

УДК 504.3.054

МЕЖДУНАРОДНЫЕ ЭКОЛОГО-ПРАВОВЫЕ НОРМЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ ВЫБРОСОВ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Л. Ю. Сохар, аспирантка 3 года обучения направления 05.06.01 «Науки о
Земле»

Научный руководитель: Ю. В. Королева, к.г.н., доцент
ФГАОУ ВО «Балтийский федеральный университет имени Иммануила
Канта», Калининград

С выявлением крайне негативного воздействия пестицидов на окружающую среду и человека, мировое сообщество активно проводило поиски решений по улучшению сложившейся ситуации. Одним из шагов в данном направлении было принятие в г. Орхус в 1998 г. Протокола по стойким органическим загрязнителям к Конвенции о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния (далее Протокол). В этом документе впервые были определены вещества, относящиеся к стойким органическим загрязнителям (далее СОЗ), охарактеризованы их свойства и указан порядок обращения с данными веществами.

Для реализации целей Протокола был установлен особый характер проводимых мер по обращению с СОЗ, результаты которых должны предоставляться исполнительному органу Совместной программы наблюдения и оценки распространения загрязнителей воздуха на большие расстояния в Европе (далее Программа ЕМЕП).

Одной из определяющих статей данного Протокола является Статья 3, пункт 5а которой, устанавливает необходимость контроля содержания полициклических ароматических углеводородов (далее ПАУ), чего ранее подписанные конвенции и протоколы не предусматривали. Протокол также определил 4 индикаторные соединения группы ПАУ: бензо(а)пирен, бензо(б)флуорантен, бензо(к)флуорантен и индено(1,2,3-сд)пирен). Несмотря на то, что Приложения V и VII Протокола носили рекомендательный характер, они официально утверждали информацию о наиболее характерных источниках выбросов СОЗ, а также мероприятия и способы по их сокращению.

Далее вопросы контроля и учета ПАУ других СОЗ нашло свое отражение в Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях (далее Стокгольмская конвенция) 2001 г. Этот документ ужесточает требования при обращении с СОЗ и устанавливает особый порядок для экспорта и импорта продукции, содержащих СОЗ. В отличие от Протокола, Стокгольмская конвенция определяет алгоритм отнесения веществ к СОЗ, и по мере появления новых веществ регламентирует порядок внесения изменений в уже существующие документы. Следует отметить и то, что Стокгольмская конвенция имеет не только рекомендационный характер в отношении

мероприятий, направленных на снижение СОЗ в атмосферном воздухе, сколько обязывает к использованию наилучших доступных технологий, предоставляя возможность каждой стране-участнице самостоятельно выбрать вектор управления природоохранной деятельностью с учетом национальных особенностей.

Что касается переноса СОЗ (и ПАУ в том числе), то первая комплексная оценка межконтинентального переноса данных веществ была проведена в 2010 г. Целевой группой по полусферному переносу загрязняющих веществ, созданной для выполнения целей Конвенции, а годом позднее были опубликованы ее результаты [7].

Обобщая опыт предыдущих исследований в области СОЗ, оценка освещает доказательство межконтинентального переноса СОЗ и связана с воздействием на здоровье человека и окружающую среду. Анализ результатов предыдущих исследований в области СОЗ доказывает их межконтинентальный перенос и показывает воздействие на здоровье человека и окружающую среду.

Моделирование жизненного цикла и переноса СОЗ применяются для получения научной поддержки в различных международных организациях, включая Конвенцию, Стокгольмскую конвенцию, Конвенцию по защите морской среды Северо-восточной Атлантики, Хельсинской Комиссии, Программу арктического мониторинга и оценки и Программы ООН по окружающей среде (далее ЮНЕП), с целью оценки уровней загрязнения регламентируемых веществ и ведении переговоров по включению новых веществ (кандидатов в СОЗ) в соответствующие конвенции. Также эти модели имеют неоценимое значение в качестве научных средств для оценки путей переноса, взаимосвязи «источник – приемник», а также прогноза изменений в уровнях и распределении СОЗ.

