо продукты его химических превращений. Значительный размер колоний, выросших в присутствии P_4, объясняется менее жесткой конкуренцией между немногими адаптировавшимися культурами.

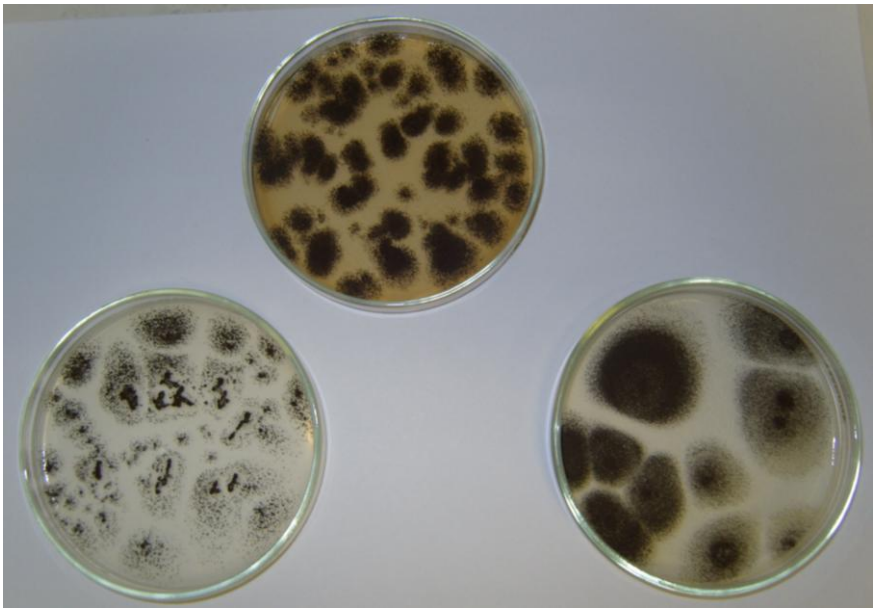


Рис. 1. Первый пересев устойчивых аспергиллов. Слева – среда без источника фосфора: наблюдается рост 33 ослабленных колоний аспергилла. Вверху – среда с фосфатом: наблюдается рост 49 колоний *A. niger*. Справа – среда с 0,05% белого фосфора: наблюдается рост 11 крупных колоний *A. niger*. Чашки сфотографированы через шесть суток после повторного пересева.

После второго пересева, произведенного через 63 дня после первого посева, наблюдался интенсивный рост аспергилла в среде, содержащей 0,01 и 0,05% белого фосфора. Судя по всему, среда с 0,01% белого фосфора более благоприятна для роста грибов: на четвертый день после посева колонии уже приобрели характерную черную окраску, свидетельствующую о спороношении. В среде с 0,05% P_4 колонии на четвертый день еще только приступали к размножению и имели светлую окраску. Отставание в развитии для них продолжало наблюдаться и на 19 сутки после пересева: колонии грибов хотя и потемнели, но все же остались более светлыми, чем колонии при 0,01% белого фосфора. Поскольку черный цвет *A. niger* придают споры, светлая окраска свидетельствует о пониженной фертильности плесневого гриба, растущего при высокой концентрации P_4.

Очередной (третий) пересев на 84 день после первого посева, был произведен в среды с более высокой концентрацией белого фосфора, с целью адаптации гриба к ней. Были выбраны концентрации 0,05, 0,1 и 0,2% P_4. Последняя, самая высокая, концентрация ранее нами никогда не использовалась. Согласно [18], она соответствует тысячекратному превышению ПДК белого фосфора в сточных водах. Тем не менее, даже при столь высоком содержании белого фосфора в среде наблюдался интенсивный рост колоний

гриба. На четвертый день после посева при всех трех концентрациях белого фосфора наблюдалось начало спороношения, хотя при 0,1 и 0,2% P_4 грибы отставали в развитии по сравнению с концентрацией P_4 0,05%. Отставание в развитии у *A. niger* при концентрации белого фосфора 0,1 и 0,2%, по сравнению с 0,05%, наблюдалось и через 18 суток после посева. При самой малой концентрации P_4 колонии к этому времени стали практически черными, тогда как при более высоких имели серую окраску. Возможно, использованные концентрации исследуемого токсиканта отрицательно сказываются на фертильности грибов, хотя полностью не подавляют ее. Тем не менее, результаты посева позволяют заключить, что черный аспергилл легко переносит присутствие белого фосфора в среде даже при концентрации последнего 0,2%.

Четвертый пересев аспергилла был произведен через 112 суток после первого посева. Концентрацию белого фосфора в среде снова увеличили до 0,5 и 1% по массе. При внесении столь большого количества P_4 густой черный осадок в средах выпадал моментально. Среды издавали сильный специфический запах белого фосфора даже спустя несколько суток после посева. Через сутки рост посеянных микроорганизмов еще не наблюдался. Через четверо суток в среде с содержанием белого фосфора 0,5% наблюдался рост мелких колоний аспергилла, имеющих еще белый цвет (то есть рост был сильно замедлен). В средах с 1% белого фосфора через четверо суток после посева рост не наблюдался. По-видимому, выпавший черный осадок фосфидов перевел в нерастворимую форму микроэлементы, присутствующие в среде и необходимые для роста микроорганизмов. Следует отметить, что согласно [18], концентрация белого фосфора 0,5% соответствует 2500 ПДК.

На пятые сутки колонии аспергилла приобрели желтоватый цвет. Ясно, что грибы развивались очень медленно. По-видимому, данные концентрации белого фосфора были близки к предельным, при которых еще возможен рост грибов. На восьмые сутки на поверхности колоний аспергилла наблюдалась россыпь спор, т.е. гриб сохранил способность к размножению! Через 25 суток после пересева все культуральные среды стали прозрачными, без замутнений и взвесей, и не издавали запах белого фосфора, хотя в некоторых из них сохранились отдельные крупинки черного осадка. Через данный промежуток времени был снят ГХМС-спектр пробы среды с 0,5% P_4, на которой рос *A. niger*. Метод газовой хроматографии и ранее успешно применялся для обнаружения следов белого фосфора в биологических матрицах [19]. Анализ ГХМС не выявил присутствия летучих соединений фосфора (P_4, фосфина и прочих) в средах, а нелетучий фосфат не анализируется этим методом. Таким образом, культуральная среда полностью очистилась от белого фосфора и продуктов его неполного окисления.

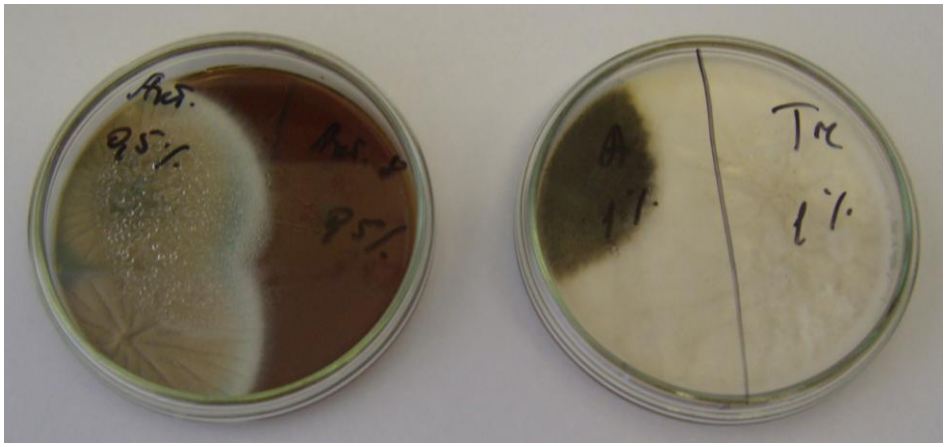


Рис. 2. Рост микроорганизмов в среде Сабуро. Справа – посевы грибов триходермы и аспергилла, пересеянных со среды с 1% белого фосфора. Колония триходермы имеет светлую окраску, и сплошь покрывает значительную часть поверхности среды в чашке Петри. Черная колония аспергилла значительно меньше: его рост замедлен после 19 суток выдерживания в крайне неблагоприятных условиях, что свидетельствет о меньшей устойчивости к белому фосфору. Слева – посевы *S.* sp. и *S.* sp. A8, пересеянных со среды с 0,5% P_4. Колония *S.* sp. с левой стороны чашки покрывает более половины поверхности среды, тогда как рост *S.* sp. A8 не наблюдается. Снимок сделан через семь суток после посева.

