ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ВЕСЦІ
НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ

СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК. 2018. Том 54, № 4

ИЗВЕСТИЯ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК. 2018. Том 54, № 4

Журнал основан в январе 1965 г.

Выходит четыре раза в год

Учредитель – Национальная академия наук Беларуси

Журнал зарегистрирован в Министерстве информации Республики Беларусь, свидетельство о регистрации № 390 от 18.05.2009 г.

Входит в Перечень научных изданий Республики Беларусь для опубликования результатов диссертационных исследований, включен в базу данных Российского индекса научного цитирования (РИНЦ)

Главный редактор

Сергей Александрович Усанов – академик-секретарь Отделения химии и наук о Земле Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

Редакционная коллегия:

А. В. Бильдюкевич – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь *(заместитель главного редактора)*

Н. П. Крутько – государственное научно-производственное объединение «Химические продукты и технологии», Минск, Беларусь *(заместитель главного редактора)*

Я. В. Рощина – Издательский дом «Беларуская навука», Минск, Беларусь *(ведущий редактор журнала)*

В. Е. Агабеков – Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

А. А. Гилеп – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

О. Б. Дормешкин – Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

Е. Н. Калиниченко – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
А. К. Карабанов – Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
В. Д. Кошевар – Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
М. И. Кузьменков – Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь
А. И. Кулак – Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Ф. А. Лахвич – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
В. Г. Левашкевич – Отделение химии и наук о Земле Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
И. И. Лиштван – Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
В. И. Поткин – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Д. В. Свиридов – Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
В. А. Хрипач – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
О. И. Шадыро – Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
В. В. Шманай – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

Редакционный совет:

В. Балтрунас – Центр исследований природы Литвы Института геологии и географии, Вильнюс, Литва
П. Драшар – Пражский университет химии и технологии, Прага, Чехия
Л. Маркс – Варшавский университет, Варшава, Польша
В. Я. Прушак – Солигорский институт проблем ресурсосбережения с опытным производством, Солигорск, Беларусь
А. В. Рогачев – Научно-исследовательский институт физикохимии и технологии микро- и наноразмерных систем учреждения образования «Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины», Гомель, Беларусь
Чжао Лян – Хэнаньская академия наук, Хэнань, Китай

Адрес редакции:
ул. Академическая, 1, к. 119, 220072, г. Минск, Республика Беларусь.
Тел.: + 375 17 284-19-19; e-mail: himvesti@mail.ru
Сайт журнала: vestichem.belnauka.by

ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ.
Серия химических наук. 2018. Том 54, № 4
Выходит на русском, белорусском и английском языках

Редактор *Я. В. Рощина*
Компьютерная верстка *Ю. В. Денищик*

Подписано в печать 02.11.2018. Выход в свет 28.11.2018. Формат 60 × 84 $^{1}/_{8}$. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 14,88. Уч.-изд. л. 16,4. Тираж 56 экз. Заказ 238.
Цена номера: индивидуальная подписка – 10,66 руб., ведомственная подписка – 25,67 руб.

Издатель и полиграфическое исполнение:
Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом «Беларуская навука».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий № 1/18 от 02.08.2013. ЛП № 02330/455 от 30.12.2013. Ул. Ф. Скорины, 40, 220141, г. Минск, Республика Беларусь

© РУП «Издательский дом «Беларуская навука»,
Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук, 2018

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

PROCEEDINGS
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

CHEMICAL SERIES, 2018, vol. 54, no. 4

The Journal was founded in January 1965

Periodicity is 4 issues per annum

Founder is the National Academy of Sciences of Belarus

The Journal is registered on May 18, 2009 by the Ministry of Information of the Republic of Belarus in the State Registry of Mass Media, reg. no. 390

The Journal is included in the List of Journals for Publication of the results of Dissertation Research in the Republic of Belarus and in the database of Russian Scientific Citation Index (RSCI)

E d i t o r - i n - C h i e f

Sergey A. Usanov – Academician-secretary of the Department of Chemistry and Earth Sciences of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

E d i t o r i a l b o a r d:

Alexandr V. Bildyukevich – Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus *(Associate Editor-in-Chief)*
Nikolai P. Krut'ko – State Research and Production Association «Chemical Products and Technologies», Minsk, Belarus *(Associate Editor-in-Chief)*
Yanina V. Roshchina – Publishing House "Belaruskaya Navuka", Minsk, Belarus (*Lead Editor)*
Vladimir E. Agabekov – Institute of New Materials Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Andrey A. Gilep – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Oleg B. Dormeshkin – Belarusian State University of Technology, Minsk, Belarus
Elena N. Kalinichenko – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Alexandr K. Karabanov – Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Vasily D. Koshevar – Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Mikhail I. Kuzmenkov – Belarusian State University of Technology, Minsk, Belarus
Anatoly I. Kulak – Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

Fyodor A. Lakhvich – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Vladimir G. Levashkevich – Department of Chemistry and Earth Sciences of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Ivan I. Lishtvan – Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Vladimir I. Potkin – Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Dmitry V. Sviridov – Belarusian State University, Minsk, Belarus
Vladimir A. Khripach – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Oleg I. Shadyro – Belarusian State University, Minsk, Belarus
Vadim V. Shmanai – Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

E d i t o r i a l C o u n c i l:

Baltrunas Valentinas – Lithuanian Nature Research Center of the Institute of Geology and Geography, Vilnius, Lithuania
Pavel Drasar – Prague University of Chemistry and Technology, Prague, Czechia
Victor Ya. Prushak – Soligorsk Institute of Resource Saving Problems with the Pilot Plant, Soligorsk, Belarus
Alexander V. Rogachev – Institute of Physical chemistry and Technology of Micro- and Nanoscale Systems at the Educational Institution «Francisk Skorina Gomel State University», Gomel, Belarus
Leszek Marks – University of Warsaw, Warsawa, Poland
Zhao Liang – Henan Academy of Sciences, Henan, China

Address of the Editorial Office:
1, Akademicheskaya str., room 119, 220072, Minsk, Republic of Belarus.
Tel.: +375 17 284-19-19; e-mail: himvesti@mail.ru
vestichem.belnauka.by

PROCEEDING OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS.
Chemical series, 2018, vol. 54, no. 4
Printed in Russian, Belarusian and English languages

Editor *Ya. V. Roshchina*
Computer imposition *Y. V. Dzianishchyk*

It is sent of the press 02.11.2018. Appearance 28.11.2018. Format 60× 84 $^{1}/_{8}$. Offset paper.
The press digital. Printed pages 14,88. Publisher's signatures 16,4. Circulation 56 copies. Order 238.
Number price: individual subscription – 10,66 byn., departmental subscription – 25,67 byn.

Publisher and printing execution:
Republican unitary enterprise "Publishing House "Belaruskaya Navuka"
Certificate on the state registration of the publisher, manufacturer, distributor of printing editions No. 1/18 dated August 2, 2013. License for the press No. 02330/455 dated December 30, 2013. Address: 40, F. Scorina Str., Minsk, 220141, Republic of Belarus.

© RUE "Publishing House "Belaruskaya Navuka",
Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series, 2018

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ЗМЕСТ

ДА 90-ГОДДЗЯ З ДНЯ ЗАСНАВАННЯ НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ

Усанов С. А., Левашкевич В. Г., Островская Е. Ф. Об итогах научной, научно-технической и инновационной деятельности Отделения химии и наук о Земле 391

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

Опанасенко О. Н., Крутько Н. П., Жигалова О. Л., Лукша О. В., Козинец Т. А. Адсорбционная способность бинарных смесей ПАВ на межфазных границах раздела 399

Петрова Е. Г., Шавшукова Я. А., Котиков Д. А., Лазнев К. В., Паньков В. В. Синтез наноразмерных кобальт-цинковых ферритов методом низкотемпературного распыления с последующим термолизом 406

НЕАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Козыревич М. Е., Ивашенко Д. В., Бондаренко Е. А., Стрельцов Е. А., Кулак А. И. Синтез и фотоэлектрохимические свойства тиоиодида висмут 413

Грищенко Л. С., Иванова Н. П., Матыс В. Г., Ашуйк В. А. Коррозионная стойкость горячеоцинкованной стали в хлоридсодержащей среде 419

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ

Матвейчук Ю. В. Влияние природы пластификатора на аналитические характеристики ионоселективных электродов на основе высших четвертичных аммониевых солей, обратимых к двухзарядным неорганическим анионам 428

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Бей М. П., Пучкова Н. В., Ювченко А. П., Барановский А. В. Новые аддукты скипидара, конифоли с цитраконовым ангидридом и итаконовой кислотой 434

Галиновский Н. А., Петушок В. Г., Калечи Г. В. Синтез короткоцепочечных аналогов полифениленвинилена на основе аминозамещенных бифенила и дибензотиофен 442

БІЯАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Шкель Т. В., Грабовец И. П., Гилеп А. А., Варакса Т. С., Струшкевич Н. В., Долгопалец В. И., Чернов Ю. Г. Белок-лигандные взаимодействия CYP51 *Candida glabrata* и CYP11B1 человека с 7-замещенными производными 19-нортестостеронов 450

ГЕАХІМІЯ

Рябова Л. Н., Залыгина И. А. Критерий оценки экологического состояния донных отложний (на примере Брестской области) 455

Какарека С. В. Динамика содержания свинца в атмосферном воздухе 467

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

Комарь В. В., Кулинич Н. В., Крутько Н. П. Защитные покрытия на основе порошковых эпокси-полиэфирных красок, содержащих ускорители отверждения 478

АГЛЯДЫ

Кухарчик Т. И. Фторсодержащие пенообразователи для тушения пожаров: производство, применение, экологические последствия 487

ВУЧОНЫЯ БЕЛАРУСІ

Радзім Гаўрылавіч Гарэцкі (Да 90-годдзя з дня нараджэння) 505

Игорь Александрович Михайлопуло (К 80-летию со дня рождения) 510

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

CONTENTS

ON THE 90TH ANNIVERSARY OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

Usanov S.A., Levashkevich V.G., Ostrovskaya E.F. Summarizing the results of scientific, scientific-technical and innovation activity of the Department of Chemistry and Earth Sciences of the National Academy of Sciences of Belarus 391

PHYSICAL CHEMISTRY

Opanasenko O. N., Krutko N. P., Zhigalova O. L., Luksha O. V., Kozinets T. A. Adsorption capacity of binary surfactants mixtures at solution/air and solution/mineral material interfaces 399

Petrova E. G., Shavshukova Ya. A., Kotsikau D. A., Laznev K. V., Pankov V. V. Synthesis of nano-dimensional cobalt-zinc ferrites by the low-temperature spray-drying with subsequent thermolysis 406

INORGANIC CHEMISTRY

Kazyrevich M. E., Ivashenka D. Y., Bondarenko E. A., Streltsov E. A., Kulak A. I. Synthesis and photoelectrochemical properties of bismuth thioiodide 413

Grischenko L. S., Ivanova N. P., Matys V. G., Ashuyko V. A. Corrosion resistance of hot-dip galvanized steel in chloride-containing medium 419

ANALYTICAL CHEMISTRY

Matveichuk Yu. V. Influence of plasticizer nature on the analytical characteristics of ion-selective electrodes based on higher quaternary ammonium salts reversible to doubly charged inorganic anions 428

ORGANIC CHEMISTRY

Bei M. P., Puchkova N. V., Yuvchenko A. P., Baranovsky A. V. New adducts of turpentine and rosin with citraconic anhydride and itaconic acid 434

Halinouski N. A., Petushok V. G., Kalechyts G. V. Synthesis of short-cellular analogues of polyphenylene-vinylene based on amino-substituted biphenyl and dibenzotiofen 442

BIOORGANIC CHEMISTRY

Shkel T. V., Grabovec I. P., Gilep A. A., Varaksa T. S., Strushkevich N. V., Dolgopalets V. I., Charnou Yu. G. Protein-ligand interactions of CYP51 *Candida glabrata* and human CYP11B1 with 7-substituted 19-nortestosterones 450

GEOCHEMISTRY

Ryabova L. N., Zalygina I. A. Criterion for the assessment of the ecological condition of bottom sediments (on the example of the Brest region) 455

Kakareka S. V. Trends of lead in atmospheric air 467

TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

Komar V. V., Kulinich N. V., Krutko N. P. Structure and protective properties of epoxy-polyester powder coatings containing curing accelerator 478

REVIEWS

Kukcharchik, T. I. Fluorinated fire-figthing foams: manufacture, applications, ecological consequences. 487

SCIENTISTS OF BELARUS

Radim Gavrilovich Garetsky (On his 90th birthday) 505

Igor Alexandrovich Mikhailopulo (On his 80th birthday) 510

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ДА 90-ГОДДЗЯ З ДНЯ ЗАСНАВАННЯ НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ

ON THE 90TH ANNIVERSARY OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

УДК 541
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-391-398

Поступила в редакцию 18.09.2018
Received 18.09.2018

С. А. Усанов, В. Г. Левашкевич, Е. Ф. Островская

ОБ ИТОГАХ НАУЧНОЙ, НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ И ИННОВАЦИОННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИИ И НАУК О ЗЕМЛЕ

Аннотация. Представлены итоги научной, научно-технической и инновационной деятельности организаций Отделения химии и наук о Земле Национальной академии наук Беларуси, полученные в 2014–2018 гг. Показана их научная и практическая значимость.

Ключевые слова: итоги, инновационная деятельность, организации

Для цитирования. Усанов, С. А. Об итогах научной, научно-технической и инновационной деятельности Отделения химии и наук о земле / С. А. Усанов, В. Г. Левашкевич, Е. Ф. Островская // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 4. – С. 391–398. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-391-398

S. A. Usanov, V. G. Levashkevich, E. F. Ostrovskaya

SUMMARIZING THE RESULTS OF SCIENTIFIC, SCIENTIFIC-TECHNICAL AND INNOVATION ACTIVITY OF THE DEPARTMENT OF CHEMISTRY AND EARTH SCIENCES OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

Abstract. The results of scientific, scientific-technical and innovative activities of the organizations of the Department of Chemistry and Earth Sciences of the National Academy of Sciences of Belarus received in 2014–2018 are presented. Their scientific and practical significance is demonstrated.

Keywords: results, innovative activites, organizations

For citation. Usanov S. A., Levashkevich V. G., Ostrovskaya E. F. Summarizing the results of scientific, scientific-technical and innovation activity of the department of chemistry and earth sciences of the National academy of sciences of Belarus. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol. 54, no. 4, p. 391–398 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-391-398

Введение. Деятельность организаций Отделения химии и наук о Земле НАН Беларуси в 2014–2018 гг. направлена на получение результатов, обеспечивающих национальную безопасность страны в части создания импортозамещающих и экспортоориентированных технологий, материалов и продуктов, охрану окружающей среды и рациональное природопользование.

