

Н. А. Охотина, Э. Н. Шарипов, М. Ф. Ильязов,
М. В. Ефимов

ПРОБЛЕМЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРОДУКЦИИ РЕЗИНОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ. ЧАСТЬ 1

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды, бензо(а)пирен, экология, резиновая промышленность.

Представлена информация об основных источниках происхождения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), о предельно-допустимых концентрациях и ограничениях на содержание ПАУ в продукции резиновой промышленности.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, benz(a)piren, ecology (environment), rubber industry.

Information about the main sources of polycyclic aromatic hydrocarbons, maximum permissible concentration and limits for polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) content in the rubber goods is presented.

Экологические проблемы химической промышленности привлекают пристальное внимание мировой общественности, поскольку загрязнений окружающей среды химическими веществами связано с отрицательным воздействием на человека. Наибольшую тревогу вызывают соединения, стимулирующие злокачественные образования. В соответствии с перечнем Международного агентства по изучению рака (МАИР) химические агенты, представляющие канцерогенную опасность для человека, распределяются на группы по степени доказанности их канцерогенных свойств:

- группа 1 - вещества, по которым имеется достаточно доказательств их канцерогенности для человека;

- группа 2А - вещества, вероятно канцерогенные для человека;

- группа 2Б - вещества, возможно канцерогенные для человека;

группа 3 - вещества, которые не могут быть классифицированы в отношении канцерогенности для человека.

Проблемам экологической безопасности материалов, применяемых для изготовления резинотехнических изделий и, в первую очередь, шин придается повышенное значение, поскольку производство резиновых изделий и технического углерода отнесено к группе 1, а нефтяные смолы, минеральные масла неочищенные или не полностью очищенные, битумы, некоторые N-нитрозосоединения, стирол, 1,3-бутадиен и др. отнесены к группе 2.

Поэтому изучение токсических и канцерогенных свойств сырья и материалов, применяемых для изготовления шин, и поиск альтернативных экологически безопасных материалов привлекают пристальное внимание специалистов [1-5].

В соответствии с Директивами ЕС от 2005 и 2006 г.г., касающихся ограничений на продажу и использование определенных опасных веществ и препаратов, основное внимание уделяется наличию в продукции шинной и резинотехнической промышленности полициклических ароматических углеводородов [6].

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – это соединения, состоящие из нескольких

незамещенных бензольных колец или колец, содержащих функциональные группы, как в самом кольце, так и в боковой цепи. Основными источниками загрязнения окружающей среды полициклическими ароматическими углеводородами являются предприятия энергетического комплекса, автомобильный транспорт, химическая и нефтеперерабатывающая промышленность, поскольку ПАУ образуются во всех высокотемпературных процессах, связанных со сжиганием и переработкой органического сырья: нефтепродуктов, угля, древесины, мусора и др. [7-8].

В настоящее время известно более 200 представителей этой группы химических соединений, являющихся предметом особого беспокойства, поскольку они способны к бионакоплению и могут оказывать ярко выраженное канцерогенное, мутагенное и токсическое действие для репродуктивной системы, так как проникают через плацентарный барьер. Следствием процессов задержки роста, ускорения старения, нарушения работы иммунных систем может стать изменение генофонда и химическая трансформация биосферы.

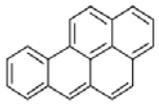
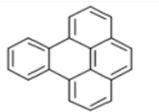
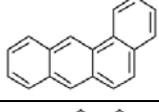
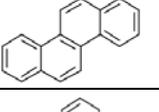
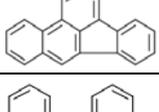
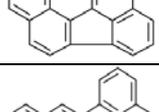
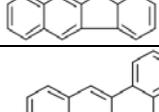
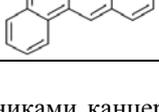
Первые сведения о том, что вещества, имеющие в своем составе поликонденсированные ароматические кольца, могут вызывать рак (прежде всего дыхательных путей и кожных покровов), появились в конце 20-ых годов прошлого столетия. В 30-х годах был выделен бенз(а)пирен, который, как было установлено последующими исследованиями, является одним из наиболее сильных канцерогенов среди углеводородов, имеет повсеместное распространение в окружающей среде, а методика определения бенз(а)пирена является одной из самых чувствительных среди методов индикации ПАУ.

Именно возможность обнаружения бенз(а)пирена с помощью довольно простых экспериментальных средств определило факт того, что бенз(а)пирен в различных объектах окружающей среды был исследован в первую очередь. Поэтому бенз(а)пирен признан качественным и количественным маркером (индикатором) наличия ПАУ в материалах [5].

В настоящее время во всех странах принимаются все более жесткие законодательные меры по ограничению использования материалов и сырья, содер-

жащих ПАУ. Так, согласно документам Евросоюза [6], самые жесткие ограничения – величина ПДК = 0,00015 мг/м² – накладываются на содержание восьми наиболее канцерогенных представителей ПАУ: бензо(а)пирена, бензо(е)пирена, бензо(а)антрацена, хризена, бензо(б)флуорантена, бензо(к)флуорантена, бензо(к)флуорантена и дибензо(а,һ)антрацена, некоторые характеристики которых представлены в табл. 1.