Рост в присутствии белого фосфора *Streptomyces* sp. A8. Посев проводился в среды с концентрацией белого фосфора: 0,05, 0,1 и 0,2% по массе, те же самые, в которые был произведен третий пересев аспергилла. Стрептомицет также отлично выдерживал концентрации P_4 вплоть до 0,2%. Кроме того, внешне колонии актиномицета, выросшие на трех концентрациях белого фосфора, практически не отличались.

Рост стрептомицетов при 0,5% не наблюдался и спустя 19 суток после посева. Тем не менее, на рис. 2, слева видно, что актиномицет *S.* sp. A8, пересевавшийся ранее в среды с белым фосфором, сохранил жизнеспособность при концентрации белого фосфора в среде 0,5%, и стал интенсивно расти в среде Сабуро. Следует отметить отсутствие роста *S.* sp. A8, пересевавшегося в среду с фосфатом. Вероятно, этот микроорганизм, изначально выделенный из ОСВ с белым фосфором, частично утратил устойчивость после длительного культивирования без P_4, и погиб в среде с 0,5% белого фосфора. Таким образом, устойчивость к белому фосфору, так же как известные признаки устойчивости к другим ксенобиотикам, является приобретенной и может усиливаться или ослабевать в зависимости от условий культивирования микроорганизмов.

Надо отметить, что на тридцать восьмые сутки посева *S.* sp. приобрел яркую лимонно-желтую окраску, не характерную для исходной культуры (рис. 3, справа). Это в сочетании с тем фактом, что и аспергилл в сходных условиях стал желтым (рис. 3, в центре), позволяет сделать предположение, что желтые пигменты каким-то образом способствуют выживанию микроорганизмов в

присутствии белого фосфора и отсутствии фосфатов. Любопытно, что в литературных источниках встретилась информация о выработке стрептомицетами желтых пигментов феноксазиновой природы гриксазонов в условиях нехватки фосфата [20].

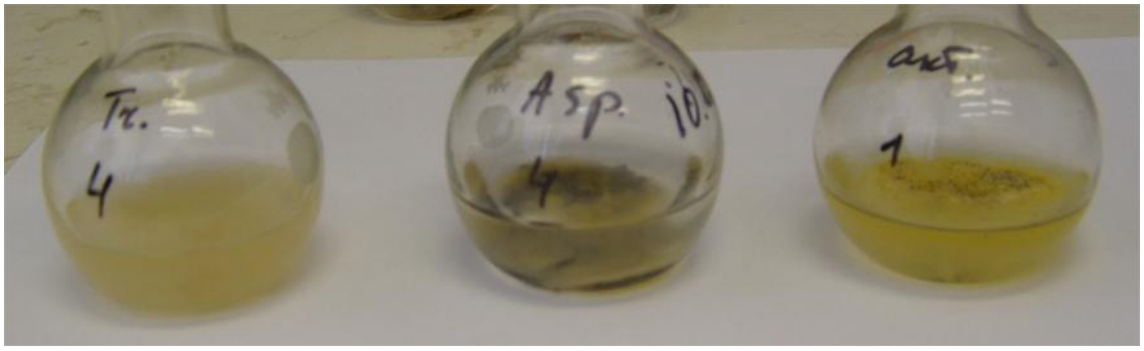


Рис. 3. Второй пересев стрептомицетов и триходермы, и пятый пересев аспергилла. Справа – колония стрептомицета *S.* sp. на поверхности среды с 0,2% белого фосфора, имеющая насыщенный желтый цвет и покрытая россыпью спорангиев. В центре – аспергилл в среде с 0,5% белого фосфора, также имеющий желтоватую окраску. Слева – триходерма в среде с 0,5% белого фосфора, занявшая весь объем колбы и окрасившаяся в характерный кремовый цвет. Снимок сделан через 49 суток после посева.

Рост в присутствии белого фосфора *Trichoderma asperellum* F-1087. Гриб *T. asperellum* F-1087, предоставленный кафедрой биохимии КФУ [21], был посеян при концентрации P_4 0,1, 0,5 и 1%. Через четверо суток в среде с самой малой концентрацией выросла одна крупная колония триходермы, т.е. данный гриб тоже способен усваивать белый фосфор. На пятые сутки колонии триходермы приобрели кремовый цвет (рис. 3, слева).

На восьмые же сутки наблюдался рост колонии триходермы на белом фосфоре при его концентрации 0,5%. В средах с 1% P_4 рост триходермы стал наблюдаться только на 11 сутки после посева. В случае триходермы прослеживается четкая зависимость: чем выше концентрация белого фосфора в среде, тем медленнее растет гриб. На 12 сутки после посева при 0,1% белого фосфора гриб уже спороносил и имел розовую окраску, при 0,5% P_4 колония была еще бесцветная, но уже всплыла на поверхность среды (формирование воздушного мицелия) и имела форму, близкую к правильному кругу, а при 1% колония была еще более бесформенная и росла в толще среды (стадия субстратного мицелия). Через 19 суток наблюдались исходные, взятые для посева, колонии аспергиллов, лежащие на дне колб со средой, содержащей 1% P_4. Они производили впечатление погибших, но это оказалось не так. Дальнейший посев в среду Сабуро (уже без белого фосфора) показал, что аспергилл сохранил жизнеспособность. Это открывает перспективы для дальнейшей селекции аспергилла на увеличение устойчивости.

Триходерма *T. asperellum* F-1087 проявила бóльшую устойчивость к белому фосфору, чем *A. niger* и тем более, чем стрептомицеты. На восемнадцатые сутки после посева триходерма приобрела окраску и начала

спороносить при 0,5% белого фосфора. Следует особо подчеркнуть, что триходерма адаптировалась к таким высоким концентрациям белого фосфора сразу, без предварительного культивирования с рядом пересевов. Ранее данный штамм гриба никогда не выращивался в присутствии белого фосфора. Напомним о том, что концентрация белого фосфора 1% это превышение ПДК в сточных водах в 5000 раз. А ПДК элементного фосфора в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, согласно данным из монографии [22], составляет всего 0,0001 мг/л, т.е. концентрация 1% превышает ее уже в сто миллионов ($1 \cdot 10^8$) раз!

Пересев в среду Сабуро показал интересные результаты. Так, оказалось, что *A. niger* сохранил жизнеспособность после 19 суток культивирования в среде с 1% белого фосфора, несмотря на отсутствие роста: по всей видимости, он находился в ней в состоянии анабиоза, из которого вышел в лишенной токсичности среде (рис. 2, справа). Тем не менее, из-за различий в окраске грибов отчетливо видно, что триходерма росла более интенсивно и ее мицелий занимал бóльшую часть чашки Петри. Это служит еще одним подтверждением ее более высокой устойчивости к белому фосфору.

Рост в присутствии белого фосфора *Pseudomonas alcaliphila.* Бактерии *Pseudomonas alcaliphila*, выделенные на кафедре биохимии КФУ и идентифицированные на приборе Bruker Daltonik MALDI Biotyper [14], высевали в те же самые среды, в которые был произведен второй посев аспергилла, содержащие 0,01 и 0,05% белого фосфора, в двух повторах. Контролем служил посев в среду с фосфатом. Рост культур отслеживался по изменению оптической плотности сред. В контроле (среда с фосфатом) наблюдался интенсивный рост бактерий. Данные по изменению оптической плотности культур показали, что меньшую концентрацию белого фосфора бактерии перенесли легче – в первые шесть дней после посева наблюдалось медленное нарастание оптической плотности в обоих повторах, отражающее рост количества микробных клеток в единице объема среды. На седьмые сутки рост оптической плотности остановился, а на восьмые наблюдалось ее снижение. После этого дальнейшие замеры были прекращены. При большей концентрации в обоих повторах наблюдалось снижение оптической плотности культур на протяжении всех восьми суток наблюдений, указывающее на отсутствие адаптации (табл. 1).