За последние пять лет в отделении произошли значительные структурные изменения. С целью повышения эффективности управления организациями Национальной академии наук Беларуси Президиумом НАН Беларуси принято решение о выведении из состава отделения Государственного научно-производственного объединения «Химический синтез и биотехнологии» и Открытого акционерного общества «Бобруйский завод биотехнологий» (постановление Президиума НАН Беларуси от 11.12.2014 № 78) и закреплении за отделением:

© Усанов С. А., Левашкевич В. Г., Островская Е. Ф., 2018

Государственного учреждения «Республиканский центр полярных исследований» (приказ Председателя Президиума НАН Беларуси от 23.05.2014 № 57);

Государственного учреждения «Центр геофизического мониторинга Национальной академии наук Беларуси» (постановление Президиума НАН Беларуси от 27 мая 2016 года № 25).

Постановлением Бюро Президиума Национальной академии наук Беларуси от 14.09.2015 № 392 в организациях, закрепленных за отделением, создана система междисциплинарных научно-исследовательских лабораторий (центров) и научно-технологических кластеров: ведущий центр по изучению химических основ жизни; научно-производственный центр «Химфармсинтез»; республиканский научный центр «Чистая вода»; центр «Аминокислоты»; научный центр перспектив добычи и переработки калийного сырья; республиканский научный центр торфа и сапропелей; головной научный центр литосферы, гидросферы и полезных ископаемых; ведущий научный центр геоэкологических исследований; республиканский центр климатических и полярных исследований; государственное предприятие «Академфарм».

С целью научного обеспечения и внедрения в производство полученных результатов Институт природопользования НАН Беларуси реформирован путем присоединения РУП «Экспериментальная база «Свислочь» в качестве обособленного структурного подразделения – филиала «Экспериментальная база «Свислочь» (постановление Президиума Национальной академии наук Беларуси от 01.03.2017 № 12к).

В состав отделения входят: государственные научные учреждения «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси», «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси», «Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси», «Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси» и «Полесский аграрно-экологический институт Национальной академии наук Беларуси»; унитарное предприятие «Хозрасчетное опытное производство Института биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси»; республиканское производственное унитарное предприятие «Академфарм»; государственные учреждения «Республиканский центр полярных исследований» и «Центр геофизического мониторинга Национальной академии наук Беларуси». За отделением закреплено Государственное научно-производственное объединение «Химические продукты и технологии».

Основные результаты. В *Институте общей и неорганической химии* разработано технико-экономическое обоснование комплексной технологии переработки глинисто-солевых шламов с получением гранулированных удобрительных составов. Произведены опытная и опытно-промышленная партии калийных минерализованных удобрений и калийно-глинистого гранулята. Регистрационные агрохимические испытания в условиях производства на сахарной свекле в 2014–2015 гг. показали, что разработанные составы не уступают по эффективности стандартным калийным удобрениям.

Разработан состав, технология нанесения импортозамещающей жаростойкой эмали (краски) и освоено ее производство на ООО «БелЛюксСтрой». В 2017 г. изготовлена промышленная партия краски в объеме 1,6 т и оказано услуг по ее нанесению на объекты на общую сумму – 35 534,0 руб. (17 767,0 дол. США). Разработка включена в «Программу перспективного развития ОАО «Лакокраска» до 2030 г.

Разработан состав комплексного хелатированного микроудобрения «Мульти-Лен», предназначенного для некорневой подкормки льна-долгунца, сбалансированный по содержанию и соотношению компонентов с учетом физиологических потребностей культуры, обеспечивающий повышение выживаемости растений на 4,1 %, урожайности семян – 2,1 ц/га, общего волокна – 3,3 ц/га, длинного волокна – 2,3 ц/га. В 2017 г. ЧТПУП «Белуниверсалпродукт» произведено и реализовано микроудобрения в объеме 1 200 л.

Создана промышленная технология переработки полиминеральных калийных руд с получением сульфата калия, рассчитанная на переработку 1000 т руды в час и получение сульфата калия в объемах до 1 млн тонн в год. Высокая эффективность основных технологических стадий достигнута в результате ее оптимизации на опытно-экспериментальном участке «Свислочь», что позволило выполнить в 2017 г. 4 работы с иностранным инвестором на сумму свыше 1 млн дол. США.

Предложен способ рационального использования водных ресурсов в водооборотных системах предприятий, основанный на использовании комплексных программ водоподготовки с автоматическим регулированием состава и содержания ингибиторов осадкообразования, коррозии и биологических отложений. Способ обеспечивает снижение уровня отложений на стенках оборудования и уменьшает скорость коррозии на 30–50 %. Внедрен в системе оборотного охлаждения ТЭЦ-2.

Ученые *Института физико-органической химии* трижды побеждали в конкурсе ТОП-10 результатов деятельности Национальной академии наук Беларуси в области фундаментальных исследований. В 2014 г. впервые в рамках метода DFT в кластерном приближении рассчитаны характеристики сверхтонкого взаимодействия между центром окраски «азот–вакансия» (NV-центром) в алмазе и ближайшим к вакансии атомом 15C, расположенным на оси NV-центра. Полученные результаты предназначены для использования при планировании экспериментов по созданию квантовых процессоров и биосенсоров. В 2015 г. разработана термодинамическая и квантово-химическая модель преобладающих комплексов ионитов с водой в процессе гидратации, позволившая визуализировать их атомарное строение, состояние протона, ионов лития и натрия, а также с высокой точностью определить макроскопические свойства этих материалов. С учетом разработанной модели создан ряд ионитных волокон и материалов для очистки технологического воздуха и воды. В 2016 г. синтезированы модифицированные дейтерием амино-, нуклеиновые и полиненасыщенные жирные кислоты, обладающие эффектом значительного замедления биохимических реакций, вызывающих различные патологии. Полученные соединения являются перспективными для создания нового поколения лекарственных средств.

Разработан волокнистый сорбент-органопоглотитель ФИБАН А-5W, отличающийся регулируемой обменной емкостью и высоким набуханием в воде, с использованием которого разработана и установлена на Брестской ТЭЦ-1 автоматизированная установка для удаления органических примесей из воды.

Разработан метод модификации канифоли и создан модельный состав для точного литья с повышенной теплоустойчивостью (40–46 °С) и механической прочностью (5,5–6,5 МПа). В 2017 г. на ОАО «Завод горного воска» выпущена партия модельного состава ЗГВ-101 в количестве 121,68 т на сумму 770 909,0 руб.

Создана ресурсосберегающая технология переработки молочной сыворотки с получением белковой кормовой добавки. В производственных условиях ОАО «Бобруйский завод биотехнологий» отработан процесс биосинтеза микробного белка с использованием в качестве питательной среды творожной, казеиновой и подсырной молочной сыворотки и наработана опытно-промышленная партия кормовой добавки в количестве 2,5 т для испытания на сельскохозяйственных животных и домашней птице. Разработаны опытно-промышленный регламент на производство добавки на основе молочной сыворотки и технические условия на нее. Характеристики конечного продукта: влажность – 8,2, количество сырого протеина – 50–56 %.

Созданы технологии производства фармацевтических субстанций на основе производных аминокислот, осуществлена разработка лекарственных средств различного терапевтического назначения, биологически активных добавок, специальных фармакологических средств, реагентов для молекулярно-биологических исследований и генетического анализа. Номенклатура опытно-промышленного производства института включает 22 наименования фармсубстанций на основе аминокислот, пептидов и их производных, 19 наименований биологически активных добавок и спортивного питания серии НИКА, одно лекарственное и четыре специальных фармакологических средств. В 2017 г. наработано 179,0 кг фармацевтических субстанций на сумму 35 855 руб. Произведено биологически активных добавок и спортивного питания на сумму 41 348 руб. Реализовано лекарственное средство «Бемитон» на сумму 6 869 руб.

По разработкам института выпускается микроудобрение Наноплант, объем производства которого в 2017 г. составил 145,1 тыс. га-порций, в том числе 130,4 тыс. – экспорт. Расчетный экономический эффект при использовании микроудобрений Наноплант потребителями в 2017 г. составил около 3 265 тыс. руб.

В 2017 г. коллектив ученых удостоен премии Национальной академии наук Беларуси за проведение комплекса исследований многокомпонентных полимерных систем на основе полисуль-

фонов, используемых для получения пористых пленочных и волокнистых материалов. Разработаны научные основы поверхностной модификации ультрафильтрационных мембран, что позволило создать композиционные мембраны с контролируемым размером пор, устойчивые к засорению, с повышенной селективностью по отношению к «средним молекулам», а также для диффузионных мембранных процессов и мембранных контакторов. На основании проведенных исследований созданы комплексные технологические схемы обработки воды и технологических сред, организовано производство половолоконных мембран и мелкосерийное производство мембранных установок. Установки для очистки воды и технологических сред внедрены на ряде предприятий Республики Беларусь и поставлены на экспорт.

Коллективы ученых *Института биоорганической химии* за выдающие научные результаты неоднократно были объявлены победителями конкурса ТОП-10 в области фундаментальных исследований:

– впервые методом рентген-структурного анализа с разрешением 2Å расшифрована пространственная структура важнейшего мембранного гемопротеида – цитохрома Р4507А1 человека (холестерин 7α-гидроксилаза), катализирующего скорость-лимитирующую реакцию биосинтеза желчных кислот, в свободном состоянии и в комплексе с субстратом – холестеноном. Полученные данные позволяют выявить молекулярные механизмы возникновения патологических состояний человека, связанных с нарушением утилизации холестерина и биосинтеза желчных кислот (2014);

– на основе компьютерного скрининга и моделирования с участием специалистов Объединенного института проблем информатики НАН Беларуси обнаружены новые низкомолекулярные химические соединения с ароматическими фрагментами, формирующие перспективные базовые структуры для создания эффективных лекарственных препаратов против ВИЧ/СПИД с широким спектром нейтрализующего действия (2015);

– определен высокоактивный интермедиат в реакции превращения холестерина в прегненолон (оксокомплекс в активном центре фермента гидроксилазы/20,22-лиазы), что стало основополагающим при выявлении механизма возникновения патологических состояний, связанных с нарушением биосинтеза стероидных гормонов (2015);

– совместно с сотрудниками Института микробиологии НАН Беларуси установлен молекулярный механизм активации ключевого биокатализатора в синтезе компонентов нуклеиновых кислот (пурин-нуклеозид фосфорилазы), который позволил определить исходные нуклеозиды для создания лекарственных препаратов с противоопухолевой и противовирусной активностью и синтезировать фармакологически перспективные фторпроизводные дезокси- и дидезоксинуклеозидов (2015);

– установлен молекулярный механизм подавления иммунитета человека микобактериями *Mycobacterium tuberculosis* для создания противотуберкулезных препаратов нового поколения (2017);

– обнаружен новый универсальный индикатор антиоксидантного потенциала для диагностики устойчивости человека к окислительному стрессу (2017).

В 2015 г. на проектную мощность вышел опытный участок *Института биоорганической химии* по выпуску гемосорбентов, созданный в рамках задания Государственной программы инновационного развития Республики Беларусь на 2011–2015 гг. В 2017 г. выпущено четыре наименования продукции в количестве 5 058 шт. на сумму 61,2 тыс. руб. Продукция реализована ОДО «Фармавит» для продажи в Беларуси, России и на Украине.

НПЦ *«ХимФармСинтез» Института биоорганической химии* осуществляет производство фармацевтических субстанций и готовых лекарственных средств (иматиниба мезилат, флударабел, карбоплатин, децитабин, лейкладин, пеметрексед и др). По разработкам прошлых лет в 2017 г. реализовано продукции на сумму 4 312,3 тыс. руб., в том числе осуществлена поставка лекарственного средства «Флударабел» на экспорт.

Государственное предприятие «Академфарм» в 2014 г. завершило реализацию 2-го пускового комплекса. Мощность производства составляет 100 млн шт. в год, в том числе 80 млн таблеток и 20 млн капсул в год. С 2014 по 2018 г. в два раза увеличено число наименований фармацевтической продукции. В настоящее время выпускается более 60 наименований лекарственных средств и биологически активных добавок. Объем реализованной продукции за 9 месяцев 2018 г. составил 15,7 млн руб.

УП «ХОП ИБОХ НАН Беларуси» в 2017 г. выпустило 15 наименований радиоиммунных наборов гормонального и онкологического профилей, шесть иммуноферментных наборов гормонального профиля и иммунофлуоресцентный набор для определения тиреотропина в сухом пятне крови для неонатального скрининга врожденного гипотиреоза. Объем реализованной продукции составил 1 803 тыс. руб., в том числе экспорт – 101 тыс. дол. США.

Значимые результаты получены специалистами *Института природопользования*. Установлены периоды быстрого и медленного изменения температуры Земного шара, связанные с влиянием плохо учитываемых в климатических моделях атмосферных аэрозолей, солнечной активности, автоколебаний в климатической системе. Выявлен противофазный квазициклический характер изменения зимних и весенних среднесезонных суточных амплитуд температуры. Установлено, что для периода современного потепления, начиная с конца 1970-х годов, характерно уменьшение суточных амплитуд зимой и их увеличение весной.

Построена геолого-геофизическая модель глубинного строения литосферы Подлясско-Брестской впадины и Полесской седловины. Разработана модель корреляции герцинских геодинамических событий в Припятском прогибе и сопредельных структурах. Установлено, что общим фоном тектонического развития Припятско-Донецкого авлакогена явилась постепенная миграция с востока на запад процессов внутриконтинентального рифтогенеза вдоль ремобилизованной древней трансконтинентальной зоны разломов. Выявлены активные на современном этапе кольцевые структуры и составлена схема их размещения.

Выполнена оценка динамики содержания свинца, кадмия и других загрязняющих веществ в атмосферном воздухе фоновых и урбанизированных территорий Беларуси за 30-летний период, позволившая установить для фоновых территорий нисходящие тренды концентраций загрязняющих веществ.

Разработана технология производства консерванта-обогатителя силосуемых кормов на основе продуктов химической переработки торфа и микроэлементов «Консил+». Консервант-обогатитель включает модифицированные гуминовые и органические кислоты, азотсодержащую добавку и микроэлементы − селен и йод. Обеспечивает высокую сохранность протеина и сахаров в силосе, обогащает рацион животных азотом и жизненно важными микроэлементами. Скармливание силоса животным обеспечивает повышение среднесуточных приростов живой массы на 3,9–5,8 %, а также снижение затрат кормов на 3,2 %.