Таблица 1 - Наиболее опасные представители полициклических ароматических углеводородов

Вещество	Структурная формула	Группа канцерогенности	Токсическое действие
Бензо(а)-пирен		2А, 1	Сильный мутаген. Проникает через плацентарный барьер
Бензо(е)-пирен		2А, 1	Сильный мутаген
Бензо(а)-антрацен		2А	Сильный мутаген
Хризен		2А	Мутаген
Бензо(б)-флуорантен		2Б	Мутаген
Бензо(к)-флуорантен		2Б	Мутаген
Бензо(к)-флуорантен		2Б	Мутаген
Дибензо(а,һ)антрацен		2А	Сильный мутаген

Источниками канцерогенных полициклических ароматических углеводородов являются технический углерод, ароматические масла и нефтяные битумы.

Среди материалов, используемых для изготовления шинных резин, технический углерод занимает 2 место по объему после каучуков. Производство технического углерода отнесено к группе 1, что связано с наличием в его составе различных ПАУ. В экстрактах техуглерода идентифицированы бенз(а)антрацен, бенз(а)пирен, бенз(в,к)-флуорантены, дибенз(а,һ)антрацен, нафталин, пирен, фенантрен и др.

Исследование бензольных экстрактов нескольких типов печного технического углерода показало, что количество ПАУ, адсорбированных на его по-

верхности, варьируется в широких пределах. По содержанию ПАУ различаются не только типы техуглерода, но и разные партии одной и той же марки, что свидетельствует о том, что качество сырья и особенности технологического процесса получения техуглерода в значительной степени влияют на содержание в нем полициклических ароматических углеводородов.

Другим источником ПАУ в резиновых изделиях являются пластификаторы-мягчители – нефтяные (минеральные) масла. Масла обычно классифицируют по содержанию отдельных групп углеводородов: парафиновых, нафтеновых, ароматических, а также смол.

Согласно международной классификации масел-пластификаторов по способу переработки нефтяные масла разделяют на RAE (residual aromatic extract), DAE (distilled aromatic extract), TDAE (treated distilled aromatic extract) и MES (mild extracted solvent).

Содержание ПАУ в различных марках технологических масел варьируется в достаточно широких пределах. Зарубежными исследованиями установлено, что к наиболее канцерогенноопасным относятся фракции перегонки нефти, содержащие 4-6 ядерные ПАУ, в которых концентрация бензо(а)пирена или бензо(а)антрацена составляет 0,4%. По имеющимся данным наибольшее количество различных ПАУ содержат ароматические масла (RAE, DAE), в которых наряду с соединениями, перечисленными в табл. 1, содержатся антантрен, антрацен, фенантрен, флуорантен, циклопента(с,д)пирен.

В хорошо очищенных маслах (TDAE, MES) содержание бензо(а)пирена обычно не превышает 1 части на миллион и такие масла не относятся к канцерогенным.

В отечественной шинной промышленности применяются в основном ароматические масла, получаемые компаундированием экстрактов селективной очистки нефти и являющиеся потенциальными источниками ПАУ.

Согласно директиве ЕС 2005/69/ЕС запрещено использование масел, в которых содержание отдельных ПАУ превышает 1 мг/кг, в связи с этим рекомендована замена масел типа RAE и DAE, на TDAE и MES.

Определение содержания индивидуальных ПАУ в маслах для оценки их канцерогенной опасности является сложным процессом и требует специальной аппаратуры. Европейская организация производителей масел для оценки содержания ПАУ предложила использовать метод IP346, согласно которому определяется % веществ, экстрагируемых растворителем диметилсульфоксидом (ДМСО). Согласно этой классификации канцерогенными считаются масла, величина ДМСО экстракта которых превышает 3%, что соответствует содержанию бензо(а)пирена не более 1 мг/кг.

Еще одним источником канцерогенных ПАУ являются нефтяные битумы, которые получают путем окисления остаточных продуктов после прямой перегонки нефти. В сырой нефти, не подвергавшейся значительному термическому воздействию, бен-

зо(а)пирен обнаруживается редко. Вместе с тем количество его резко возрастает в продуктах переработки нефти [7-8]. По разным оценкам в битумах, полученных из нефтей различных месторождений, содержание бенз(а)пирена колеблется в пределах от 0,6 мг/кг до 272 мг/кг. Наличие в продукте бенз(а)пирена свидетельствует о присутствии в нем целого ряда других ПАУ. Экстракты битумов отнесены к группе 2Б.

В производственном процессе изготовления шин полициклические ароматические углеводороды оказываются включенными в эластомерную матрицу и могут присутствовать в различных суммарных количествах в конечном продукте. Дополнительные количества ПАУ могут образовываться при нагревании, что, в частности, имеет место при изготовлении резиновых смесей. В вулканизованных резиновых смесях предельное содержание ПАУ не должно превышать значения 0,35 % мас.