Таблица 1. Кинетика изменения оптической плотности культур *P. alcaliphila* по дням, в зависимости от концентрации белого фосфора в средах*

	Изменение оптической плотности (λ_{540}) по дням после посева				
Концентрация P_4, %	1	2	4	6	8
0,01	0,068	0,070	0,080	0,085	0,081
0,01	0,072	0,072	0,083	0,091	0,085
0,05	0,103	0,079	0,060	0,058	0,062
0,05	0,108	0,084	0,060	0,058	0,056

*Выполнено в двух повторах, первый посев

Внешне все культуральные среды остались бесцветными и прозрачными, т.е. количество бактерий продолжало оставаться очень малым. Поскольку в средах с белым фосфором бактерии росли недостаточно интенсивно, второй посев *P. alcaliphila* производили снова из исходной культуры, т.е. пересев, как в случае с аспергиллами, не был осуществлен. Результаты можно видеть в таблице 2.

Таблица 2. Кинетика изменения оптической плотности культур *P. alcaliphila* по дням, в зависимости от концентрации белого фосфора в средах*

	Изменение оптической плотности (λ_{540}) по дням после посева			
Концентрация P_4, %	1	2	3	5
0,01	0,248	0,299	0,309	0,311
0,05	0,309	0,296	0,290	0,292

*Выполнено в одном повторе, второй посев

Результаты для второго посева, представленные в таблице, хорошо коррелируют с данными для первого. При меньшей концентрации белого фосфора снова наблюдался незначительный рост оптической плотности в первые дни эксперимента. К пятому дню рост фактически вышел на плато. При большей концентрации наблюдалось снижение оптической плотности по сравнению с ее исходным значением.

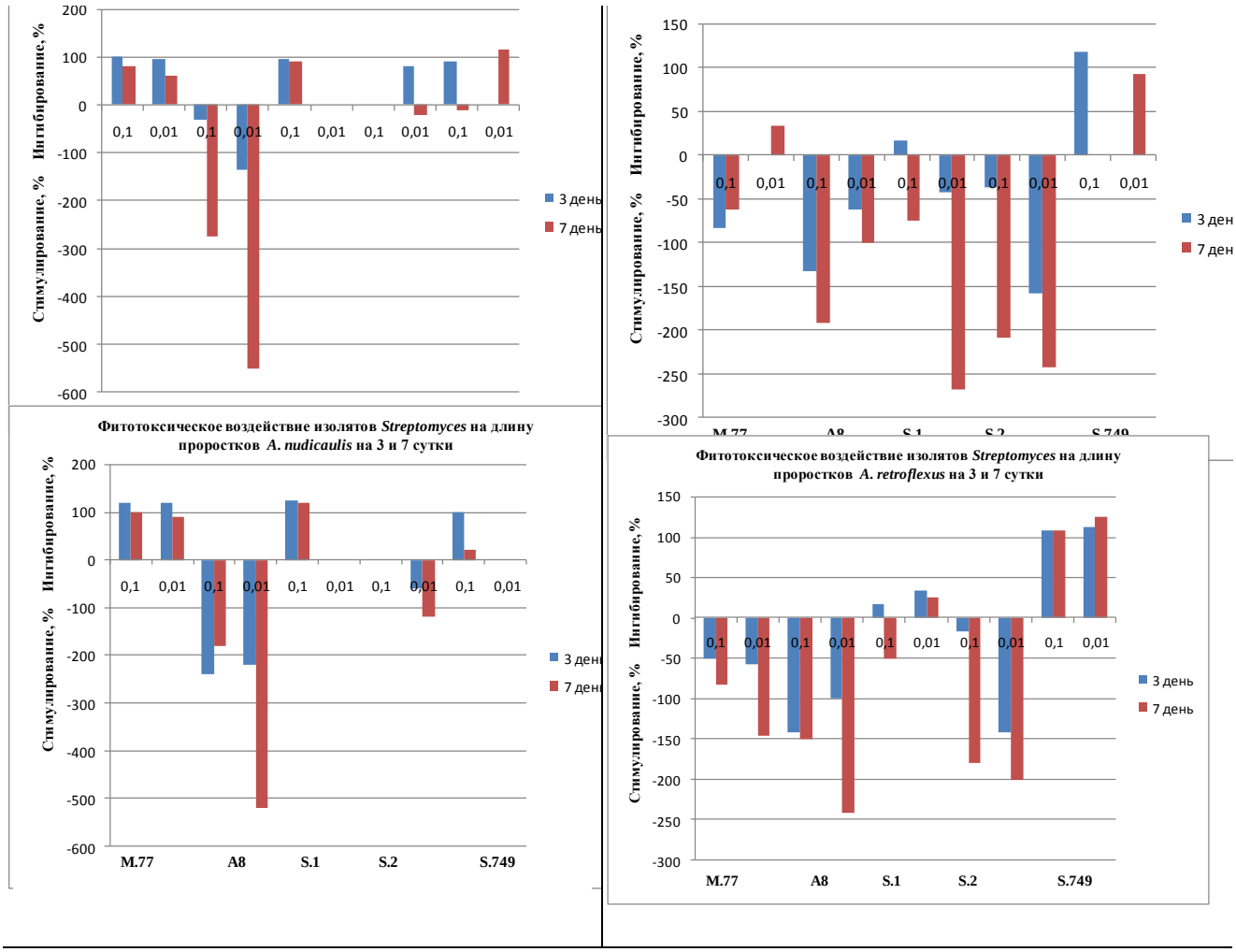
Таким образом, результаты двух посевов псевдомонад продемонстрировали, что эти бактерии, в отличие от грибов и стрептомицетов, не росли в средах, содержащих белый фосфор в качестве единственного источника фосфора. В работе [12] мы уже сообщали о том, что бактерии из рода *Bacillus* выживали при концентрации белого фосфора в ОСВ 0,1%, но только за счет сильного замедления метаболизма и темпа размножения, а не за счет эффективной деструкции этого вещества. Возможно, это справедливо и для *P. alcaliphila*. Если справедлива гипотеза о том, что организмы из разных таксономических групп имеют различную устойчивость к белому фосфору, то это является серьезным аргументом в пользу того, что он разлагается под воздействием ферментных систем, а не только за счет абиотического окисления. Очень интересен ответ на вопрос о роли микроорганизмов в самом первом этапе превращений, затрагивающем непосредственно белый фосфор: подвергается ли он ферментативным реакциям, или его деградация обусловлена сдвигом химического равновесия микроорганизмами, потребляющими продукты абиотического распада белого фосфора? Если верен первый вариант, то это – обнаружение нового вида ферментативной активности.

Можно изобразить следующую гипотетическую схему биодеградации белого фосфора. На первом этапе P_4 диспропорционирует до смеси фосфидов, гипофосфитов, фосфитов и фосфатов. Далее микроорганизмы употребляют водорастворимые окисленные продукты, и тем самым смещают химическое равновесие в сторону дальнейшего окисления фосфора. Наряду с этим, возможен дополнительный путь – наличие ферментов с неизвестным видом активности, для которых белый фосфор является субстратом. Их обнаружение

(или обнаружение новой активности у ранее известных ферментов) стало бы значительным фундаментальным достижением.

На основании полученных данных по морфологии [23] видовая принадлежность штамма А8 была определена как *Streptomyces xanthocidicus*, но данные по геномике ее не подтвердили. Поэтому правильно продолжать называть штамм *Streptomyces* sp. A8. Вызывает интерес тот факт, что штамм *S.* sp. A8 совершенно не проявлял фитотоксического влияния на два вида сорных трав (рис. 4). Вероятно, это связано с тем, что в среде обитания этого штамма (осадки сточных вод) отсутствуют высшие растения. По этой же причине большинство штаммов стрептомицетов, в том числе *S.* sp. A8, не подавляли рост пекарских дрожжей. Зато данный штамм эффективно подавляет зеленые водоросли и бациллы – организмы, близкие к обитающим в сточных водах (рис. 4, внизу) [11]. В работе [12] сообщается, что представители рода *Bacillus* также вырабатывают адаптации к присутствию белого фосфора, следовательно, бациллы и *S.* sp. A8 могут конкурировать даже в условиях сильнейшего химического загрязнения, что не может не вызывать удивление. Этим и объясняется угнетающее влияние *S.* sp. A8 на *B. megaterium*. Возможно, и присутствие ядовитого вещества повлияло на свойства культуры, у которой пропала необходимость синтезировать собственные токсины.