Разработаны научная концепция и методология изучения нетрадиционных источников углеводородного сырья применительно к недрам Припятского, Подлясско-Брестского и Оршанского осадочно-породных бассейнов. Определены основные критерии поисков нетрадиционных источников углеводородного сырья в разнотипных низкопроницаемых глинистых, карбонатных и терригенных микроколлекторах девонских отложений Припятского прогиба. Несмотря на то что длительное время (с 1953 г.) нефтепроявление в скважине Ельская 2 оставалось без внимания, геологи института доказали существование месторождения нефти в пределах структуры. Запасы оцениваются по промышленной категории С1 – 51,4 тыс. т, категории С2 – 104,8 тыс. т.

Оценены физико-механические свойства покровных отложений в районе расположения Белорусской АЭС. Создана Карта инженерно-геологических условий 30-км зоны расположения АЭС, иллюстрирующая особенности строения покровных отложений, которые необходимы для выбора конкурирующих площадок размещения пункта захоронения (хранения) радиоактивных отходов атомной электростанции. Предложено 10 перспективных участков.

Построена палеоландшафтная схема М 1:500 000 территории Брестского Полесья для климатического оптимума муравинского межледниковья, отражающая особенности распространения растительности в зависимости от приуроченности к определенным типам рельефа, характера подстилающих пород, глубины залегания грунтовых вод, как основа для выявления направлений изменения природной обстановки на территории Брестского Полесья в позднем плейстоцене и голоцене под воздействием климатических изменений и антропогенной деятельности. Результаты перспективны для прогноза возможных вариантов изменения ландшафтов Брестского Полесья, прежде всего растительности, в условиях изменяющегося климата.

Институт природопользования является головной организацией-исполнителем по подпрограмме 3 «Мониторинг полярных районов Земли, создание белорусской антарктической станции и обеспечение деятельности полярных экспедиций» Государственной программы «Наукоемкие технологии и техника» на 2016–2020 гг. Работы выполняются с целью обеспечения обязательств Республики Беларусь в рамках Закона Республики Беларусь «О присоединении Республики Беларусь к Договору об Антарктике» и Указа Президента Республики Беларусь «О присоединении Республики Беларусь к Протоколу по охране окружающей среды к Договору об Антарктике».

Целенаправленно и последовательно ведется позиционирование Республики Беларусь как страны с высоким научным потенциалом, стремящейся быть полноправным членом исследования Антарктики в составе консультативной стороны Договора об Антарктике.

В настоящее время при активном сотрудничестве антарктических структур Российской Федерации на восточном побережье Антарктического континента (г. Вечерняя) ведутся работы по наращиванию инфраструктуры Белорусской антарктической станции, что является важным правовым фактором, определяющим присутствие нашего государства в Антарктиде. Строительство ведется на основе модульных специализированных объектов. Планируется, что к концу 2020 г. первая очередь станции будет готова к приему круглогодичных научных экспедиций.

В 2015 г. Национальная антарктическая программа Республики Беларусь включена в состав Совета управляющих национальных антарктических программ (КОМНАП), являющейся международной организацией, объединяющей представителей национальных антарктических программ, проводящих активную научную и логистическую деятельность в Антарктике. В июле 2018 г. Республика Беларусь стала ассоциированным членом Научного комитета по изучению Антарктики (СКАР). Готовятся документы для согласования Республике Беларусь статуса консультативной стороны Договора об Антарктике.

Заключенные Соглашения и членство в ряде международных организаций по исследованию Антарктики позволили нашей стране значительно повысить свой научный статус в рядах стран – исследователей Антарктики, открыть новые возможности в развитии международной научной кооперации в Южном полярном регионе Земли.

В *Полесском аграрно-экологическом институте* разработаны теоретические, концептуальные и методические основы использования в земледелии юго-запада Беларуси нетоксичных отходов свекловично-сахарного производства, выращивания шампиньонов, осадков производственных сточных вод рыбо- и молокоперерабатывающих предприятий, сточных вод животноводческих комплексов. Разработанные приемы по эффективному использованию биомассы энергетических культур обеспечат эффективную работу биогазовых установок и рациональное использование почв с предпочтением контурно-экологических севооборотов с целью увеличения валового сбора биомассы для получения биогаза.

На основе отходов биогазовой установки создано органоминеральное гранулированное биоудобрение для овощных культур с пролонгированным высвобождением питательных веществ по фазам развития культур с использованием хитозансодержащего полимерного покрытия.

Разработаны питательные почвогрунты «Экодача» на основе ЭМ-компостов, вермикомпоста и мезги картофельной в качестве компонента, обладающие оптимальными водно-физическими и агрохимическими свойствами, отвечающие санитарно-гигиеническим требованиям для применения в овощеводстве, цветоводстве и зеленом строительстве. Использование почвогрунтов не предусматривает внесение дополнительных минеральных удобрений, что способствует снижению себестоимости получаемой продукции.

Разработана технология, позволяющая использовать отходы предприятий рыбопереработки и грибного производства для изготовления альтернативных органических удобрений. Создано два новых органических удобрения марки А «Компост» и марки Б «Гранулы». Выполнена оценка хозяйственной и биологической эффективности применения удобрений при возделывании кормовых культур.

Установлено, что элементный химический состав кормовых культур, возделываемых на дерновых заболоченных карбонатных почвах, отражает биогеохимическую ситуацию, свойственную экологически чистым территориям, а массивы соответствующих почв могут являться ареалами орга-

нического земледелия в регионе. Агроконструкционные аналоги подобных геохимических ситуаций могут моделироваться путем применения мелиорантов с известкующим эффектом, полученных из производственных отходов, в том числе ацетиленового производства (карбидная известь). Выявлено существенное увеличение площади почв карбонатного ряда, в том числе за счет формирования новых очагов карбонатопроявления в агроландшафтах в постмелиоративный период (последние 40 лет). Использование дешевых (местных) известковых мелиорантов, получаемых из производственных отходов, позволяет решать экологические проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды тяжелыми металлами, с увеличивающимся накоплением отходов в окружающей среде, а также перспективны для использования в аграрной отрасли.

Государственным учреждением «Центр геофизического мониторинга Национальной академии наук Беларуси» в непрерывном режиме осуществляется геофизический мониторинг территории Беларуси и сопредельных районов. Обеспечивается участие в региональном и глобальном международном мониторинге Земли. Наблюдения проводятся в геофизических обсерваториях «Нарочь» и «Плещеницы», а также двумя локальными сетями сейсмическими станций, расположенными в районе Старобинского месторождения калийных солей и площадки строительства Белорусской АЭС.

В 2018 г. организациями отделения выполнялись научно-исследовательские работы в рамках более 60 заданий государственных программ научных исследований: «Химические технологии и материалы», «Природопользование и экология», «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» и др. Основной объем работ в области прикладных исследований сконцентрирован в рамках мероприятий подпрограмм «Мониторинг полярных районов Земли, создание белорусской антарктической станции и обеспечение деятельности полярных экспедиций на 2016–2020 годы» и «Импортозамещающие диагностикумы и биопрепараты – 2020» Государственной программы «Наукоемкие технологии и техника», Государственной программы развития фармацевтической промышленности Республики Беларусь на 2016–2020 гг., Государственной научно-технической программы «Природные ресурсы и окружающая среда» и ряда других научно-технических программ.

Развиваются новые направления научных исследований в области химии и наук о Земле и расширяются границы научных исследований, включая Антарктический континент. Усиливаются работы по мониторингу природной среды Республики Беларусь, ведутся исследования ее недр, климата и его влияние на условия жизнедеятельности человека и природную среду.

В отделении сформирован и эффективно действует фармацевтический кластер, включающий научные учреждения, опытные производства и участки, промышленное предприятие. Реализован полный цикл создания фармацевтической продукции от научных исследований по синтезу потенциальных фармпрепаратов и всестороннему изучению их биологических свойств до разработки технологий производства и выпуска фармацевтических субстанций и готовых импортозамещающих лекарственных форм различного назначения.

Научными учреждениями отделения и производственными организациями страны активно ведется работа по созданию отраслевых лабораторий, центров коллективного пользования дорогостоящим научным оборудованием, научно-производственных структур для коммерциализации научно-технической продукции.

За успешную работу организации отделения неоднократно заносились на Доску почета Национальной академии наук Беларуси: Институт природопользования (2014, 2017); Государственное предприятие «Академфарм» (2015); Институт общей и неорганической химии (2016);

Республиканскую Доску почета: Институт физико-органической химии (2014); Институт общей и неорганической химии (2017).

Задачи на перспективу. С целью повышения эффективности использования в реальном секторе экономики инновационных технологий и материалов, созданных организациями отделения, необходимо сосредоточить усилия на выполнении фундаментальных и прикладных научных исследований в области химии, химических технологий, природо- и недропользования по следующим направлениям:

− поиск оригинальных химических, электрохимических и других реакций и реагентов, позволяющих синтезировать химические соединения с новыми свойствами, в том числе с использованием отечественного сырья;

− изучение структуры и функции биополимеров и выявление молекулярных механизмов возникновения заболеваний человека;

− создание новых видов высокоэффективных конкурентоспособных химических материалов, полимерных структур, в том числе специального назначения;

− поиск новых видов биологически активных соединений, направленных на создание носителей для систем адресной доставки лекарственных веществ в организме человека и животных;

− поиск и идентификацию молекулярных мишеней и установление высокоэффективных ингибиторов – потенциальных лекарственных препаратов для лечения тяжелых заболеваний, включая инфекционные и противоопухолевые;

− создание высокоэффективных лекарственных средств нового поколения на основе разработок активных веществ отечественными учеными;

− разработка технологических подходов в области молекулярной диагностики к персонализированной фармакотерапии;

− разработка биоинженерных технологий на основе наночастиц;

− разработка новых видов диагностических наборов реагентов для клинического анализа и удовлетворение ими потребности лечебно-профилактических учреждений страны;

− разработка новых ресурсосберегающих технологических решений в области добычи, комплексной переработки и обогащения полезных ископаемых, включая торф, горючие сланцы и сапропель;

− минимизация отходов крупнотоннажных производств в республике путем разработки и внедрения эффективных технологий их переработки;

− выявление основных закономерностей формирования месторождений полезных ископаемых и выработке новых эффективных подходов к их поиску на территории страны;

− участие в проведении геологической съемки нового поколения с целью получения наиболее объективных знаний о недрах;

− изучение состояния подземных вод страны, динамики и закономерностей изменения их состава – как основного источника качественного водоснабжения населения;

− совершенствование системы мониторинга природной и геологической среды на основе геоинформационных технологий и данных дистанционного зондирования Земли;

− исследование природы изменений глобального и регионального климата и разработка на этой основе рекомендаций по адаптации отраслей экономики к таким изменениям;

− выявление динамики и оценка содержания основных загрязняющих веществ в атмосферном воздухе, почвах, водах фоновых и техногенно трансформированных территорий Республики Беларусь.

Целесообразно усилить ориентацию научных исследований в области химии, химических технологий и природопользования на запросы реального сектора экономики путем создания научно-технических центров совместно с организациями и предприятиями различной формы собственности для решения важнейших задач социально-экономического развития страны. Необходимо приветствовать создание в научных и научно-производственных организациях страны высокотехнологичных производств малотоннажной химии.

Информация об авторах

Усанов Сергей Александрович – член корреспондент, д-р хим. наук, академик-секретарь Отделения химии и наук о Земле, Национальная академия наук Беларуси (пр. Независимости, 66, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: chemistry@presidium.bas-net.by

Левашкевич Владимир Георгиевич – д-р геол.-минерал. наук, зам. академика-секретаря Отделения химии и наук о Земле, Национальная академия наук Беларуси (пр. Независимости, 66, 220072, Минск, Республика Беларусь) E-mail: levashk@presidium.bas-net.by

Островская Екатерина Францевна – канд. хим. наук, ученый секретарь Отделения химии и наук о Земле, Национальная академия наук Беларуси (пр. Независимости, 66, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: osteka@presidium.bas-net.by

Information about the autors

Siarhei A. Usanau – Corresponding Member, D. Sc. (Chemistry), Academician-secretary of the Department of Chemistry and Earth Sciences, National Academy of Sciences of Belarus (66, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chemistry@presidium.bas-net.by

Vladimir G. Levashkevich – D. Sc. (Geology and Mineralogy), Deputy Academician-secretary of the Department of Chemistry and Earth Sciences, National Academy of Sciences of Belarus (66, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: levashk@presidium.bas-net.by

Katherine F. Ostrovskaya – Ph. D. (Chemistry), Scientific Secretary of the Department of Chemistry and Earth Sciences, National Academy of Sciences of Belarus (66, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: osteka@presidium.bas-net.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

PHYSICAL CHEMISTRY

УДК 541.183, 544.576; 543.54
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-399-405

Поступила в редакцию 24.04.2018
Received 24.04.2018

О. Н. Опанасенко, Н. П. Крутько, О. Л. Жигалова, О. В. Лукша, Т. А. Козинец

Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

АДСОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ПАВ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ РАЗДЕЛА

Аннотация. Изучена адсорбционная способность на межфазных поверхностях раствор/воздух и раствор/минеральный материал бинарных смесей анионного (алкилбензолсульфокислота и ее натриевой соли (АБСКNa)) и неионогенного ПАВ (Твин-80). Установлено, что на адсорбционное взаимодействие бинарных смесей АПАВ/НПАВ с поверхностью кварца и доломита оказывает влияние наличие потенциалопределяющих ионов, активирующих поверхность минеральных материалов, заряд и гидратированность противоионов АПАВ, характер межмолекулярных взаимодействий между ПАВ-компонентами смеси. Показано, что смесь АБСКNa/Твин-80, характеризующаяся низкой адсорбционной способностью к исследуемым минеральным материалам и отсутствием взаимодействия между ПАВ-компонентами смеси, обладает максимальной нефтевытесняющей способностью с поверхности доломита и кварца.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, адсорбция, межфазные взаимодействия, минеральный материал, поверхностное натяжение

Для цитирования. Адсорбционная способность бинарных смесей ПАВ на межфазных границах раздела / О. Н. Опанасенко [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 4. – С. 399–405. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-399-405

O. N. Opanasenko, N. P. Krutko, O. L. Zhigalova, O. V. Luksha, T. A. Kozinets

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

ADSORPTION CAPACITY OF BINARY SURFACTANT MIXTURES AT SOLUTION/AIR AND SOLUTION/MINERAL MATERIAL INTERFACES

Abstract. The adsorption capacity on the interphase surfaces of solution / air and solution / mineral material of binary mixtures of anionic (alkylbenzenesulfonic acid and its sodium salt (ABSCNa)) and nonionic surfactants (Tween-80) was studied. It has been established that the adsorption interaction of binary mixtures of surfactants with the surface of quartz and dolomite is affected by the presence of potential-determining ions that activate the surface of mineral materials, the charge and hydration of the anionic antagonists, the nature of the intermolecular interactions between the surfactant-components of the mixture. It was shown that the ABSCNa / Tween-80 mixture, characterized by low adsorption capacity to the mineral materials under study and absence of interaction between the surfactant components of the mixture, has a maximum oil displacement capacity from the surface of dolomite and quartz.