Работа Целевой группы не ограничивается лишь изучением СОЗ, но и связана с анализом межконтинентального переноса твердых частиц, озона и ртути. Жизненные циклы в окружающей среде и пути переноса, приводящие к негативным воздействиям на человека и природу, различны для СОЗ, твердых частиц, озона и ртути, однако смягчение последствий воздействий могут быть совместно оценены в случаях, когда они имеют общие источники. Два важных класса СОЗ, которые одновременно выбрасываются источниками сжигания в купе с другими загрязняющими атмосферный воздух веществами, представлены диоксинами и ПАУ, и оба класса этих веществ связаны с твердыми частицами в атмосфере. Этого можно добиться, если инвентаризации выбросов и сценарии смягчения последствий могут быть согласованы на уровне источников выбросов между твердыми частицами, диоксинами и ПАУ и др. [7].

Координацию по работе в сфере моделирования и оценок загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами и СОЗ в масштабе полушария проводит метеорологический синтезирующий центр «Восток», являющийся одним из международных центров Программы ЕМЕП в Европе.

Для проведения моделирования загрязнения ПАУ необходимо не только знания о механизмах их переноса и свойствах, проявляющихся в окружающей среде, но и способности накопления их в других компонентах природной среды.

По своему строению полициклические ароматические углеводороды относятся к высокомолекулярным органическим соединениям, основание которых представлено бензольным кольцом. Используя принцип аннелирования бензольных колец, незамещенные структуры ПАУ могут быть представлены как производные молекул нафталина и дифенила, приводящие к формированию двух групп ПАУ: *ката*-аннелированным и *пери*-конденсированным углеводородам.

К первой группе углеводородов могут быть отнесены два вида соединений. Первый вид – углеводороды, образовавшиеся посредством линейного аннелирования бензольных колец (ацены). Ко второму виду, получившему общее название фены (по простейшему представителю фенантрону), относятся углеводороды, которые образовались при угловом аннелировании бензольных колец к нафталиновой, антраценовой, тетраценовой и др. структурам [5].

Из *пери*-конденсированных ПАУ, в данной работе будет рассматриваться два вида углеводородов. Первые состоят из одних шестичленных колец, к которым относятся углеводороды из ряда дифенила (флуорен), перилена (бенз(q,h,i)перилен), пирена (пирен, инден(1,2,3-cd)пирен и бензпирены). Второй вид, который будет рассмотрен в данном исследовании, представляет собой углеводороды, состоящие из пяти- и шестичленных колец (флуорантен и его бензологи).

Большинство ПАУ (кроме некоторых производных нафталина) представляют собой кристаллические соединения, обладающие высокой температурой кипения и плавления. В водной среде растворимость ПАУ невелика и довольно разнится от одного углеводорода к другому. Растворимость в органических растворителях обратно пропорциональна молекулярному весу. Особенности электронного строения ПАУ обуславливают невысокую активность в реакциях присоединения и большую предрасположенность к реакциям электрофильного замещения. Реакции электрофильного замещения приводят к образованию различных сульфо-, нитро-, алкилзамещенных ПАУ и других канцерогенных соединений. Реакции присоединения не часты и могут быть возможны при участии ультрафиолетового облучения либо в присутствии катализатора (присоединение к бензольному кольцу галогенов и образование циклопарафиновых углеводородов соответственно). ПАУ довольно активно вступают в реакции с радикалами, а также атомарным кислородом. Реагируя с оксидантами, могут быть образованы различные мутагены и канцерогены. Так, наличие отдельных мутагенов в компонентах природной среды может являться следствием взаимодействия бенз(а)пирена или других ПАУ с озоном, азота диоксидом, а также свободными радикалами, находящимися в атмосферном

воздухе, подвергшемся загрязнению. Следует отметить, что кетоны, хиноны, ангидриды кислот и дигидрооксипроизводные ПАУ входят в состав мутагенных фракций, образовавшихся из выхлопных газов дизельных двигателей [5].