В работе [12] мы исследовали состав метаболитов белого фосфора в культуральной среде, в которой росли сенные палочки (*Bacillus subtilis*), выделенные нами ранее из ОСВ, содержащего 0,1% белого фосфора. В спектре ^{31}P ЯМР наблюдались сигналы фосфата и фосфита (рис. 5). Следовательно, вызывала интерес возможность наблюдения роста бактериальной культуры в среде, содержащей фосфит в качестве единственного источника фосфора. Такой посев был нами проведен. В контроле с фосфатом в качестве источника фосфора, разумеется, наблюдался интенсивный рост колоний бацилл. В среде без источника фосфора рост не наблюдался даже через 13 суток после посева, что также естественно. В средах с 0.08 и 0.8% фосфита калия в качестве единственного источника фосфора рост колоний не наблюдался, однако изначально гладкая поверхность агара стала щербатой – углубления образовались в результате метаболизма бактерий. Таким образом, жизнедеятельность микроорганизмов наблюдалась, но очень слабая, бактерии практически не размножались. Видимые колонии не сформировались даже спустя 13 суток, что для прокариот является очень продолжительным сроком. По-видимому, фосфит для данной культуры бактерий является трудноусваиваемым субстратом [24]. Данный результат хорошо коррелирует с данными, о том, что выделенные из ОСВ бактерии устойчивы к белому фосфору, но не способны его усваивать.



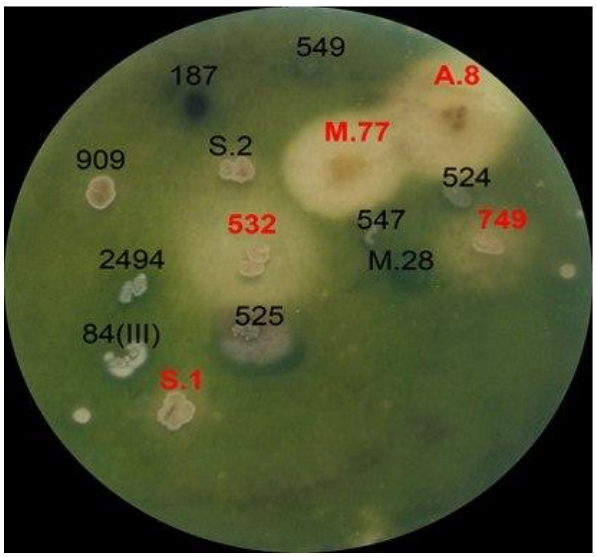


Рис. 4. Слева. Фитотоксическое воздействие *Streptomyces* на длину корней (вверху) и проростков (внизу) *A. nudicaulis* на 3 и 7 сутки. Справа. Фитотоксическое воздействие *Streptomyces* на длину корней (вверху) и проростков (внизу) *A. retroflexus* на 3 и 7 сутки. Фотография внизу - колонии стрептомицетов в культуре одноклеточной зеленой водоросли *C. vulgaris*. Штамм А8 (вверху справа) подавляет рост хлореллы на значительном расстоянии.

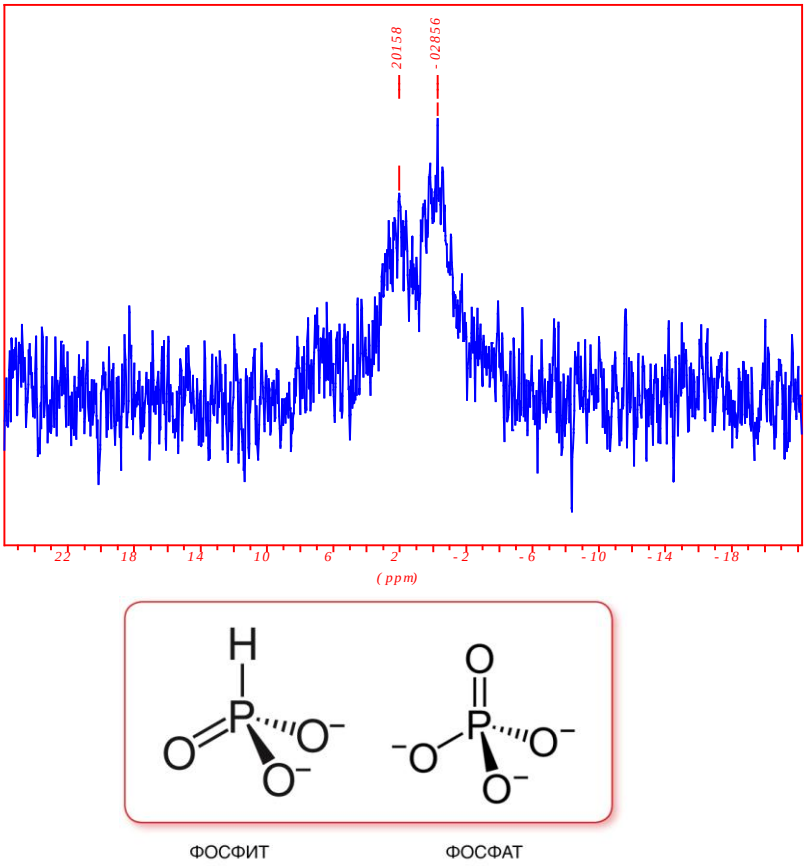


Рис. 5. Вверху. Спектр ^{31}P ЯМР, снятый с пробы культуральной среды, содержащей в качестве единственного источника фосфора белый фосфор. Наблюдаются сигналы фосфата -0,3 ppm и фосфита при 2,0 ppm . Эти вещества могли образоваться только в результате окисления белого фосфора (см. [10]). Внизу. Структурное сходство фосфата и фосфита, определяющее токсические свойства последнего.

ВЫВОДЫ

Впервые достоверно продемонстрировано включение белого фосфора в биомассу растущих микроорганизмов. Согласно современным представлениям, ни один живой организм не способен поддерживать жизнедеятельность в отсутствии фосфатов. Фосфор играет ключевую роль в метаболических процессах – это является биологической аксиомой. Поэтому рост микробных культур в среде, содержащей белый фосфор в качестве единственного источника фосфора, сам по себе свидетельствует о том, что элементный фосфор окисляется до фосфата и, таким образом, полностью обезвреживается.

Разнообразие микроорганизмов, потенциально способных вырабатывать устойчивость к белому фосфору, достаточно велико. Это бациллы, псевдомонады, стрептомицеты, плесневые грибы и ряд других. Известно, что микроорганизмы адаптируются к токсическому загрязнению окружающей среды разнообразными способами. Это означает, что понятия «устойчивость штамма к загрязнению» и «биодеградация» тесно взаимосвязаны, но не тождественны [25]. В нашем случае, плесневые грибы растут в культуральных средах, содержащих до 1% P_4, стрептомицеты – до 0,2%, тогда как бактерии –

псевдомонады и бациллы – практически не растут, а впадают в анабиоз даже при значительно меньших концентрациях. Это является аргументом в пользу метаболического окисления белого фосфора, в котором задействованы ферментные системы приспособленных организмов. Если бы имело место чисто химическое окисление белого фосфора кислородом воздуха, то таксономическая принадлежность микробов не оказывала бы влияния на их рост.

Список литературы:

1. *Khomenkov V.G., Shevelev A.B., Zhukov V.G., Zagustina N.A., Bezborodov A.M., Popov V.O.* // Applied Biochemistry and Microbiology. 2008. Vol. 44. No. 2. P. 117.
2. *Wolfe-Simon F., Switzer Blum J., Kulp T.R., Gordon G.W., Hoeft S.E., Pett-Ridge J., Stolz J.F., Webb S.M., Weber P.K., Davies P.C.W., Anbar A.D., Oremland R.S.* // Science. 2010. Vol. 332. No. 6034. P. 1163.
3. *Dantas G., Sommer M.O.A., Oluwasegun R.D., Church G.M.* // Science. 2008. Vol. 320. No. 5872. P. 100.
4. *Перушкина Е.В., Шагинурова Г.И., Сироткин А.С., Васюнина Ю.В., Миндубаев А.З., Минзанова С.Т.* // Химическая промышленность сегодня. 2008. № 7. С. 42.
5. *Миндубаев А.З., Яхваров Д.Г.* // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39. № 7. С. 1.
6. *Singh B.K., Walker A.* // FEMS Microbiol Rev. 2006. Vol. 30. P. 428.
7. *Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Кулик Н.В., Сапармырадов К.А., Хаяров Х.Р., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г.* // Химическая безопасность. 2017. Т. 1. № 1. С. 177.
8. *Seviour R.J., Nielsen P.H.* Microbial Ecology of Activated Sludge. London: IWA Publishing, 2010.
9. *Миндубаев А.З., Белостоцкий Д.Е., Минзанова С.Т., Миронов В.Ф., Алимова Ф.К., Миронова Л.Г., Коновалов А.И.* // Ученые записки КГУ. Сер. Естеств. науки. 2010. Т. 152. Кн. 2. С. 178.
10. *Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Горбачук Е.В., Кулик Н.В., Алимова Ф.К., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Сапармырадов К.А., Хаяров Х.Р., Яхваров Д.Г.* // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 41. № 3. С. 54.
11. *Болормаа Ч., Сапармырадов К.А., Алимова Ф.К., Миндубаев А.З.* // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38. № 6. С. 147.
12. *Миндубаев А.З., Алимова Ф.К., Ахоссийенагбе С.К., Волошина А.Д., Горбачук Е.В., Кулик Н.В., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г.* // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 37. № 3. С. 67.
13. *Wackett L.P.* // Nature biotechnology. 2003. Vol. 21. No. 2. P. 136.
14. *Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Горбачук Е.В., Кулик Н.В., Ахоссийенагбе С.К., Алимова Ф.К., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Панкова А.В., Болормаа Ч., Сапармырадов К.А., Яхваров Д.Г.* // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 40. № 12. С. 1.
15. *Peruzzini M., Gonsalvi L., Romerosa A.* // *Chem. Soc. Rev.* 2005. Vol. 34. No. 12. P. 1038.
16. *Киселева М.А.* Дис...канд.биол.наук. С-Пб: Ботанический институт им. В.Л. Комарова РАН 2008. 23 с.
17. *Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Валидов Ш.З., Яхваров Д.Г.* // Природа. 2017. № 5. С. 29.
18. Patent 5549878 US, 1996.
19. *Johnston J.J., Goldage D.A., Kohler D.J., Cummings J.L.* // Environ. Sci. Technol. 2000. Vol. 34. No. 9. P. 1856.
20. *Ohnishi Y., Furusho Y., Higashi T., Chun H.-K., Furihata K., Sakuda S., Horinouchi S.* // J. Antibiot. (Tokyo). 2004. Vol. 57. No. 3. P. 218.
21. Патент 2603259 РФ, 2016.

22. *Алексеенко В.А., Бузмаков С.А., Панин М.С.* Геохимия окружающей среды. Пермь: Издательство Пермского государственного национального исследовательского университета, 2013.
23. *Waksman S.A.* The Actinomycetes. Classification, Identification and Description of Genera and Species. Baltimore: The Williams and Wilkins Company, 1961. Vol. 2.
24. *Миндубаев А.З., Бабынин Э.В., Волошина А.Д., Валидов Ш.З., Кулик Н.В., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Аккизов А.Ю., Яхваров Д.Г.* // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 47. № 7. С. 1.
25. *Наумова Р.П.* Микробный метаболизм неприродных соединений. Казань: Изд-во Казанского университета, 1985.

INVOLVING WHITE PHOSPHORUS INTO NATURAL CYCLE OF BIOGENIC ELEMENTS

A. Z. Mindubaev**, A. D. Voloshina, N. V. Kulik, K. A. Saparmyrado*[1], *Kh. R. Khayarov*[1], *S. T. Minzanova, L. G. Mironova, and D. G. Yakhvarov

State Budgetary-Funded Institution of Science Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan',
*e-mail: mindubaev@iopc.ru
[1]Kazan (Volga region) Federal university, Kazan'

Received June 27, 2017

Abstract – The results of examining biodegradation of a hazardous toxicant – white phosphorus are presented, which confirm a hypothesis of involving elemental phosphorus into natural cycle of biogenic elements. The involvement of white phosphorus in the biomass of growing microorganisms after their inoculation into culture media containing white phosphorus as the single source of phosphorus has been reliably demonstrated for the first time. It has been shown that microorganisms of different taxonomic groups (i.e. bacteria, mold fungi, streptomycetes) exhibit different kinds of resistance to white phosphorus in the course of its biodegradation. A hypothetical scheme is proposed for biodegradation of white phosphorus in the open environment.

Keywords: detoxification, white phosphorus, *Pseudomonas alcaliphila*, *Streptomyces* sp., *Aspergillus niger, Trichoderma asperellum*, culture medium, chemical equilibrium, phosphorus natural cycle.

Утилизация и биодеградация отходов

УДК 631.4 DOI: 10.25514/CHS.2017.2.10996

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКОГО ТОПЛИВА ПУТЕМ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ И МАЗУТА

А. А. Исаков, Г. О. Торосян*

Национальный политехнический университет Армении, г. Ереван, Армения,
*e-mail: gagiktorosyan@seua.am

Поступила в редакцию 16.10.2017 г.

Представлены результаты разработки технологии получения жидкого топлива путем совместного пиролиза смеси углеродсодержащих отходов, мазута и низкокалорийных углей в присутствии местных алюмосиликатов. Технология обеспечивает получение жидких транспортных и котельных топлив, а также химического сырья, которое может быть использовано в основном органическом синтезе. Технология представляет собой альтернативу традиционному использованию нефти или газа в качестве основного источника энергии, при этом она является более эффективной и безопасной, чем традиционное сжигание угля.

Ключевые слова: пиролиз, переработка мазута, уголь, местные алюмосиликаты, котельное топливо, химическое сырье, альтернативные источники энергии.

ВВЕДЕНИЕ

Поиск альтернативных источников энергии является жизненно важной задачей для стран с ограниченными природными ресурсами, таких как Армения, учитывая, что цены на природные энергоносители переменчивы, и принимая во внимание вопрос энергетической независимости, который является одним из условий национальной безопасности страны.

Армения лишена запасов нефти и газа, вследствие чего эти закупаемые энергоносители не могут рассматриваться в качестве единственного, или даже главного энергоресурса для республики. В то же время в Магавузском и других районах имеются залежи бурого угля.

Бурый уголь является дешевым невостребованным энергетическим ресурсом республики по той причине, что его использование в качестве топлива в котлах представляет собой некоторые неудобства из-за его высокой влажности и сравнительной низкой калорийности, а также большого содержания в нем мелких фракций. В то же время благодаря доступности и низкой цене угля, его переработка становится все более многообещающей перспективой при разработке альтернативных синтетических топлив.

Использование топлива, полученного из углей, экологически более безопасно, чем прямое сжигание углей, и снижает ущерб окружающей среде. К таковым видам топлива относятся: облагороженный или «чистый уголь»,

синтетические газообразные и синтетические жидкие топлива, полученные переработкой угля.

Синтетические жидкие топлива (СЖТ) – это сложные смеси углеводородов, которые получают из сырья не нефтяного происхождения.

Уголь – твердое вещество с молярным отношением содержания водорода к углероду (H/C), равным 0,8. Для сырой нефти этот коэффициент H/C находится в диапазоне 1,3 – 1,9; для бензина и дизельного топлива составляет 2. Для того чтобы преобразовать уголь в СЖТ, необходимо обогатить его водородом и удалить из него кислород и золу, а также азот и серу. Чтобы преобразовать уголь в жидкое топливо, необходимо ввести в его структуру недостающий водород. Это можно осуществить методом прямого или непрямого ожижения или же совместным пиролизом угля с донорами водорода (что более доступно).

Методы ожижения многостадийны и требуют сложного оборудования. Это особенно относится к прямому ожижению (гидрогенизации) углей при высоком давлении водорода (10-70 МПа), что предполагает большие удельные капиталовложения в сооружение соответствующих установок.

Еще одним из направлений получения СЖТ является термическая конверсия сырья без участия кислорода или воздуха (коксование, пиролиз), с получением твердых, жидких и газообразных продуктов. Жидким продуктом в этом случае является пиролизное масло, которое используется напрямую или перерабатывается в моторное топливо, химикаты и другие продукты.

Основным фактором, влияющим на скорость протекания пиролиза и выход продуктов, является температура проведения процесса. В зависимости от температуры проведения процесса, выделяют низкотемпературный (менее 400°C), среднетемпературный (400-600°C) и высокотемпературный (при температурах выше 600°C) пиролиз. На выход продуктов также оказывают влияние наличие и подбор каталитической системы, с помощью которой можно регулировать также отношение газообразных и жидких продуктов в конечной смеси.