Keywords: surfactants, adsorption, interfacial interactions, mineral material, interfacial tension

For citation. Opanasenko O. N., Krutko N. P., Zhigalova O. L., Luksha O. V., Kozinets T. A. Adsorption capacity of binary surfactant mixtures at solution/air and solution/mineral material interfaces. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol. 54, no. 4, pp. 399–405 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-399-405

Введение. Согласно современным представлениям, механизм вытеснения нефти поверхностно-активными веществами (ПАВ) заключается в уменьшении капиллярного сопротивления движению водонефтяных смесей и переводе связанной с породой нефти в свободное состояние, что

обусловлено способностью ПАВ смачивать поверхность поровых каналов, уменьшать межфазное натяжение на границе нефть/вода, вытеснять нефть с поверхности породы и диспергировать ее в потоке воды [1, 2]. В нефтяном пласте присутствуют как гидрофобные, так и гидрофильные адсорбенты. Адсорбция ПАВ на гидрофобных участках поверхности минералов, образованных в результате хемосорбции некоторых компонентов нефти, способствует отделению нефти от поверхности. В то же время адсорбция ПАВ на гидрофильных участках приводит к их гидрофобизации, способствуя адгезии капель нефти. Для повышения эффективности нефтевытеснения с поверхности породообразующих минералов ПАВ должны проявлять прежде всего высокую поверхностную активность на границе раздела нефть/вода и ограниченную адсорбцию на гидрофильных участках поверхности пор. В работе [3] показана способность анионных ПАВ (АПАВ) снижать межфазное натяжение на границе нефть/вода и обеспечивать устойчивость нефтяных капель к коалесценции. В то же время вследствие адсорбции АПАВ на границе раздела раствор/минеральный материал эффективность их действия на границе нефть/вода может быть значительно снижена. Повышение нефтеотдачи пластов возможно при использовании смеси АПАВ и неионогенного ПАВ (НПАВ). Преимуществом смеси АПАВ/НПАВ перед использованием АПАВ является ее устойчивость к высаливанию в среде минерализованной пластовой воды и снижение влияния температуры на фазовое поведение, так как с ростом температуры в нефтяном пласте растворимость АПАВ повышается, а НПАВ снижается.

Цель работы – изучение влияния состава бинарных смесей АПАВ/НПАВ на их адсорбционную способность на границах раздела с воздухом и минеральными материалами различной природы поверхности.

Экспериментальная часть. В качестве объектов исследования использованы АПАВ – алкилбензолсульфокислота $R–C_6H_4SO_2OH$; R = 12–14 (АБСК) и ее натриевая соль $R–C_6H_4SO_2ONa$; R = 12–14 (АБСКNa); НПАВ – сорбитан *бис*(полиоксиэтилен) моноолеат ($C_{64}H_{26}O_{124}$; Твин-80), число оксиэтильных групп – 20; высоковязкая нефть Ашальчинского месторождения ПАО «Татнефть»; тонкодисперсные фракции (< 0,071 мм) кварца и доломита. Растворы смесей ПАВ были приготовлены на дистиллированной воде (электропроводность $2\cdot10^{-3}$ Ом/см) смешением растворов индивидуальных ПАВ равных концентраций в соответствующих соотношениях. Мольная доля АПАВ в растворах смесей (α) составляла 0,2 и 0,8. Измерения проводили при температуре 20 °С.

Поверхностное натяжение растворов ПАВ и их смесей на границе раствор/воздух определяли методом отрыва кольца с использованием прибора «Процессор-тензиометр К100 МК2» фирмы «Krüss» (Германия). По изотермам поверхностного натяжения $\sigma = f(\ln C)$ определены основные коллоидно-химические характеристики ПАВ: адсорбция (Γ_m), критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) ($C_к$), поверхностное натяжение в области ККМ ($\sigma_к$); рассчитаны изотермы адсорбции ПАВ методом графического дифференцирования и значения свободной энергии адсорбции Гиббса (G) [4].

Адсорбцию ПАВ на поверхности минерального материала определяли разностно-концентрационным методом. Суспензии тонкодисперсного минерального материала в растворах ПАВ интенсивно перемешивали с использованием перемешивающего устройства ЛАБ-ПУ-02 в течение 10 мин. После установления адсорбционного равновесия декантацией отделяли осадок и измеряли поверхностное натяжение. С использованием экспериментальной кривой $\sigma = f(\ln C)$ определяли концентрацию раствора. Величину избыточной (гиббсовской) адсорбции A (моль/г) ПАВ рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{(C_0 - C)}{m} V, \qquad (1)$$

где C_0 – концентрация ПАВ в исходном растворе; m – масса тонкодисперсного минерального материала, г; V – объем раствора ПАВ.

Энергию активации нефтевытеснения ($E_{акт}$) рассчитывали из уравнения зависимости нефтевытесняющей способности (НС) от температуры в координатах ln НС–1/T [5]:

$$НС = A e^{-E_{акт}/RT}. \qquad (2)$$

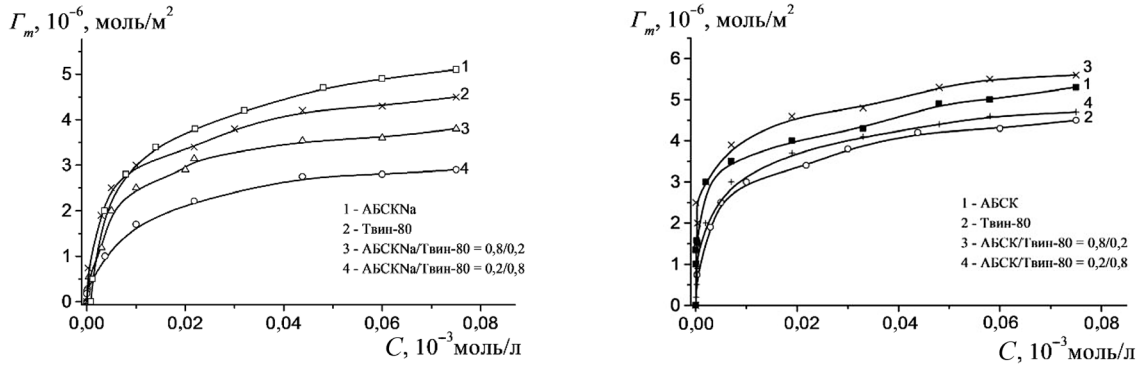


Рис. 1. Изотермы адсорбции ПАВ и их бинарных смесей на границе раздела раствор/воздух

Fig. 1. Isotherms of adsorption of surfactants and their binary mixtures at the solution / air interface

Нефтевытесняющую способность растворов АПАВ/НПАВ с поверхности минерального материала определяли при T = 55 °С гравиметрическим методом по формуле:

$$\text{НС} = \frac{(m_{\text{исх}} - m_{\text{о}})}{m_{\text{исх}}}, \qquad (3)$$

где $m_{\text{исх}}$ – масса нефти, нанесенной на поверхность минерального материала, г; $m_{\text{о}}$ – масса нефти на поверхности минерального материала после отмывки, г.

Методика определения НС. Насыщенный нефтью минеральный материал заливали раствором ПАВ, помещали в центрифугу (ЦЛМН-Р10-01, 2700 об/мин) и по истечении заданного времени (5, 10 и 15 мин) удаляли раствор с отмытой нефтью, высушивали минеральный материал и определяли массу оставшейся нефти [6].

Результаты и их обсуждение. Рассчитанные изотермы адсорбции ПАВ и их смесей представлены на рис. 1. Коллоидно-химические характеристики растворов ПАВ и их бинарных смесей приведены в табл. 1.

Таблица 1. **Коллоидно-химические характеристики растворов ПАВ и их бинарных смесей**

Table 1. **Colloid-chemical characteristics of surfactant solutions and their binary mixtures**

ПАВ	$\Gamma_m \cdot 10^6$, моль/м^2	$-G \cdot 10^3$, Дж/моль	$C_к$, моль/л	$\sigma_к$, мН/м
АБСКNa	5,0	22,5	$5{,}3 \cdot 10^{-3}$	46,3
АБСК	5,3	35,4	$2{,}7 \cdot 10^{-5}$	32,3
Твин-80	4,5	23,3	$3{,}8 \cdot 10^{-3}$	34,8
АБСКNa/Твин-80				
0,8/0,2	3,8	22,8	$4{,}7 \cdot 10^{-3}$	45,1
0,2/0,8	2,9	23,5	$3{,}6 \cdot 10^{-3}$	43,1
АБСК/Твин-80				
0,8/0,2	5,6	39,8	$4{,}5 \cdot 10^{-6}$	28,6
0,2/0,8	4,7	34,9	$3{,}2 \cdot 10^{-5}$	31,5

Анализируя способность смесей АПАВ/НПАВ адсорбироваться на границе раздела раствор/воздух, установлено, что для раствора АБСК/Твин-80 формирование адсорбционного слоя на межфазной границе является энергетически более выгодным по сравнению с АБСКNa/Твин-80, о чем свидетельствуют увеличение абсолютных значений свободной энергии адсорбции Гиббса (G) и уменьшение значений ККМ. Важно отметить, что значения максимальной адсорбции Γ_m из раствора АБСК/Твин-80 при мольной доле АБСК ($\alpha_{\text{АБСК}}$) 0,8 превышают значения адсорбции индивидуальных ПАВ (АБСК, Твин-80 и АБСКNa) и смеси АБСКNa/Твин-80 на $0{,}3 \cdot 10^{-6}$ – $2{,}7 \cdot 10^{-6}$ моль/м^2. Показано, что для растворов АБСК/Твин-80 независимо от мольного соотношения компонентов наблюдается синергизм снижения поверхностного натяжения, причем

в большей степени (на 2,9 мН/м) для смеси, обогащенной АБСК. Кроме того, особенность данной смеси – это существенное различие в значениях ККМ (на 2 порядка) индивидуальных ПАВ, что является важным фактором, обусловливающим образование смешанных мицелл в растворе. Следует отметить, что при смешении АБСКNa и Твин-80 коллоидно-химические свойства смесей превосходят свойства раствора АБСКNa, но не достигают свойств раствора Твин-80.

Для анализа совместного поведения АПАВ и НПАВ на границе раздела раствор/воздух был использован подход Рубина и Розена [7, 8]. В соответствии с этим подходом были рассчитаны составы смешанных мицелл (X^m) и адсорбционных слоев (X^σ) на границе раздела раствор/воздух, а также параметры межмолекулярного взаимодействия, которые являются количественной характеристикой взаимодействия компонентов в смешанной мицелле (β^m) и адсорбционном слое (β^σ) (табл. 2), и служат мерой отклонения системы от идеального поведения. Для определения состава смешанных адсорбционных слоев и параметров взаимодействия в них было выбрано сечение 45 мН/м.

Таблица 2. **Значения параметров взаимодействия β^m и β^σ, мольных долей X_1^m и X_1^σ АПАВ, X_2^m и X_2^σ НПАВ в смешанных мицеллах и адсорбционных слоях на границе раствор/воздух**

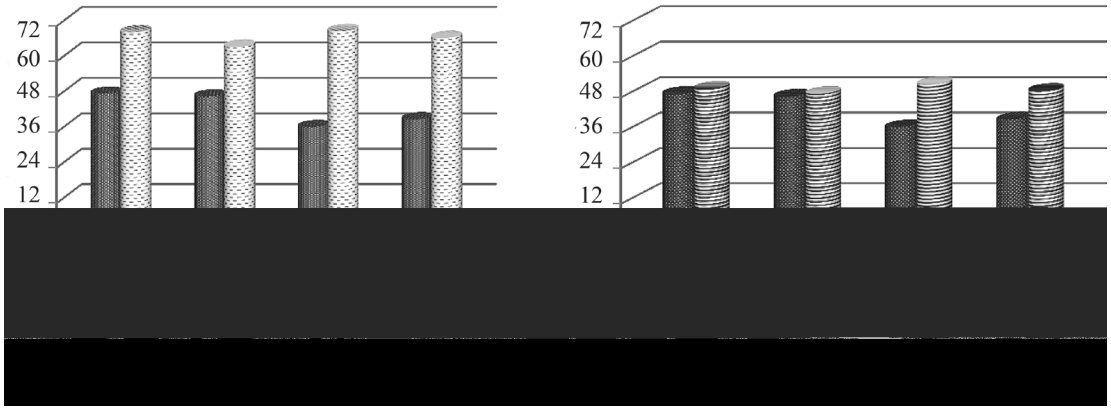
Table 2. **The values of the interaction parameters β^m and β^σ, mole fractions X_1^m and X_1^σ of anionic surfactants, X_2^m and X_2^σ of nonionic surfactants in mixed micelles and adsorption layers at the solution / air interface**

АПАВ/НПАВ	X_1^m	X_2^m	β^m	X_1^σ	X_2^σ	β^σ
				при 45 мН/м		
$\alpha_{АБСКNa}$ = 0,8	–	–	5,28	–	–	6,13
$\alpha_{АБСКNa}$ = 0,2	–	–	3,41	–	–	4,28
$\alpha_{АБСК}$ = 0,8	0,71	0,29	–9,42	0,72	0,28	–13,14
$\alpha_{АБСК}$ = 0,2	–	–	6,33	–	–	–8,73

Результаты расчетов, представленные в табл. 2, показали, что отрицательные отклонения от идеальности обнаружены в смеси, обогащенной АБСК, при формировании как смешанных мицелл, так и адсорбционных слоев. Величины параметров взаимодействия β^m и β^σ свидетельствуют об избыточном притяжении молекул компонентов смеси в смешанных мицеллах и адсорбционных слоях. В то же время с уменьшением содержания более поверхностно-активного компонента в смеси ($\alpha_{АБСК}$ 0,2) притяжение между ПАВ становится значительно слабее и наблюдается только в смешанных адсорбционных слоях. Взаимодействия в смеси АБСК/Твин-80 определяются, очевидно, двумя составляющими: взаимодействием углеводородных радикалов и действием электростатического фактора, при этом именно последний вносит наибольший вклад в неидеальное поведение системы. В то же время между молекулами АБСКNa и Твин-80 преобладают силы отталкивания, о чем свидетельствуют положительные значения параметров $\beta^m > 0$ и $\beta^\sigma > 0$. Принимая во внимание идентичность гидрофильной части АБСК и АБСКNa, различие их поведения в смеси с Твин-80 обусловлено размером противоиона ($r_{Na+} >> r_{H+}$) и, как следствие, увеличением степени гидратации ионов Na^+ по сравнению с ионами H^+. В случае совмещения АБСКNa и Твин-80 энергия электростатического отталкивания между противоионами Na^+ превышает энергию ассоциирования углеводородных радикалов $R–C_6H_4SO_2O^-$ и Твин-80.