В целом ПАУ являются побочными продуктами сжигания любого вида ископаемого топлива, а в особенности это касается угля и нефтепродуктов. Уголь представляет собой сочетание множества различного рода поликонденсированных ароматических бензольных ядер. В процессе сжигания таких соединений происходит их разложение. Низкие температуры сгорания и недостаток кислорода способствуют образованию ряда алифатических фрагментов углеводородов, а также ацетилен, обладающего довольно высокой реакционной способностью. Данное свойство ацетилена обеспечивает его последующую полимеризацию в бутадиен, далее образующий ядро ароматического углеводорода. В случае его реакции с существующими ароматическими ядрами образуется ПАУ (к примеру, пирен), который, реагируя далее еще с одной молекулой бутадиена, образует один из самых сильных канцерогенов – бензо(а)пирен.

Основные источники поступления ПАУ связаны с работой теплоэнергетического комплекса (преимущественно сжигание топлива), а также автомобильный транспорт. Образование ПАУ при работе двигателя внутреннего сгорания обусловлено процессом цепочно-теплого взрыва (синтез, пиролиз) и неполнотой сгорания топлива [6].

Основные источники выбросов углеводородов двигателей внутреннего сгорания связаны с:

- наличием замороженных слоев у стенок цилиндра ввиду неоднородности топливовоздушной смеси;
- имеющимся зазором между стенкой цилиндра и поршнем либо отсутствием герметичности выпускного клапана либо системы вентиляции картера;
- возможностью гашением пламени, а также пропуском зажигания в случае работы двигателя на обедненной смеси;
- переобогащенными зонами пиролиза молекул топлива (для дизельных двигателей);
- процессами испарения олефиновых фракций низкокипящих топлив в карбюраторе и топливном баке [1,2].

Кроме поступления ПАУ от мобильных источников, а также установок по сжиганию любого вида продуктов, среди источников выброса ПАУ и СОЗ можно выделить:

- черную и цветную металлургию (выплавка в индукционных и электродуговых печах, варганках и т.д.);
- производство строительных материалов (klinkера);
- технологические процессы в нефтехимическом производстве (печи дожигания газов окисления битумных установок, сжигание в факеле при переработке нефтепродуктов и др.);

– деревообработка (установки для консервирования древесины)[3,4].

Приведенные выше характеристики ПАУ и СОЗ, а также их источников попадания в атмосферный воздух, позволяют установить определенный порядок работы технологического оборудования и на территории Российской Федерации.

Ужесточение требований в области обращения с данными веществами, а также совершенствование эколого-экономических механизмов контроля, позволит оптимизировать систему управления качеством окружающей среды в соответствии с мировыми стандартами и с учетом национальных интересов и региональных особенностей.

Список литературы:

1. Дьяченко В. Г. Теория двигателей внутреннего сгорания [Текст]: Учебник / В. Г. Дьяченко. – Перевод с украинского языка. – Харьков: ХНАДУ, 2009. – 500 с.
2. Звонов В. А. Токсичность двигателей внутреннего сгорания [Текст]: 2-е изд., перераб./ В. А. Звонов. – М.: Машиностроение, 1981. – 160 с.
3. Какарека С. В. Снижение непреднамеренных выбросов стойких органических загрязнителей: наилучшие доступные технические методы [Текст]/ С. В. Какарека, Т. И. Кухарчик, О. Ю. Круковская; Национальная академия наук Беларуси, институт природопользования. – Мн.: СтройМедиаПроект, 2014. – 164 с.
4. Охрана окружающей среды и природопользование. Атмосфера. Выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух. Правила расчета выбросов стойких органических загрязнителей [Текст] : Технический кодекс установившейся практики. – Мн. : Минприроды, 2011. – 26 с.
5. Ровинский Ф. Я., Теплицкая Т. А., Алексеева Т. А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов [Текст] / Ф. Я. Ровинский, Т. А. Теплицкая, Т. А. Алексеева. – Л. : Гидрометеиздат, 1988. – 224 с.
6. Справочник по методам и техническим средствам снижения выбросов загрязняющих веществ в атмосферу, применяемым при разработке проекта нормативов ПДВ [Текст]/ Под ред. Миляева В.Б. — 3-е изд. — СПб.: НИИ Атмосфера, 2002. — 124 с.
7. Gusev, A., MacLeod, M., Bartlett, P. Intercontinental transport of persistent organic pollutants: a review of key findings and recommendations of the task force on hemispheric transport of air pollutants and directions of future research. Atmospheric Pollution Research 3 (2012): 463–465.