Несмотря на огромное количество работ по получению жидкого топлива из бурого угля, актуальной остается задача использования эффективных каталитических систем, обеспечивающих высокий выход продукта в сочетании с экологичностью процесса и упрощенной технологией [1-3].

Целью настоящей работы было исследование возможности получения жидкого топлива из бурого угля посредством пиролиза с обеспечением высокого выхода продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали бурый уголь Магавузского месторождения НКР. Для обеспечения необходимого количества атомов водорода к угольным навескам добавляли топочный мазут, а также тяжелые кубовые жидкие остатки проведенной ранее пиролизной переработки изношенных автошин [4].

Элементный состав исходного сырья, использованного нами в ходе экспериментов, представлен в таблице 1.

В качестве катализатора процесса был использован размельченный цеолит, а именно природный клиноптилолит состава $(Na_2,K_2,Ca)O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}10SiO_2{\cdot}8H_2O$ из месторождения Нор Кохб, Ноемберянского региона РА. Выбор обусловлен известными хорошими каталитическими свойствами материала при его использовании в органическом синтезе и нефтепромышленности [5].

Таблица 1. Элементный состав исходного сырья

Компонент	Элементный состав, %				
	C	H	O	N	S
Бурый уголь	65 – 70	5 – 8	18 – 30	0,5 – 1,5	0,5 – 3
Пиролизный остаток	80	15	2,7		не определен
Мазут	86,58	12,04	0,30		0,85

Пиролиз смеси бурого угля и тяжелых нефтяных остатков проводился на лабораторной установке, состоящей из высокотемпературной печи (до 1200°С) с возможностью регулирования температуры, системы ступенчатого охлаждения парогазовой смеси, а также сборников жидких и газообразных продуктов. Принципиальная схема процесса представлена на рисунке 1.

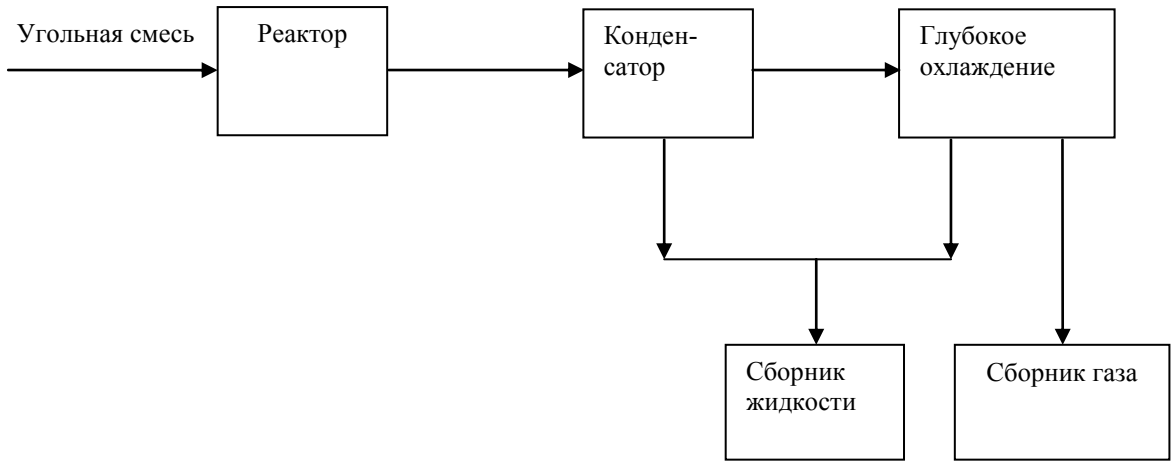


Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки пиролиза исходной смеси.

Для определения каталитической активности клиноптилолита процесс пиролиза смеси угля и тяжелых нефтеостатков проводили как без добавления цеолита, так и, дублируя параметры эксперимента с добавлением его до 40% от массы угля.

Предварительно перемешанные исходные вещества помещались в реактор. Затем его закрывали и нагревали до необходимой температуры. После

окончания процесса пиролиза, нагрев прекращали. Об окончании процесса судили по прекращению образования конденсата, стекающего в сборники жидкой фазы. Накопленная в сборнике углеводородная жидкость подавалась на анализ. Во всех случаях длительность процесса образования жидкой фазы составляла 30 минут.

Состав смесей и параметры проведения экспериментов приведены в таблице 2.

Таблица 2. Состав смесей и параметры совместного пиролиза бурого угля и тяжелых нефтеостатков

Параметр	Без катализатора	С применением катализатора
Количество бурого угля, г	5	
Количество тяжелых остатков пиролиза шин, г	10	
Количество мазута, г	10	
Количество клиноптилолита, г	-	2
Температура в реакторе, °С	300, 400, 500, 600	
Давление в реакторе, атм	1	
Длительность процесса пиролиза, мин	30	

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемая нами технология пиролитической переработки углеводородного сырья в топливо основана на нагреве исходной смеси компонентов до температуры 400-600°С при атмосферном давлении, без доступа кислорода.

При нагреве такой смеси без доступа кислорода, под действием температуры протекают сложные химические процессы распада и риформинга, в результате чего образуются новые смеси жидких веществ, подобных нефтяным фракциям. Механизм протекающих химических превращений до конца не выявлен, в частности из-за непостоянного состава исследуемого сырья. Большинство методов интенсификации процессов переработки углей в жидкие топлива связаны с разработкой эффективных катализаторов, которые ускоряют превращения органической массы угля.

Для определения влияния степени помола угля и соотношения компонентов была проведена серия экспериментов при одинаковой температуре и длительности процесса (400°С, 1,5 часа), в результате которых

было установлено, что оптимальным соотношением уголь : мазут является 1 : 2, степень помола угля до 4 мм. При соблюдении этих параметров выход жидкой фракции получался максимальным. Далее эксперименты были продолжены с учетом этих параметров.

Были проведены также процессы пиролиза при различных температурах бурого угля отдельно, однако жидких продуктов в этом случае получено не было.

Результаты экспериментов совместного пиролиза бурого угля с источниками водорода: тяжелыми остатками, полученными при пиролизе изношенных шин, и мазутом обобщены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты совместного пиролиза бурого угля с донорами водорода различного типа

Донор водорода	Темпратура, °С	Без катализатора		С катализатором	
		Газовая фаза, г	Жидкая фаза, г	Газовая фаза, г	Жидкая фаза, г
Пиролизный остаток	300	1,0	10,2	1,3	10,3
	400	0,5	10,4	1,0	10,8
	500	0,6	10,6	0,95	10,8
	600	0,9	10,3	1,15	10,5
Мазут	300	0,9	10,1	1,55	10,5
	400	0,9	10,4	1,6	10,9
	500	0,8	10,1	1,3	10,4
	600	0,9	9,8	1,4	10,1

Как видно из приведенных данных, применение цеолитового катализатора привело к увеличению выхода как жидких, так и газообразных соединений. Наибольший выход жидкой фракции наблюдается в системе уголь-мазут при температуре процесса 400°С.

С целью выявления свойств, а также состава продуктов пиролиза, полученное пиролизное масло подвергли предварительному анализу. Анализ пиролизата проводили на высокоэффективном жидкостном хроматографе фирмы «Люмекс» со спектрофотометрическим детектором «Люмахром СФД 3220». Для анализа использовалась подвижная фаза (ацетонитрил), хроматографическая колонка (длина 150 мм, внутренний диаметр 2,1 мм, неподвижная фаза Kromasil C18, 5 – 6 мкм). В результате анализа в смеси удалось идентифицировать вещества, аналогичные трем самым используемым веществам многотоннажного органического синтеза со следующим содержанием: бензол – 7,25%, толуол – 26,15%, ксилол – 27,78%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, можно предположить, что при температуре пиролиза, близкой к 400°С, происходит расщепление молекулярных связей в исходном сырье с последующей перегруппировкой образовавшихся радикалов, что приводит к образованию новых молекул, в том числе и ароматического ряда, с последующей конденсацией в жидкие фракции, со свойствами аналогичными

свойствам нефти. Из полученных жидких фракций впоследствии можно получить индивидуальные вещества, пригодные для дальнейшего использования в органическом синтезе, или же подвергнуть эти фракции перегонке с целью получения топлива различного назначения.