Изменение коллоидно-химических характеристик растворов индивидуальных АПАВ и НПАВ при их смешении оказывает влияние и на их адсорбционное взаимодействие с минеральными материалами. На рис. 2 представлены результаты измерения значений поверхностного натяжения растворов АПАВ/НПАВ до и после их адсорбции из водных растворов на поверхности кварца и доломита. Значения адсорбции смесей АПАВ/НПАВ из водных растворов на поверхности минерального материала приведены в табл. 3.

Сопоставительный анализ данных (рис. 2 и табл. 3) показал, что для всех исследуемых смесей АПАВ/НПАВ, особенно обогащенных АПАВ ($\alpha_{АПАВ}$ 0,8), адсорбция на поверхности доломита значительно выше, чем на поверхности кварца. Так, после установления адсорбционного равновесия в системе (АПАВ/НПАВ)/минеральный материал величина избыточной адсорбции A на доломите превышает в 1,6–1,8 раза (для АБСК/Твин-80) и 5–6,8 раза (для АБСКNa/Твин-80) этот показатель на кварце.



a *b*

Рис. 2. Значения поверхностного натяжения растворов бинарных смесей ПАВ до и после адсорбции на поверхности доломита (*a*) и кварца *(b*)

Fig. 2. Surface tension values of solutions of binary surfactant mixtures before and after adsorption on the surface of dolomite (*a*) and quartz (*b*)

Таблица 3. **Адсорбция бинарных смесей ПАВ из водных растворов на поверхности минеральных материалов**

Table 3 **Adsorption of binary surfactant mixtures from aqueous solutions on the surface of mineral materials**

Соотношение АПАВ/НПАВ в смеси	$A_{доломит}\cdot10^7$, моль/г	$A_{кварц}\cdot10^7$, моль/г
АБСКNa/Твин-80		
0,8/0,2	2,7	0,8
0,2/0,8	1,5	0,5
АБСК/Твин-80		
0,8/0,2	8,5	4,3
0,2/0,8	6,7	3,2

Следует отметить, что поверхностное натяжение растворов АПАВ/НПАВ после взаимодействия с доломитом достигает 65–68 мН/м, практически приближаясь к значению поверхностного натяжения воды (72 мН/м), в то время как после контакта с кварцем не превышает 50 мН/м. Активное взаимодействие смесей АПАВ/НПАВ с поверхностью доломита обусловлено как электростатическим взаимодействием диполей полиоксиэтиленовой цепи Твин-80 и алкилбензолсульфонат ионов $R\text{-}C_6H_4SO_2O^-$, так и специфическим взаимодействием ионов $R\text{–}C_6H_4SO_2O^-$ с заряженной поверхностью. Взаимодействие смесей АПАВ/НПАВ с поверхностью кварца определяется только электростатическим притяжением ионов АПАВ, поскольку НПАВ адсорбируется с образованием водородных связей между полиоксиэтиленовой цепью и силанольной группой поверхности кварца.

Высокая адсорбция смеси АБСК/Твин-80 как на поверхности кварца, так и доломита по сравнению со смесью АБСКNa/Твин-80 обусловлена наличием ионов H^+ в растворе АБСК, которые определяют поверхностный заряд кварца, согласно $SiOH + H^+ \leftrightarrow SiOH_2^+$, и реакционноспособных ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на поверхности доломита. Следует отметить, что на величину адсорбции АПАВ/НПАВ на поверхности доломита и кварца оказывает заметное влияние заряд и гидратированность противоиона АПАВ. Так, величина *A* смеси АБСКNa/Твин-80 на поверхности минерального материала значительно ниже величины *A* смеси АБСК/Твин-80, что обусловлено увеличением электростатического отталкивания между ионами Na^+ и, как следствие, формированием менее плотного адсорбционного слоя на границе раздела раствор/минеральный материал.

Таким образом, исследования адсорбции бинарных смесей ПАВ из водных растворов на минеральных материалах различной природы показали, что ограниченной адсорбционной способностью на границе раздела раствор/минеральный материал обладает смесь АБСКNa/Твин-80, в которой АБСКNa и Твин-80 в растворе ведут себя как свободные молекулы мицеллообразующих ПАВ, а не как один псевдокомпонент.

основе ферритов-шпинелей, для которых в широких пределах возможно управлять магнитными и структурными характеристиками, изменяя условия синтеза и состав [4–6]. При этом для большинства применений важно, чтобы кристаллические порошки были неагломерированы, обладали максимальным значением удельной намагниченности, узким распределением по размерам, диаметром частиц менее 100 нм. Поэтому актуальным является вопрос разработки эффективных высокопроизводительных процессов получения суперпарамагнитных неагломерированных наноразмерных ферритов с высокой степенью кристалличности. Однако для подобных частиц существенный вклад в намагниченности вносит «мертвый» поверхностный слой (1–2 нм) с разупорядоченными магнитными спинами [7]. Благодаря этому величина удельной намагниченности наночастиц, как правило, ниже, чем для массивных материалов.

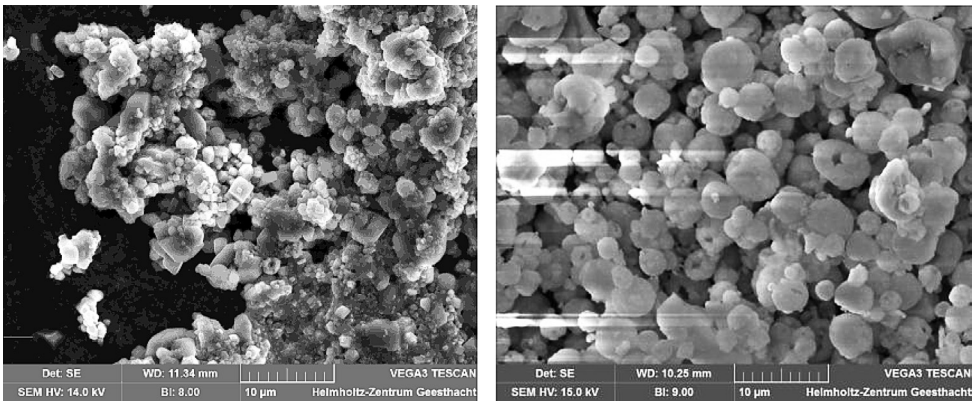
Существующие на сегодня способы синтеза позволяют обеспечить получение суперпарамагнитных наночастиц в диапазоне 5–50 нм. Однако дополнительная их термообработка с целью увеличения кристалличности и, следовательно, намагниченности приводит к агрегированию, спеканию и существенному увеличению размеров частиц. Нами ранее был предложен способ [8], в котором для предотвращения процессов агломерации и спекания дополнительный термолиз нанообъектов проводился в матрице инертного компонента, в качестве которой использовали растворимые в воде соли – KCl, NaCl, KNO_3 и т.д. После проведения термообработки твердой фазы такой инертный компонент легко удалялся путем растворения с высвобождением мелкодисперсных неагломерированных магнитных наночастиц. Аналогичный подход можно использовать и для получения наночастиц более высокопроизводительным методом распылительной сушки, позволяющим получать сферические наночастицы в относительно мягких условиях (100–300 °C).

В данной работе получали наночастицы $Co_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ методом распылительной сушки раствора нитратов и суспензии предварительно осажденных частиц в присутствии NaCl, после чего проводили термолиз с целью повышения степени кристалличности и, следовательно, удельной намагниченности материалов. Было изучено также влияние формы приготовления прекурсора (раствор солей либо суспензия наночастиц) на процессы формирования феррита.

Методика эксперимента. *Получение кобальт-цинковых ферритов методом распылительной сушки.* Для получения кобальт-цинкового феррита распылением раствора солей готовили раствор, содержащий взятые в стехиометрическом соотношении $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. В случае распыления суспензии наночастиц предварительно проводили соосаждение кобальт-цинкового феррита из аналогичного раствора с использованием в качестве осадителя взятого в 5 %-ном избытке концентрированного раствора NaOH, а затем отмывали полученный осадок методом магнитной декантации. В раствор/суспензию вносили NaCl в массовом соотношении 5:1 по отношению к ферриту, и полученную систему подвергали распылительной сушке при 220 °C. Для распыления использовали установку Labultima – 222 ADVANCED Laboratory Spray Dryer (Индия), в качестве газа-носителя выступал воздух. Продукты распыления подвергали термообработке течение 30 мин на воздухе при температурах 300–900 °C, после чего отмывали от NaCl и высушивали на воздухе.

Методы исследования. Рентгенограммы порошкообразных образцов записывали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 (Co Kα-излучения) в интервале $2\Theta = 20–90°$. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и плотность дислокаций оценивали по уширению дифракционных отражений. Для оценки степени кристалличности образцов пользовались формулой $(I_{311} / I_{фон}) \cdot 100$ %, где I_{311} – интенсивность рефлекса шпинели, соответствующего кристаллографическому направлению 311, $I_{фон}$ – интенсивность фоновой линии рентгенограммы. Размер и морфологию частиц изучали с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии с использованием микроскопов LEO 906E, JOEL EM100 CX и LEO 1420. ИК-спектры образцов записывали на спектрометре AVATAR 330 (Thermo Nicolet) в области $\nu = 4000–400$ см$^{-1}$. Для измерения удельной намагниченности материалов в магнитном поле с индукцией 0,86 Тл использовалась сертифицированная автоматизированная установка [9].

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены СЭМ-снимки продуктов распылительной сушки раствора (*a*) и суспензии (*b*) кобальт-цинковых ферритов в присутствии NaCl до отмывки. Принципиальное отличие в микроструктуре полученных прекурсоров состоит в том, что в случае распыления суспензии наночастиц при удалении растворителя из капли жидкости фор-



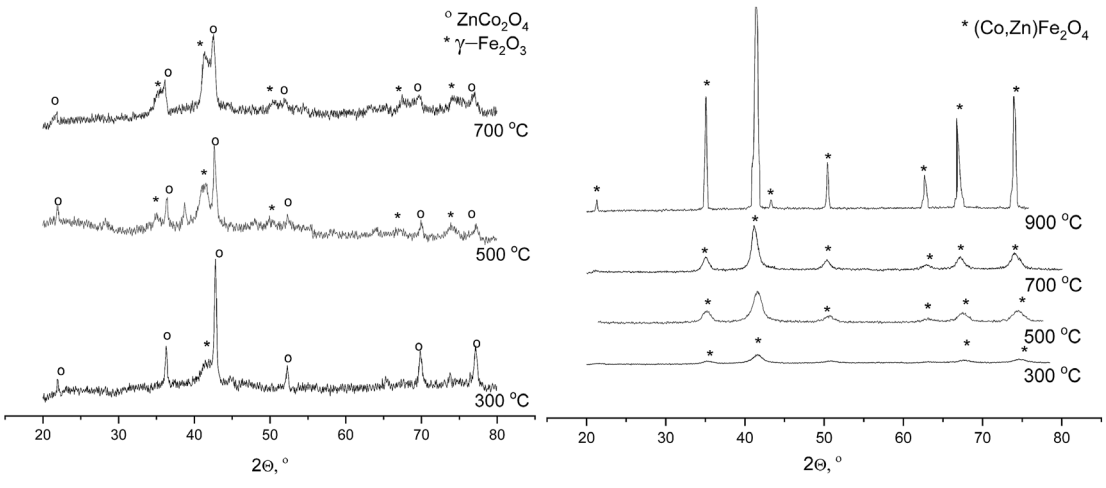
a *b*

Рис. 1. СЭМ-снимки прекурсоров кобальт-цинковых ферритов, полученных в ходе распыления раствора (*a*) и суспензии наночастиц (*b*)

Fig. 1. SEM images of cobalt-zinc ferrites produced by spray-drying of solution (*a*) and suspension of nanoparticles (*b*)

мируются полые сферические агломераты, состоящие из множества наночастиц, распределенных в матрице NaCl. Диаметр таких сфер составляет 2–5 мкм. В случае же распыления растворов образования сфер не происходит, а формируются порошки, содержащие кристаллические соли и продукты их частичного разложения.

Полученные в ходе распылительной сушки порошки подвергали термообработке в матрице NaCl при температурах 300–900 °C с целью повышения кристалличности наноматериалов. На рис. 2 показаны рентгенограммы полученных в результате обжига ферритов. В случае продуктов распыления раствора солей в ходе обжига формируются две фазы со шпинельной структурой на базе оксидов трехвалентного железа и кобальта. При этом рост температуры термообработки приводит к росту интенсивности рефлексов, соответствующих ферриту, и снижению интенсивности пиков кобальтитовой фазы. Это может быть вызвано образованием твердого раствора со шпинельной структурой. Таким образом, в перспективе можно получить однофазный образец феррита, однако это потребовало бы больше времени для завершения твердофазной реакции. Образование двух фаз после распыления раствора объясняется тем, что на стадии непосредственно распыления температура в зоне реакции (220 °C) недостаточно высока, чтобы произошло разложение всех солей и взаимодействие продуктов их разложения. Поэтому в системе возникают точ-



a *b*

Рис. 2. Рентгенограммы нанопорошков $Co_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$, полученных после обжига при распылении из раствора нитратов (*a*) и суспензии осажденных наночастиц (*b*)

Fig. 2. X-ray diffractograms of $Co_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ nanopowders produced by spray-drying of nitrate solution (*a*) and suspension of nanoparticles (*b*) after annealing at different temperatures

ки локальной неоднородности состава, в которых при повышенной температуре протекают реакции образования различных шпинельных фаз.