В России, которая является одним из крупнейших мировых производителей и потребителей продукции, содержащей ПАУ, до сих пор не разработаны единые требования по безопасному обращению химической продукции. В различных ведомственных нормативных документах существуют разногласия, как в системах классификации химической продукции, так и в основных нормах и правилах.

Российскими нормативно-правовыми актами содержание ПАУ регламентируется в воздухе в выбросах промышленных источников [9-10]: предельно-допустимая концентрация бензо(а)пирена в воздухе должна быть не более $0,00015 \text{ мг/м}^3$, а в почве – 0,02 мг/кг.

Проблема замены опасной химической продукции в связи с установленной канцерогенной опасностью ароматических масел и битумов приобретает особую актуальность в Республике Татарстан, являющейся крупным производителем и потребителем аналогичной продукции.

Комплекс исследований по разработке и использованию методов обработки нефтехимического сырья для удаления полициклических углеводородов проводится в ООО «ФОСФОРС» (г. Казань), которое является разработчиком и поставщиком целого ряда технологических добавок для ведущих предприятий России [11-13].

Литература

1. Фроликова В.Г. Источники канцерогенных и токсичных веществ при производстве и эксплуатации шин / В.Г. Фроликова, М.М. Донская Л.И. Яловая, А.М. Пичугин, И.И. Вишняков // Мир шин, 2008, №9 /52, С. 40-44.
2. Вишняков И.И. Экологические проблемы резиновой промышленности / И.И. Вишняков // Производство и использование эластомеров. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1995, С. 17-21.
3. Хесина А.Я. Исследование содержания химических канцерогенных веществ в шинных резинах / А.Я. Хесина, Л.В. Кривошеева, О.Б. Третьяков, В.А. Корнев, С.Л. Ретутов, Н.И. Ободовская // Тезисы докладов V Российской научно-практической конференции резинщиков. М., 1998, С. 441-443.
4. Нудельман З.Н. Экологическая безопасность резинового производства: новый принцип нормирования загрязнений воздуха / З.Н. Нудельман // Каучук и резина, 1997, №6, С. 41-44.
5. Третьяков О.Б. Воздействие шин на окружающую среду и человека / О.Б. Третьяков, В.А. Корнев, Л.В.Кривошеева// Тезисы докладов VI Российской научно-практической конференции резинщиков. М., 1999, С. 141-143.
6. Рекомендации по применению Регламента ЕС № 1907/2006 для предприятий, поставляющих продукцию на рынок ЕС / Научно-производственное республиканское унитарное предприятие «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации», Минск, 2008 г.
7. Лазарев Н.В. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Изд. 7-е, пер. и доп. В трех томах. Том II. Органические вещества / Под ред. засл. деят. науки проф. Н. В. Лазарева и докт мед. наук Э. Н. Левиной // Л., «Химия», 1976 г. 624 стр. , 20 табл.
8. Клар Э. Полициклические углеводороды. Том 1 / Э. Клар, перевод с англ. В.В. Ершова // М. : Химия, 1971. – 456 с.
9. Выбросы стационарных источников. Определение содержания полициклических ароматических углеводородов в газообразном состоянии и в виде твердых взвешенных частиц. Часть 1 / ГОСТ Р ИСО 11338-1-2008 // М.: СтандартИнформ, 2009.
10. Выбросы стационарных источников. Определение содержания полициклических ароматических углеводородов в газообразном состоянии и в виде твердых взвешенных частиц. Часть 2 / ГОСТ Р ИСО 11338-1-2008 // М.: СтандартИнформ, 2009.
11. Шарипов Э.Н. Углеводородная смола Пикар – новый повыситель клейкости резиновых смесей/ Э.Н. Шарипов, Н.А. Охотина, М.Г. Мохнаткин, Е.Г. Мохнаткина, Р.С. Ильясов, А.П. Савельчев //Каучук и резина, 2006, №2, С.21-23.
12. Охотина Н.А. Алькорез 2975 – новая технологическая добавка для резиновых смесей/ Н.А. Охотина, Д.А. Ведяшкина, М.Ф. Ильязов, А.П. Савельчев, Е.Г. Мохнаткина, Р.И. Мансуров //Вестник Казанского технологического университета. – 2011. - № 7. - С.104-109.
13. Охотина Н.А. Оценка параметра растворимости алкилфенолформальдегидных смол / Н.А. Охотина, Д.А. Ведяшкина, М.Ф. Ильязов, А.П. Савельчев // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. - № 7. - С.114-118.

© Н. А. Охотина – канд. техн. наук, проф. каф. химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ, okhna@mail.ru; Э. Н. Шарипов – канд. техн. наук, ген. директор ООО «ФОСФОРС»; М. Ф. Ильязов – зам. директора по развитию ООО «ФОСФОРС»; М. В. Ефимов – канд. техн. наук, нач. отдела новых проектов ООО «ФОСФОРС».