Список литературы:

1. *Крылова А.Ю., Козюков Е.А.* // Химия твердого топлива. 2007. № 6, С. 16.
2. *Байкенов М.И., Омарбеков Т.Б., Ма Фэн Юнь, Амерханова Ш.К., Уали А.С.* // Химия твердого топлива. 2011. № 4. С. 56.
3. *Кричко А.А., Лебедев В.В., Фарберов И.Л.* Нетопливное использование углей. М.: Недра, 1978. С. 215.
4. *Торосян Г.О., Акопян Ж.С., Исаков А.А. и др.* // Экологический Вестник Северного Кавказа. 2015. Т. 11. № 2. С. 25.
5. *Торосян Г.О., Исаков А.А.* // Вестник инженерной академии Армении. 2014. Специальный выпуск. С. 76.
6. *Гейтс Б.К., Кртцир Дж., Шуйт Г.* Химия каталитических процессов. Пер. с англ. М.: Мир, 1981. С. 552.

TECHNOLOGY FOR PRODUCING LIQUID FUELS THROUGH PROCESSING CARBON-CONTAINING WASTES AND FUEL OIL

A. A. Isakov and G. O. Torosyan*

National Polytechnic University of Armenia, Yerevan, Armenia,
*e-mail: gagiktorosyan@seua.am

Received October 16, 2017

Abstract – The results of the development of technology for producing liquid fuels through the joint pyrolysis of a mixture of carbon-containing wastes, fuel oil and low-energy coals in the presence of local aluminosilicates, are presented. The technology provides production of liquid transport and boiler fuels, as well as chemical raw materials, which can be further used in general organic synthesis. The procedure can represent an alternative for the convenient use of oil or gas as the main energy source, in addition, it is more efficient and safer than the traditional coal combustion.

Keywords: pyrolysis, processing of fuel oil, coal, local aluminosilicates, boiler fuel, chemical raw materials, alternative energy sources.

Утилизация и биодеградация отходов

УДК 54.057 DOI: 10.25514/CHS.2017.2.10997

ПОЛУЧЕНИЕ ИОНИТОВ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ОТХОДОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА

М. В. Базунова, Р. А. Мустакимов*, Ф. Р. Гимаева

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Башкирский государственный университет, г. Уфа, *e-mail: robmust@mail.ru

Поступила в редакцию 19.10.2017 г.

Разработан метод синтеза катионообменного материала на основе отходов вторичного полипропилена (ВПП) путем предварительного окисления ВПП и последующей прививки полиакриловой кислоты (ПАК). При этом статическая обменная емкость (СОЕ) образцов ВПП с привитыми цепями ПАК составила 1,4-2,0 мг-экв/г. В качестве другого способа модификации отходов полипропилена использовали сульфирование немодифицированного ВПП и образцов ВПП, модифицированных предварительным окислением. Установлено, что модифицированные окислением образцы ВПП в большей степени подвергаются сульфированию и имеют более высокие значения СОЕ.

Ключевые слова: полимеризация, полипропилен, ионообменные материалы, модификация отходов, вторичный полипропилен.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день химическая модификация полимеров с целью улучшения их эксплуатационных свойств является актуальным направлением, используемым в рециклинге материалов, в том числе полимерных. При этом часто основной целью химической модификации является целенаправленное изменение характеристик поверхности полимера при одновременном сохранении свойств исходных материалов в объеме. В частности, химическая модификация применяется при создании эффективных защитных покрытий, улучшении механических свойств композиционных материалов, изменении в нужном направлении сорбционных, адгезионных и электрических характеристик материалов [1–5]. Важно отметить, что химическое модифицирование поверхности является также перспективным методом утилизации отходов полимерных материалов. При его использовании экономятся затраты на создание нужных форм материалов, так как исходные полимеры могут иметь необходимую форму (пленка, волокно, гранулы и др.).

Ранее на кафедре высокомолекулярных соединений и общей химической технологии Башкирского государственного университета был разработан способ получения волокнистых ионитов и ионообменных мембран на основе отходов полипропиленового волокна путем их предварительного окисления и последующей прививки цепей полиэлектролитов (полиакриловой кислоты (ПАК)) в водной среде [6].

Целью данной работы является разработка простых и доступных методов химического модифицирования поверхности вторичного дробленого полипропилена (вторичный полипропилен - ВПП) разных производителей как метода создания ионообменных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследовании использовались отходы производства полимерных материалов марки 350 белый Мастербатч 22, сответствующие полипропилену марки Н-350FF/3 и представляющие собой дробленый материал из некондиционных изделий, производимых методом литья под давлением в технологическом производстве ООО «ЗПИ Альтернатива» (Республика Башкортостан, г. Октябрьский) и ВПП ТПК «МИР» (г. Уфа). Образцы промывали водопроводной, потом дистиллированной водой и сушили.

Методика окисления отходов полимерных материалов

1,5 г отходов ВПП загружают в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, механической мешалкой и барботером для подачи воздуха. Добавляют 150 мл раствора пероксида водорода с концентрацией 2,7 М (43,5 мл 30%-ного H_2O_2 + 106,5 мл дистиллированной воды), расчетное количество $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, нагревают при перемешивании до 70–90°С и подают воздух с помощью компрессора в течение 12 часов. По окончании процесса раствор пероксида водорода сливают, образец тщательно промывают сначала водопроводной, затем дистиллированной водой, сушат на воздухе при комнатной температуре. После анализа на содержание гидропероксидных групп (ГП) полученный образец обрабатывают 10 мл изопропилового спирта, 2,5 мл ледяной уксусной кислоты, 2,5 мл натрия йодистого и выдерживают при температуре 80°С в течение 10-15 минут, потом ставят в темное место на 20 минут. Затем образец отфильтровывают, промывают дистиллированной водой и сушат на воздухе.

Методика прививки акриловой кислоты (АК) к предварительно окисленным отходам ВПП

В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, механической мешалкой, заливают 24 мл 15% раствора акриловой кислоты (АК), продувают аргоном. Затем загружают навеску окисленного ВПП с концентрацией гидропероксидных групп $3{,}8 \cdot 10^{-3}$ моль/г, необходимое количество FeSO4·7H2O, H_2O_2 и нагревают при перемешивании при температуре 75°С в течение 4,5 часов в атмосфере аргона. По окончании процесса образец тщательно промывают сначала водопроводной, затем дистиллированной водой, после высушивают при комнатной температуре.

Методика обработки раствором хлорсульфоновой кислоты (ХСК) предварительно окисленного полимерного материала

В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, механической мешалкой и капельной воронкой,

загружают навеску предварительно окисленного ВПП, добавляют 40 мл четыреххлористого углерода (ЧХУ) или хлороформа. В капельную воронку заливают раствор ХСК в ЧХУ или хлороформе в соотношении 2 : 14, предварительно проверив ее на герметичность. Прикапывают раствор ХСК в течение 2 часов при температуре 50°С. После окончания процесса образец тщательно промывают раствором 1% H_2SO_4, а затем дистиллированной водой и сушат на воздухе при комнатной температуре.

Статическую обменную емкость (СОЕ) полученных ионообменных материалов определяли по ГОСТ 20255.1–89.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Объектом исследований в работе являлись отходы полипропилена - ВПП. В качестве метода предварительной модификации отходов было выбрано их окисление с образованием гидропероксидных групп (ГП) (рис. 1).

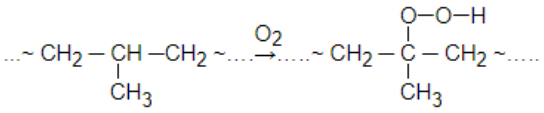


Рис. 1. Окисление полипропилена с образованием гидропероксидных групп.

Проведение дальнейшей химической модификации может быть осуществлено путем последующих превращений образовавшихся в результате окисления гидропероксидных групп. Так, термическое разложение ГП-групп приводит к возникновению на поверхности свободных радикалов и инициированию роста привитых цепей.