Для твердых растворов, полученных при распылении суспензии наночастиц феррита, вплоть до температуры 900 °С на рентгенограммах фиксируются только рефлексы, соответствующие только фазе феррита. В отличие от случая распыления растворов, изначально в системе уже присутствуют зародыши фазы феррита – осажденные заранее наночастицы. Поэтому процессы фазообразования в данном случае облегчены и побочных реакций не наблюдается. При повышении температуры термообработки интенсивность указанных рефлексов возрастает, а их ширина уменьшается, что свидетельствует о протекании процессов рекристаллизации и возрастании степени кристалличности полученных материалов. В табл. 1 представлены структурные параметры феррошпинелей, полученные в ходе обработки данных рентгенограмм. Видно, что с ростом температуры обработки увеличивается степень кристалличности ферритов, а также снижается плотность дислокаций, т.е. увеличивается степень упорядоченности структуры. Увеличение размеров ОКР с ростом температуры объясняется увеличением размеров частиц за счет спекания и перекристаллизации. Изменение постоянной решетки феррита с ростом температуры обжига может быть связано с перераспределением катионов металлов между окта- и тетраположениями шпинельной решетки.

Таблица 1. **Структурные параметры кобальт-цинковых ферритов после обжига при различных температурах: постоянная решетки *a*, размер ОКР *D*, плотность дислокаций δ, микронапряжение решетки ε, рентгеновская плотность d_x и степень кристалличности**

Table 1. **Structural parameters of cobalt-zinc ferrites after annealing at different temperatures: lattice constant *a*, grain size *D*, dislocation density δ, microstrain ε, X-ray density d_x and crystallinity degree**

Форма прекурсора	Температура обжига, °С	*a*, Å	*D*, нм	$\delta*10^2$, нм$^{-2}$	$\varepsilon*10^3$	d_x, г/см^3	Степень кристалличности
Раствор нитратов	300	8.404	3.87	6,68	10,4	5,30	56,76
	500	8.404	7,91	0,36	2,4	5,31	84,00
	700	8.408	7,91	0,69	2,5	5,31	75,25
Суспензия наночастиц	300	8.344	5,54	3,26	7,3	5,42	87,20
	500	8.355	6,74	2,20	6,0	5,40	90,39
	700	8.406	8,01	1,56	5,0	5,30	91,73
	900	8.406	30,91	0,10	1,3	5,30	98,76

Интересно, что величина рентгеновской плотности зависит от температуры по-разному для материалов, полученных из суспензии и растворов. В случае использования суспензии наночастиц величина рентгеновской плотности снижается с ростом температуры, что может быть связано с увеличением объема элементарной ячейки за счет перераспределения катионов между подрешетками. Так, ионный радиус Fe^{3+} (0,078 нм) меньше, чем у Co^{2+} (0,088 нм) в аналогичном окружении [10].

Частичное окисление ионов Co^{2+} до Co^{3+} при обжиге продуктов распыления раствора подтверждено методом ИК-спектроскопии. На рис. 3 показаны фрагменты ИК-спектров поглощения порошков, обожженных при различных температурах. На ИК-спектрах образцов, полученных при распылении растворов солей, фиксируется полоса колебания, соответствующая связи $Co^{3+} – O^{2–}$ ($\nu_3 = 660$ см$^{-1}$) [11]. Полосы поглощения с частотами $\nu_1 = 540–570$ см$^{-1}$ и $\nu_2 = 390–410$ см$^{-1}$ относятся к колебаниям связей Fe – O в тетра- и окта-положениях шпинельной решетки соответственно [12–14]. Следует отметить, что относительная интенсивность полосы поглощения, соответствующей колебанию связи железо–кислород в тетра-положении, уменьшается с ростом температуры обжига для полученных из суспензии ферритов. Это подтверждает высказанное ранее предположение о перераспределении катионов между подрешетками, протекающем при повышении температуры.

Таким образом, использование в качестве прекурсоров для получения наночастиц растворов солей с большей вероятностью приводит к протеканию побочных реакций и, следовательно, формированию неоднофазного продукта. В случае использования суспензий наночастиц эти наночастицы в ходе термоообработки выполняют функцию зародышей и центров кристаллизации, создавая тем самым благоприятные условия для формирования однофазных ферритов-шпинелей.

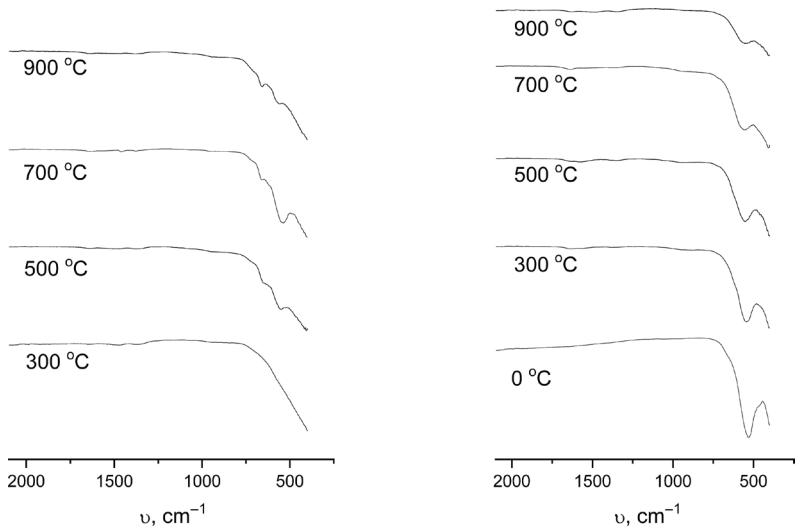
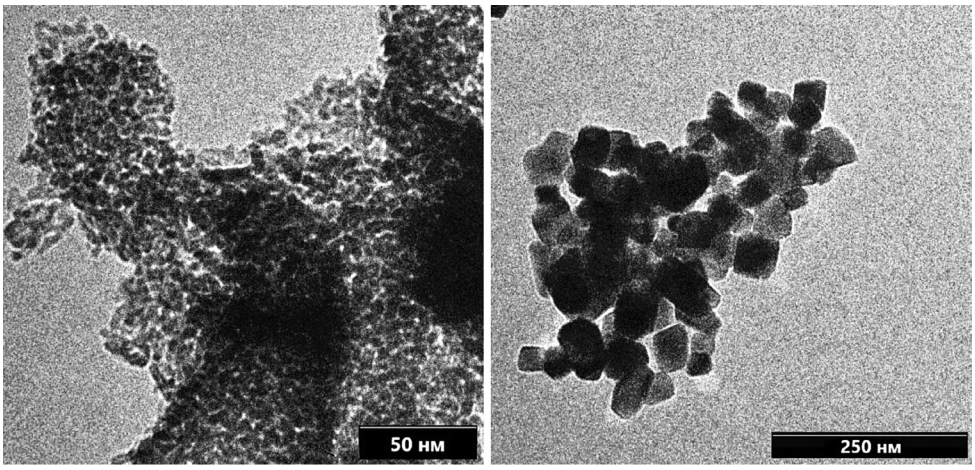


Рис. 3. Характеристические области ИК-поглощения нанопорошков $Co_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$, полученных после обжига при распылении из раствора нитратов (*a)* и суспензии осажденных наночастиц (*b*)

Fig. 3. Characteristic absorption FT-IR spectra of the $Co_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ nanopowders produced by spray-drying of nitrate solution (*a*) and suspension of coprecipitated nanoparticles (*b*) after annealing at different temperatures

На рис. 4 представлены ПЭМ-снимки наночастиц, полученных при распылении суспензий до и после обжига при 900 °С. Видно, что наночастицы до обжига обладают формой, близкой к сферической, и средним диаметром, не превышающим 10 нм. Частицам, полученным в ходе обжига, свойственна огранка, что подтверждает протекание процессов рекристаллизации. Для них характерна достаточно высокая степень однородности по размерам, а средний диаметр составляет 50–70 нм. Таким образом, заявленная ранее функция NaCl, заключающаяся в ограничении роста наночастиц при термолизе, полностью выполняется.

С целью установления влияния термообработки на магнитные свойства наночастиц измеряли величину удельной намагниченности материалов при комнатной температуре в магнитном поле с индукцией 0,86 Тл. В таблице 2 приведены значения удельной намагниченности наночастиц, полученных при распылении суспензий, поскольку именно для них наблюдается формирование однофазных магнитных материалов. Как видно, с ростом температуры наблюдается повышение удельной намагниченности, что связано как с упорядочением поверхностного слоя, так и с увеличением размера частиц и перераспределением катионов между подрешетками шпинели.



a *b*

Рис. 4. ПЭМ-изображения наночастиц $Co_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ до (*a*) и после термолиза при 900 °С (*b*)

Fig. 4. TEM-images of $Co_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ nanoparticles before (*a*) and after thermolysis at 900 °C (*b*)

Таблица 2. **Удельная намагниченность кобальт-цинковых ферритов, полученных из суспензии наночастиц после обжига при различных температурах (0,86 Тл)**

Table 2. **Specific magnetization of cobalt-zinc ferrites produced from the suspension after annealing at different temperatures (at field 0,86 T)**

Температура обжига, °С	M, А·м^2·кг$^{-1}$
–	32,8
300	31,5
500	44,2
700	58,9
900	91,3

Заключение. В работе получали наночастицы кобальт-цинкового феррита $Co_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ методом низкотемпературной распылительной сушки из раствора нитратов и суспензии предварительно осажденных частиц. Продукты распылительной сушки подвергали термолизу на воздухе при температурах 300–900 °С в матрице инертного компонента – NaCl. В результате были получены высококристалличные наночастицы с диаметром < 100 нм. Степень упорядоченности структуры, как и степень кристалличности увеличиваются с ростом температуры обжига. При этом величина удельной намагниченности феррита возрастает от 32,8 А (до обжига) до 91,3 А·м^2·кг$^{-1}$ (обжиг при 900 °С). Показано, что более предпочтительным для получения однофазных магнитных материалов является распыление суспензий наночастиц, поскольку при дальнейшей термообработке они выступают в качестве зародышей и центров рекристаллизации. В ходе распылительной сушки и последующего термолиза растворов солей могут протекать побочные процессы, приводящие к формированию двух фаз со шпинельной структурой – феррита и кобальтита. С увеличением температуры обжига доля примесной фазы кобальтита снижается, по-видимому, за счет формирования гомогенного твердого раствора.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Х17МС-016).

Acknowledgements. This work has been performed with a financial support of Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant № X17MC-016).

Список использованных источников

1. Magnetic nanoparticles: Surface effects and properties related to biomedicine applications / B. Issa [et al.] // Int. J. Mol. Sci. – 2013. – Vol. 14, № 11. – P. 21266–21305. https://doi.org/10.3390/ijms141121266

2. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications / S. Laurent [et al.] // Chem. Rev. – 2008. – Vol. 108, N. 6. – P. 2064–2120. https://doi.org/10.1021/cr068445e

3. Biological applications of magnetic nanoparticles / M. Colombo [et al.] // Chem. Soc. Rev. – 2012. – Vol. 41, N. 11. – P. 4306–4334. https://doi.org/10.1039/c2cs15337h

4. Tuning the magnetic properties of nanoparticles / A. G. Kolhatkar [et al.] // Int. J. Mol. Sci. – 2013. – Vol. 14, № 8. – P. 15977–16009. https://doi.org/10.3390/ijms140815977

5. Effect of the Zn content in the structural and magnetic properties of $ZnxMg_1{-}xFe_2O_4$ mixed ferrites monitored by Raman and Mössbauer spectroscopies / S. W. Da Silva [et al.] // J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 107, N. 9. – P. 09B5031-3. https://doi.org/10.1063/1.3350903

6. Annealing Effect on the Magnetic Properties of Polyol-made Ni−Zn Ferrite Nanoparticles /Z. Beji [et al.] // Chemistry of materials. – 2010. – Vol. 22. – P. 1350–1366. https://doi.org/10.1021/cm901969c

7. Kodama, R. H. Magnetic nanoparticles / R. H. Kodama // JMMM. – 1999. – Vol. 200. – P. 359–372. https://doi.org/10.1016/s0304-8853(99)00347-9

8. Pankov, V. Modified aerosol synthesis for nanoscale hexaferrite particles preparation / V. Pankov // Mater. Sci. Eng. A. – 1997. – Vol. 224. – P. 101–106. https://doi.org/10.1016/s0921–5093(96)10565–7

9. Янушкевич, К. И. Методика выполнения измерений намагниченности и магнитной восприимчивости / К. И. Янушкевич. Система обеспечения единства измерений Республики Беларусь. – Минск: БелГИМ, 2009. – 19 с.

10. Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomie Distances in Halides and Chaleogenides /R. D. Shannon // Acta Cryst. A. – 1976. – Vol. 32, N. 5. – P. 751–767. https://doi.org/10.1107/s0567739476001551

11. Mechanochemical synthesis and characterization of nanodimensional iron–cobalt spinel oxides / E. Manova [et al.] // J. Alloys Compd. – 2009. – Vol. 485. P. 356–361. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.05.107

12. On the structural, magnetic and electrical properties of sol-gel derived nanosized cobalt ferrite /E. V. Gopalan [et al.] // J. Alloys Compd. – 2009. – Vol. 485. – P. 711–717. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.033

13. $CoFe_2O_4$ nanocrystalline powders prepared by citrate-gel methods: Synthesis, structure and magnetic properties / C. Cannas [et al.] // J. Nanopart. Res. – 2006. – Vol. 8, N. 2. – P. 255–267. https://doi.org/10.1007/s11051-005–9028–7

14. Interplay between the cation distribution and production methods in cobalt ferrite /R. S. Turtelli [et al.] // Mater. Chem. Phys. – 2012. – Vol. 132. – P. 832–838. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.12.020

References

1. Issa B., Obaidat I. M., Albiss B. A., Haik Y. Magnetic nanoparticles: Surface effects and properties related to biomedicine applications. *International Journal of Molecular Sciences,* 2013, vol. 14, no. 11, pp. 21266–21305. https://doi.org/10.3390/ijms141121266

2. Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Vander Elst L., Muller R. N. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical Reviews*, 2008, vol. 108, no. 6, pp. 2064–2120. https://doi.org/10.1021/cr068445e

3. Colombo M., Carregal-Romero S., Casula M. F., Gutiérrez L., Morales M. P., Böhm I. B., Heverhagen J. T., Prosperi D., Parak W. J. Biological applications of magnetic nanoparticles. *Chemical Society Reviews*, 2012, vol. 41, no. 11, pp. 4306–4334. https://doi.org/10.1039/c2cs15337h

4. Kolhatkar A. G., Jamison A. C., Litvinov D., Willson R. C., Randall Lee T. Tuning the magnetic properties of nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences,* 2013, vol. 14, no. 8, pp. 15977–16009. https://doi.org/10.3390/ijms140815977

5. Da Silva S. W., Nakagomi F., Silva M. S., Franco Jr. A., Garg V. K., Oliveira A. C., Morais P. C. Effect of the Zn content in the structural and magnetic properties of $Zn_xMg_1{-}xFe_2O_4$ mixed ferrites monitored by Raman and Mössbauer spectroscopies. *Journal of Applied Physics,* 2010, vol. 107, no. 9, pp. 09B5031–3. https://doi.org/10.1063/1.3350903

6. Beji Z., Smiri L. S., Yaacoub N., Grenèche J.-M., Menguy N., Ammar S., Fiévet F. Annealing Effect on the Magnetic Properties of Polyol-made Ni−Zn Ferrite Nanoparticles. *Chemistry of materials*, 2010, vol. 22, pp. 1350-1366. https://doi.org/10.1021/cm901969c

7. Kodama R. H. Magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, vol. 200, pp. 359–372. https://doi.org/10.1016/s0304-8853(99)00347-9

8. Pankov V. Modified aerosol synthesis for nanoscale hexaferrite particles preparation. *Materials Science and Engineering: A,* 1997, vol. 224, pp. 101–106, https://doi.org/10.1016/s0921-5093(96)10565-7

9. Yanushkevich, K. I. *Method for measuring magnetization and magnetic susceptibility. The system of ensuring the uniformity of measurements of the Republic of Belarus*. Minsk, BelSIM, 2009. 19 p. (in Russian).

10. Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A,* 1976, vol. 32, no. 5, pp. 751–767. https://doi.org/10.1107/s0567739476001551

11. Manova E., Paneva D., Kunev B., Estournès Cl., Rivière E., Tenchev K., Léaustic A., Mitova I. Mechanochemical synthesis and characterization of nanodimensional iron–cobalt spinel oxides. *Journal of Alloys and Compounds,* 2009, vol. 485, pp. 356–361. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.05.107

12. Gopalan E. V., Joy P. A., Al-Omari I. A., Sakthi Kumar D., Yoshida Y., Anantharaman M. R. On the structural, magnetic and electrical properties of sol-gel derived nanosized cobalt ferrite. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, vol. 485, pp. 711–717. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.033

13. Cannas C., Falqui A., Musinu A., Peddis D., Piccaluga G. $CoFe_2O_4$ nanocrystalline powders prepared by citrate-gel methods: Synthesis, structure and magnetic properties. *Journal of Nanoparticle Research*, 2006, vol. 8, no. 2, pp. 255–267. https://doi.org/10.1007/s11051-005-9028-7

14. Turtelli R. S., Atif M., Mehmood N., Kubel F., Biernacka K., Linert W., Grössinger R., Kapusta Cz., Sikora M. Interplay between the cation distribution and production methods in cobalt ferrite. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, vol. 132, pp. 832–838. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.12.020

Информация об авторах

Петрова Елена Геннадьевна – ассистент, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: petrovaeg@bsu.by

Шавшукова Яна Андреевна – студент, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shavshukova.yana@mail.ru

Котиков Дмитрий Анатольевич – канд. хим. наук, доцент, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kotsikau@bsu.by

Лазнев Константин Владимирович – аспирант, Институт химии новых материалов, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kvlaznev@mail.ru

Паньков Владимир Васильевич – д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой физической химии, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: pankov@bsu.by

Information about the authors

Elena G. Petrova – Assistant Lecturer, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: petrovaeg@bsu.by

Yana A. Shavshukova – Graduate Student, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shavshukova.yana@mail.ru

Dzmitry A. Kotsikau – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kotsikau@bsu.by

Konstantin V. Laznev – Postgraduate Student, Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skaryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kvlaznev@mail.ru

Vladimir V. Pankov – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Department, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus).E-mail: pankov@bsu.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

НЕАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

INORGANIC CHEMISTRY

УДК 544.6:544.52
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-413-418

Поступила в редакцию 10.07.2018
Received 10.07.2018

М. Е. Козыревич[1], Д. В. Ивашенко[1], Е. А. Бондаренко[1], Е. А. Стрельцов[1], А. И. Кулак[2]

[1] Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
[2] Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

СИНТЕЗ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИОИОДИДА ВИСМУТА

Аннотация. Разработан метод химического осаждения монокристаллических игл тиоиодида висмута BiSI, характеризующихся высокой, достигающей 55 %, квантовой эффективностью генерации фототока в водных растворах электролитов. Установлено, что введение сульфид- и иодид-анионов в раствор приводит к существенному увеличению абсолютных значений фототока, причем наличие сульфид-ионов вызывает значительный (около 0,5 В) сдвиг энергетических зон BiSI в направлении более отрицательных потенциалов. Обнаруженный эффект представляет интерес для повышения фотонапряжения солнечных элементов на основе BiSI и может найти применение в гетерогенно-сенсибилизированных системах для повышения эффективности инжекции фотоэлектронов из узкозонного сенсибилизатора в матрицу из широкозонного полупроводника.

Ключевые слова: тиоиодид висмута, квантовая эффективность фототока, фотоэлектрохимия полупроводников, солнечные ячейки

Для цитирования. Синтез и фотоэлектрохимические свойства тиоиодида висмута / М. Е. Козыревич [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 4. – С. 413–418. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-413-418

M. E. Kazyrevich[1], D. Y. Ivashenka[1], E. A. Bondarenko[1], E. A. Streltsov[1], A. I. Kulak[2]

[1]Belarusian State University, Minsk, Belarus
[2]Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

SYNTHESIS AND PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF BISMUTH THIOIODIDE

Abstract. The method of chemical deposition of monocrystalline bismuth thioiodide BiSI needles with a high quantum efficiency of photocurrent generation (up to 55 %) in aqueous solutions of electrolytes has been developed. It was revealed that the introduction of sulfide and iodide anions into the electrolyte solution leads to an increase of the absolute photocurrent values, as well as the presence of sulfide ions causes the significant (about 0.5 V) shift of BiSI bands energy towards more negative electrode potentials. The observed effect is of interest for increasing the photovoltage of solar cells based on BiSI and can find application in heterogeneous sensitized systems for increasing the efficiency of photoelectrons injection from a narrow-band sensitizer into a matrix of a wide-bandgap semiconductor.

Keywords: bismuth thioiodide, photocurrent quantum efficiency, photoelectrochemistry of semiconductors, solar cells

For citation. Kazyrevich M. E., Ivashenka D. Y., Bondarenko E. A., Streltsov E. A., Kulak A. I. Synthesis and photoelectrochemical properties of bismuth thioiodide. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol. 54, no. 4, pp. 413–418 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-413-418

Введение. Установлено, что соединения висмута, включая халькогениды Bi_2S_3, Bi_2Se_3, Bi_2Te_3 [1–3], оксогалогениды BiOCl, BiOBr, BiOI [4–7], оксосульфиды Bi_2O_2S, $Bi_9O_{7,5}S_6$, $Bi_{10}O_6S_9$ [8–10] и сложные оксиды $BiVO_4$, $CuBi_2O_4$, Bi_2MoO_6, $Bi_4Ti_3O_{12}$, $Bi_{12}TiO_{20}$ [11–15], являются эффективными абсорберами светового излучения и способны генерировать электронно-дырочные пары носителей зарядов при поглощении квантов с энергией, превышающей ширину запре-

щенной зоны полупроводника. Это в сочетании с низкой по сравнению с большинством других тяжелых металлов токсичностью соединений висмута [16] и возможностью подбора составов с шириной запрещенной зоны (E_g), близкой к оптимальной для поглощения солнечного света, обусловливает перспективность использования соединений висмута в фотоэлектрохимических [2, 3, 5–7, 13] и фотовольтаических [1] преобразователях, а также в качестве фотокатализаторов [9, 14, 15], функционирующих под действием видимого света.

В связи с тем что оксоиодид BiOI, как и сульфид висмута, обладает выраженными полупроводниковыми свойствами и проявляет высокую активность в фотоэлектрохимических (ФЭХ) системах [4], представлялось интересным изучить ФЭХ свойства тиоиодида висмута BiSI, в состав которого входят как сульфид, так и иодид-ионы. Этот полупроводник обладает шириной запрещенной зоны E_g = 1,57 эВ и высоким коэффициентом поглощения света (более $5 \cdot 10^4$ $см^{-1}$ в области $\lambda < 600$ нм) [17]. Литературные данные по ФЭХ свойствам тиоиодида висмута представлены единичными работами по изучению ФЭХ поведения в ацетонитрильном растворе, содержащем редокс-пару I_2/I^- [17, 18].

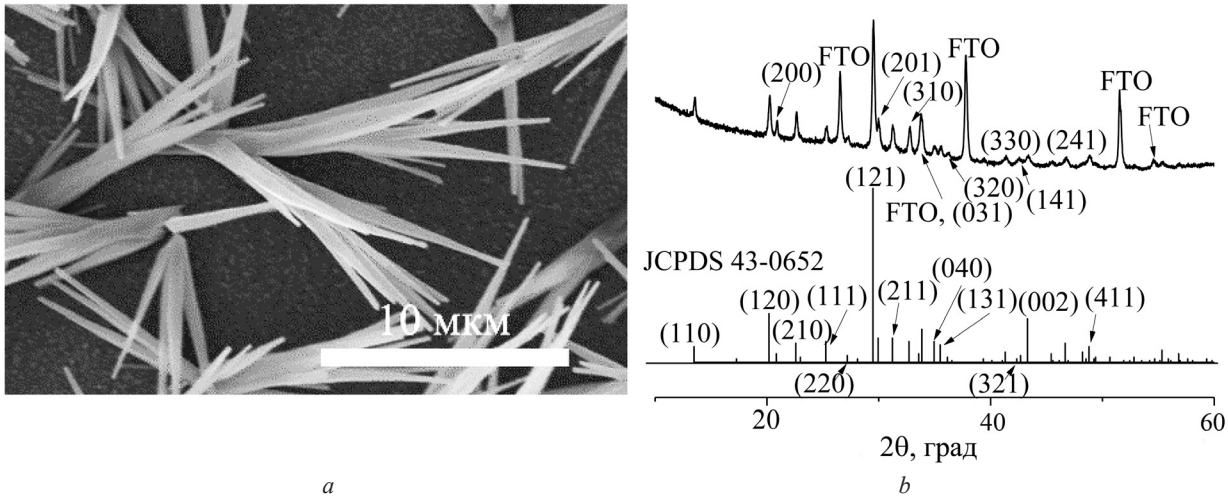
С учетом данных обстоятельств цель настоящей работы – разработка способа получения тиоиодида висмута из водных растворов и изучение его фотоэлектрохимических свойств в контакте с водным электролитом как индифферентным (сульфат натрия), так и содержащим сульфид- и иодид-анионы.

Экспериментальная часть. Покрытие из BiSI на поверхности стекла с оптически прозрачной электропроводящей допированной фтором пленкой SnO_2 (fluorine doped tin oxide – FTO) получали химическим осаждением из водного раствора, содержащего (моль/$дм^3$) 0,01 $Bi(NO_3)_3$ + 0,1 $CS(NH_2)_2$ + 0,015 KI + 0,1 HNO_3. Осаждение осуществляли при температуре 85 °C в течение 120 мин.

Электрохимические измерения проводили с использованием потенциостата-гальваностата «Элинс P-8» в трехэлектродной ячейке с насыщенным хлорсеребряным электродом сравнения и платиновым вспомогательным электродом. Электродные потенциалы приведены относительно $Ag,AgCl|KCl_{нас}$. Зависимости фототока от электродного потенциала получали при освещении BiSI электродов монохроматическим излучением с длиной волны λ = 465 нм и интенсивностью J = 1,2 $мВт/см^2$.

Рентгенофазовый анализ проводили на рентгенодифрактометре D8 ADVANCE (Bruker) с использованием Cu K_α-излучения (Ni-фильтр) со скоростью развертки 0,5 град/мин. Для сканирующей электронной микроскопии использовали микроскоп LEO 1455 VP.

Результаты и их обсуждение. Как видно из электронно-микроскопического изображения (рис. 1, *a*) химически осажденное покрытие BiSI сформировано игольчатыми кристаллитами толщиной 0,2–0,5 мкм и длиной 10–12 мкм. Кристаллиты характеризуются выраженной огранкой



a *b*

Рис. 1. ЭМ-изображение поверхности (*a*) и рентгенодифрактограмма (*b*) тиоиодида висмута

Fig. 1. SEM image of the surface (*a*) and XRD patterns (*b*) of the bismuth thioiodide

и растут расходящимися лучами из центров кристаллизации на поверхности FTO. Следует отметить, что ранее подобная структура наблюдалась для порошка BiSI, полученного гидротермальным синтезом при 160°C из раствора, содержащего $BiCl_3$, $(NH_2)_2CS$ и I_2 [19].

Данные рентгенофазового анализа (рис. 1, *b*) подтверждают наличие однофазного тиоиодида висмута со слоистой структурой орторомбической сингонии, типичной для данного соединения (JCPDS 43-0652) с преобладанием рефлекса (121). На рентгенограмме также присутствуют рефлексы от FTO подложки.

При действии света с длиной волны 465 нм на BiSI электрод при электродном потенциале $E > -0{,}15$ В в растворе индифферентного электролита (Na_2SO_4) генерируется фототок (рис. 2, *a*). Анодное направление фототока соответствует *n*-типу проводимости полупроводника. Квантовая эффективность фототока (отношение количества электронов, перенесенных в электрохимической цепи, к числу падающих на электрод фотонов) при потенциале насыщения $E = +1{,}0$ В достигает 55 %. Такое высокое значение квантовой эффективности фототока можно объяснить тем, что структура BiSI покрытия сформирована игольчатыми монокристаллами. В этом случае от BiSI электрода можно ожидать ФЭХ поведение, типичное для монокристаллических полупроводников, а именно, эффективное разделение фотогенерированых электронно-дырочных пар в области пространственного заряда на границе с электролитом с последующим диффузионно-дрейфовым переносом неосновных носителей зарядов на поверхность электрода, а основных носителей – в направлении к электропроводящей подложке. Снижению рекомбинации фотогенерированных зарядов по сравнению с таковой в типичных поликристаллических полупроводниках способствует отсутствие межкристаллитных барьеров на пути электронного транспорта, а также большая площадь контакта полупроводника с раствором.

