

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. Проблеме 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 биоаккумуляции 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, содержащих ПАУ. Так, согласно документам Евросоюза [6], самые жесткие ограничения – величина ПДК = 0,00015 мг/м<sup>2</sup> – накладываются на содержание восьми наиболее канцерогенных представителей ПАУ: бензо(а)пирена, бензо(е)пирена, бензо(а)антрацена, хризена, бензо(б)флуорантена, бензо(й)флуорантена, бензо(к)флуорантена и дибензо(а,һ)антрацена, некоторые характеристики которых представлены в табл. 1.

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(й)-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,й,к)-флуорантены, дибенз(а,һ)антрацен, нафталин, пирен, фенантрен и др. Исследование бензолных экстрактов нескольких типов печного технического углерода показало, что количество ПАУ, адсорбированных на его поверхности, 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 канцерогеноопасным 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,d)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, бензо(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 вулканизированных 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 мг/м<sup>3</sup>, 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].