Модифицирование отходов ВПП прививкой ПАК

Разработанный на кафедре высокомолекулярных соединений и общей химической технологии БашГУ метод получения ионообменных материалов на основе отходов полпропиленового волокна применен для получения гранулированного катионита на основе отходов ВПП, путем их предварительного окисления и последующей прививки цепей полиакриловой кислоты. Очистку мономеров от ингибитора перед прививкой не проводили, так как предварительные опыты показали, что гомополимеризация АК в водной среде в присутствии инициирующей системы H_2O_2/Fe^{2+} протекает без существенного индукционного периода. Прививку осуществляли при температуре 70°С в атмосфере инертного газа в присутствии инициатора, характерного для водной среды – пероксида водорода.

Степень прививки для синтезированных образцов, определенная по привесу ΔР привитого материала в процентах по отношению к весу исходного материала, и статическая обменная емкость образцов ВПП с привитыми цепями ПАК приведены в таблице 1.

Модифицирование отходов ВПП взаимодействием с хлорсульфоновой кислотой

Наиболее широко применяемым в промышленности сильнокислотным катионитом является катионит КУ-2, получаемый сульфированием сополимера

стирола с дивинилбензолом с использованием в качестве сульфирующего агента хлорсульфоновой кислоты [7]. Отходы изделий из карбоцепных полимеров, особенно ВПП, являются удобным исходным сырьем для получения катионита, аналогичного катиониту КУ-2. В связи с этим был предложен второй способ модификации отходов ВПП, а именно взаимодействие с хлорсульфоновой кислотой (ХСК) как немодифицированных отходов ВПП, так и модифицированных предварительным окислением и последующим восстановлением йодоводородной кислотой образовавшихся на поверхности материала ГП-групп до гидроксильных групп [8].

Предполагается, что в немодифицированных предварительным окислением образцах отходов изделий из карбоцепных полимеров во взаимодействие с ХСК вступают вторичные и третичные атомы углерода, и в результате на поверхности полимерного материала появляются сульфохлоридные группы, которые при дальнейшем кислотном гидролизе превращаются в сульфогруппы. В модифицированных предварительным окислением образцах отходов ВПП, взаимодействие с ХСК может идти как по вторичным и третичным атомам углерода цепи, так и по ОН-группам (рис. 2). Свойства продуктов взаимодействия ХСК с отходами вторичного ПП представлены в таблице 2.

Таблица 1. Условия прививки АК к поверхности окисленных отходов ВПП

№	Объект модифицирования	Реагент	Концентрация ГП**-групп в исходном материале, 10^{-3} моль/г	Привес, %	СОЕ привитых образцов, мг-экв/г
1	ВПП 350 белый Мастербатч 22	15% АК*, H_2O_2/Fe^{+2}	4,2	14,8	2,0
2	ВПП ТПК «МИР»	15% АК*, H_2O_2/Fe^{+2}	2,7	13,5	1,4

*АК – акриловая кислота, **ГП – гидропероксидная группа

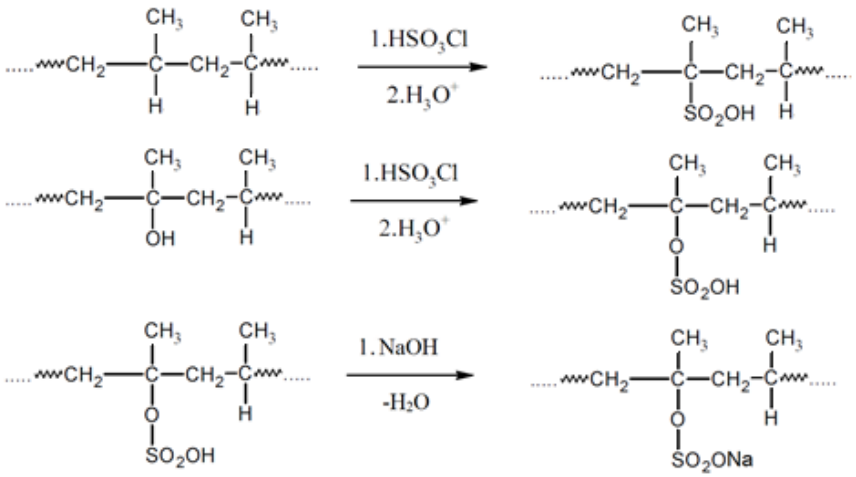


Рис. 2. Взаимодействие модифицированных и немодифицированных образцов отходов изделий из ВПП с ХСК.

Таблица 2. Условия взаимодействия ХСК с отходами ВПП

№	Объект модифицирования	Реагент	Среда	Концентрация ГП-групп в исходном материале, 10^{-3} моль/г	СОЕ привитых образцов, 10^{-4} мг-экв/г
1	ВПП 350 белый Мастербатч 22	1% р-р HSO_3Cl	$CHCl_3$	5,7	3,9
2	ВПП ТПК «МИР»	1% р-р HSO_3Cl	$CHCl_3$	5,5	3,8

Из полученных данных следует, что модифицированные окислением отходы ПП в большей степени подвергаются воздействию ХСК и, соответственно, имеют большую статическую обменную емкость. Отходы ВПП, и модифицированные, и немодифицированные, в изученных условиях сульфируются и сульфатируются в незначительной степени. Вероятно, данный факт можно объяснить тем, что окисление отходов ВПП не приводит к заметному накоплению ГП-групп на поверхности материала, поэтому после восстановления йодистоводородной кислотой концентрация ОН-групп невелика и, соответственно, мала концентрация введенных гидросульфатных групп после обработки ХСК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработан метод получения гранулированного катионита на основе отходов ВПП путем их предварительного окисления и последующей прививки цепей полиакриловой кислоты в водной среде в присутствии инициирующей системы H_2O_2/Fe^{2+} при температуре 70°С в атмосфере инертного газа. Статическая обменная емкость образцов ВПП с привитыми цепями ПАК достигает 1,4-2,0 мг-экв/г.

В качестве другого способа модификации предложено сульфирование отходов ВПП. Проведено сульфирование как немодифицированных отходов ВПП, так и модифицированных предварительным окислением. Установлено, что модифицированные окислением отходы ВПП в большей степени подвергаются сульфированию и, соответственно, имеют более высокую статическую обменную емкость.

Исходя из полученных данных о статической обменной емкости образцов ВПП, полученных двумя способами, можно сделать вывод, что сульфирование предварительно окисленных образцов ВПП хлорсульфоновой кислотой, является более эффективным методом модификации с целью получения катионитов.

Таким образом, установлено, что использованные виды отходов полипропилена могут быть вовлечены в рециклинг материалов, например, для получения гранулированных катионитов и анионитов.

Список литературы:

1. *Сирота А.Г.* Модификация структуры и свойств полимеров. Л.: Химия, 1984.
2. *Филимошкин А.Г., Воронин Н.И.* Химические реакции полимеров полипропилена и полиэтилена. Томск: Издательство Томского университета, 1990. С. 340.
3. *Денисов Е.Т.* Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. М.: Химия, 1990. С. 275.
4. *Денисов Е.Т., Шилов Е.Б.* // Высокомолек. соединения. 1983. Т. А-25. № 6. С. 1196.
5. *Новоселова Л.Ю. Бордунов В.В.* // Пластические массы. 2002. № 6. С. 46.
6. *Базунова М.В., Колесов С.В., Корсаков А.В.* // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79. вып. 5. С. 865.
7. *Базунова М.В., Прочухан Ю.А.* // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13. № 4. С. 875.
8. *Базунова М.В., Хакимзянов Р.И., Бабаев М.С., Колесов С.В.* // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13. № 3. С. 501.

PREPARATION OF ION-EXCHANGE MATERIAL USING CHEMICAL MODIFICATION OF POLYPROPYLENE WASTE

M. V. Bazunova, R. A. Mustakimov*, and F. R. Gimayeva

Federal State Budget Educational Institution of Higher Education Bashkir State University, Ufa, Russia, *e-mail: robmust@mail.ru

Received October 19, 2017

Abstract – A method for preparing a cation-exchange material based on recycled polypropylene by preliminary oxidation of recycled polypropylene (RPP) and subsequent grafting of polyacrylic acid has been developed. The resulting values of static exchange capacity (SEC) of modified samples with grafted chains varied within the range of 1.4-2.0 meq/g. Additional method for modifying polypropylene waste was suggested, which involved sulphurization of both unmodified RPP samples and RPP samples modified by preliminary oxidation. The pre-oxidized samples were sulfonated to a greater extent and characterized by higher SEC values.

Keywords: polymerization, polypropylene, ion-exchange materials, waste modification, recycled polypropylene.