При изучении ФЭХ поведения полупроводниковых электродов, особенно с относительно небольшой шириной запрещенной зоны (менее 2 эВ), серьезной проблемой является их низкая фотокоррозионная стабильность в отсутствие редокс-добавок в электролите. Известно, что приемлемая фотокоррозионная стабильность сульфида висмута Bi_2S_3 достигается введением добавок сульфид-анионов [20], в то время как для оксоиодида висмута BiOI целесообразно вводить иодид-анионы [4]. Это связано как с термодинамическим, так и кинетическим факторами – положением энергетических зон полупроводника относительно уровня коррозионных потенциалов и превы-

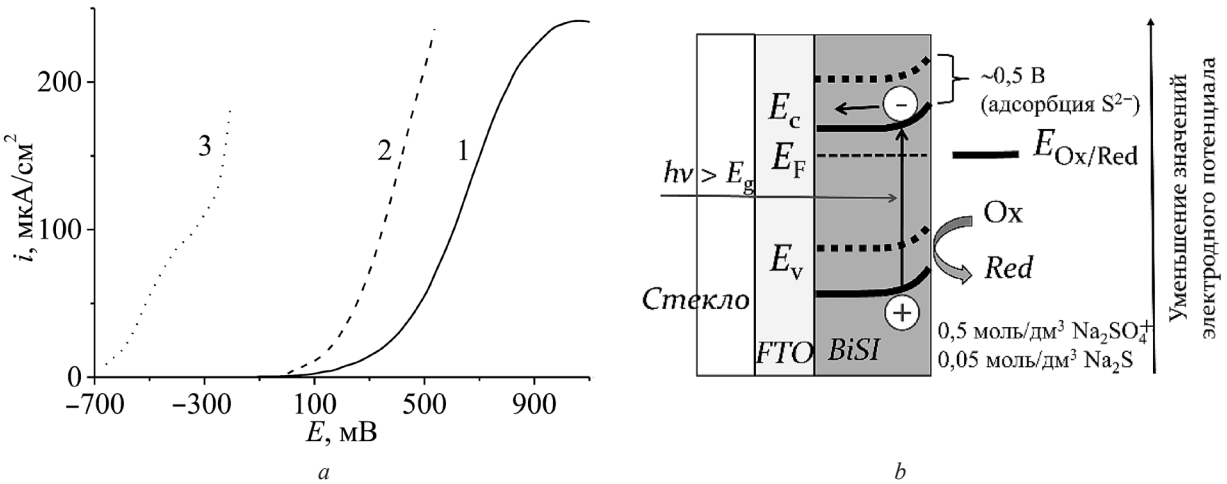


Рис. 2. *a* – Зависимость фототока от электродного потенциала для BiSI в растворах: *1*– 0,5 моль/дм^3 Na_2SO_4, *2* – 0,5 моль/дм^3 Na_2SO_4 + 0,05 моль/дм^3 KI, *3* – 0,5 моль/дм^3 Na_2SO_4 + 0,05 моль/дм^3 Na_2S; *b* – энергетическая диаграмма, иллюстрирующая механизм генерации анодного фототока на BiSI и сдвиг энергетических зон полупроводника при адсорбции сульфид-анионов; E_c – дно зоны проводимости, E_v – потолок валентной зоны, E_F – уровень Ферми

Fig. 2. *a* – Photocurrent versus electrode potential for BiSI electrode in different solutions: *1* – 0,5 mol/L Na_2SO_4, *2* – 0,5 mol/L Na_2SO_4 + 0,05 mol/L KI, *3* – 0,5 mol/L Na_2SO_4 + 0,05 mol/L Na_2S; *b* – Energy diagram that illustrates the mechanism of the anodic photocurrent generation at BiSI electrode and the shift of the bands energy of the semiconductor during the adsorption of sulfide anions; E_c – bottom of conduction band, E_v – top of valence band, E_F – Fermi level

шением скорости окисления анионов в растворе по сравнению с окислением анионов полупроводникового материала. Поскольку в кристаллическую структуру BiSI входят два типа анионов – сульфид и иодид, представлялось логичным исследовать ФЭХ свойства тиоиодида висмута в растворах, содержащих указанные анионы.

Введение сульфид-ионов в раствор индифферентного электролита (0,5 моль/дм^3 Na_2SO_4) приводит не только к существенному росту значений фототока, но и к резкому смещению потенциала появления фототока (E_{on}) в область более отрицательных значений – от –0,15 до –0,66 В (рис. 2, *а*). Поскольку рост фототока на «классических» полупроводниковых электродах происходит начиная с потенциала плоских зон E_{fb} [21], и ожидая, что ФЭХ поведение изучаемых BiSI электродов близко к таковому для монокристаллических полупроводников, можно заключить, что энергетические зоны BiSI при введении сульфид-ионов смещаются в область более отрицательных электродных потенциалов на величину около 0,5 В (рис. 2, *b*). Подобный эффект наблюдался ранее на CdS электродах – при введении сульфид-ионов величина E_{fb} уменьшалась на 60 мВ при увеличении концентрации S^{2-} на порядок [22]; катодный сдвиг E_{fb} наблюдался и на наночастицах Bi_2S_3 [23]. Причина такого смещения E_{fb} объясняется специфической адсорбцией анионов, приводящей к изменению скачка потенциала в двойном электрическом слое и, следовательно, к смещению зонной диаграммы полупроводника [21].

В отличие от сульфид-анионов, иодид-анионы не оказывают столь сильного влияния на величину E_{on} и соответственно на значения E_{fb} BiSI электрода. Это, возможно, связано с меньшим эффективным зарядом иодид-иона и менее выраженным хемосорбционным взаимодействием его с BiSI поверхностью. В то же время введение иодид-ионов приводит к значительному увеличению абсолютных значений фототока, что свидетельствует о способности этих ионов, так же, как и сульфид-ионов, эффективно захватывать неосновные носители зарядов (фотодырки).

Заключение. Резюмируя изложенное, можно заключить, что химическое осаждение BiSI из водного раствора нитрата висмута, тиомочевины и иодида калия позволяет получить покрытие, состоящее из игольчатых монокристаллов, обладающих способностью генерировать фототок в фотоэлектрохимических системах с высокой квантовой эффективностью, достигающей 55 % ввиду отсутствия межкристаллитных барьеров на пути переноса неравновесных носителей зарядов. Введение сульфид- и иодид-анионов в раствор электролита приводит к существенному увеличению абсолютных значений фототока, причем наличие сульфид-ионов вызывает значительный (около 0,5 В) сдвиг энергетических зон BiSI в область более отрицательных потенциалов. Обнаруженный эффект представляет интерес в качестве способа повышения фотонапряжения (V_{oc}) солнечных элементов на основе BiSI, поскольку величина V_{oc} определяется разностью в положении уровня Ферми и редокс-потенциала электролитического контакта. Кроме того, возможность столь сильного смещения энергетических зон BiSI введением сульфид-ионов может найти применение в композиционных электродах «широкозонный оксид–узкозонный сенсибилизатор», где эффективность инжекции фотогенерированных зарядов в оксидную матрицу может быть резко повышена путем сдвига зоны проводимости сенсибилизатора (BiSI) по отношению к дну зоны проводимости широкозонного оксида.

Список использованных источников

1. Near IR-sensitive, non-toxic, polymer/nanocrystal solar cells employing Bi_2S_3 as the electron acceptor / L. Martinez [et al.] // Adv. Energy Mater. – 2011. – Vol. 1, № 6. – P. 1029–1035. https://doi.org/10.1002/aenm.201100441

2. Sankapal, B. R. Photoelectrochemical characterization of Bi_2Se_3 thin films deposited by SILAR technique / B. R. Sankapal, C. D. Lkohande // Mater. Chem. Phys. – 2002. – Vol. 73, № 2–3. – P. 151–155. https://doi.org/10.1016/s0254-0584(01)00362-5

3. Enhanced performance of dye-sensitized solar cell using Bi_2Te_3 nanotube/ZnO nanoparticle composite photoanode by the synergistic effect of photovoltaic and thermoelectric conversion / Y. Dou [et al.] // J. Power Sources. – 2016. – Vol. 307. – P. 181–189. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.113

4. Photocurrent switching effect on platelet-like BiOI electrodes: Influence of redox system, light wavelength and thermal treatment / M. E. Kazyrevich [et al.] // Electrochim. Acta. – 2016. – Vol. 190. – P. 612–619. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.229

5. Zhao, K. The first BiOI-based solar cells / K. Zhao, X. Zhang, L. Zhang // Electrochem. commun. – 2009. – Vol. 11, № 3. – P. 612–615. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.12.041

6. Crossed BiOI flake array solar cells / K. Wang [et al.] // Electrochem. commun. – 2010. – Vol. 12, № 12. – P. 1764–1767. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.10.017

7. P-DSSCs with BiOCl and BiOBr semiconductor and polybromide electrolyte / A. Luz [et al.] // Solid State Sci. – 2013. – Vol. 19. – P. 172–177. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2013.02.021

8. Synthesis, crystal structure, and photoelectric properties of a new layered bismuth oxysulfide / S. Meng [et al.] // Inorg. Chem. – 2015. – Vol. 54, № 12. – P. 5768–5773. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00436

9. Fabrication of an oxysulfide of bismuth Bi_2O_2S and its photocatalytic activity in a Bi_2O_2S/In_2O_3 composite / A. L. Pacquette [et al.] // J. Photochem. Photobiol. A Chem. – 2014. – Vol. 277. – P. 27–36. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.12.007

10. Giant incident photon-to-current conversion with photoconductivity gain on nanostructured bismuth oxysulfide photoelectrodes under visible-light illumination / E. A. Bondarenko [et al.] // Adv. Mater. – 2017. – Vol. 29, № 40. https://doi.org/10.1002/adma.201702387

11. Monoclinic bismuth vanadate band gap determination by photoelectrochemical spectroscopy / M. V. Malashchonak [et al.] // Mater. Chem. Phys. – 2017. – Vol. 201. – P. 189–193. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.08.053

12. Park, Y. Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation / Y. Park, K. J. McDonald, K.-S. Choi // Chem. Soc. Rev. – 2013. – Vol. 42, № 6. – P. 2321–2337. https://doi.org/10.1039/c2cs35260e

13. Comprehensive evaluation of $CuBi_2O_4$ as a photocathode material for photoelectrochemical water splitting / S. P. Berglund [et al.] // Chem. Mater. – 2016. – Vol. 28, № 12. – P. 4231–4242.

14. Xie, L. Preparation of a novel Bi_2MoO_6 flake-like nanophotocatalyst by molten salt method and evaluation for photocatalytic decomposition of rhodamine B / L. Xie, J. Ma, G. Xu // Mater. Chem. Phys. – 2008. – Vol. 110, № 2–3. – P. 197–200. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.01.035

15. Synthesis and photocatalytic properties of bismuth titanate with different structures via oxidant peroxo method (OPM) / A. E. Nogueira [et al.] // J. Colloid Interface Sci. – 2014. – Vol. 415. – P. 89–94. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.10.010

16. Slikkerveer, A. Pharmacokinetics and toxicity of bismuth compounds / A. Slikkerveer, F. A. de Wolff // Med. Toxicol. Adverse Drug Exp. – 1989. – Vol. 4. – №. 5. – P. 303–323. https://doi.org/10.1007/bf03259915

17. Hahn, N. T. BiSI micro-rod thin films: Efficient solar absorber electrodes? / N. T. Hahn, J. L. Self, C. B. Mullins // J. Phys. Chem. Lett. – 2012. – Vol. 3, № 11. – P. 1571–1576. https://doi.org/10.1021/jz300515p

18. n-BiSI thin films: Selenium doping and solar cell behavior / N. T. Hahn [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2012. – Vol. 116, № 47. – P. 24878–24886. https://doi.org/10.1021/jp3088397

19. A facile and clean synthesis of pure bismuth sulfide iodide crystals / X. Su [et al.] // Russ. J. Inorg. Chem. – 2006. – Vol. 51, № 12. – P. 1864–1868. https://doi.org/10.1134/s0036023606120047

20. Peter, L. M. The photoelectrochemical properties of anodic Bi_2S_3 films / L. M. Peter // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1979. – Vol. 98, № 1. – P. 49–58. https://doi.org/10.1016/0368-1874(79)87019-7

21. Гуревич, Ю. Я. Фотоэлектрохимия полупроводников / Ю. Я. Гуревич, Ю. В. Плесков. – М.: Наука, 1983. – 312 с.

22. Effects of dissolved Cd^{2+} and S^{2-} ions on the flatband potential of CdS electrode in aqueous solution / H. Minoura [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 1977. – Vol. 16. – P. 865–866. https://doi.org/10.1143/jjap.16.865

23. Band-edge tuning in self-assembled layers of Bi_2S_3 nanoparticles used to photosensitize nanocrystalline TiO_2 / L. M. Peter [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2003. – Vol. 107. – P. 8378–8381. https://doi.org/10.1021/jp030334l

References

1. Martinez L., Bernechea M., De Arquer F. P. G., Konstantatos G. Near IR-sensitive, non-toxic, polymer/nanocrystal solar cells employing Bi_2S_3 as the electron acceptor. *Advanced Energy Materials*, 2011, vol. 1, no. 6, pp. 1029–1035. https://doi.org/10.1002/aenm.201100441

2. Sankapal B. R., Lokhande C. D. Photoelectrochemical characterization of Bi_2Se_3 thin films deposited by SILAR technique. *Materials Chemistry and Physics,* 2002, vol. 73, no. 2–3, pp. 151–155. https://doi.org/10.1016/s0254-0584(01)00362-5

3. Dou Y., Wu F., Fang L., Liu G., Mao C., Wan K., Zhou M. Enhanced performance of dye-sensitized solar cell using Bi_2Te_3 nanotube/ZnO nanoparticle composite photoanode by the synergistic effect of photovoltaic and thermoelectric conversion. *Journal of Power Sources*, 2016, vol. 307, pp. 181–189. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.113

4. Kazyrevich M. E., Malashchonak M. V., Mazanik A. V., Streltsov E. A., Kulak A. I., Bhattacharya C. Photocurrent switching effect on platelet-like BiOI electrodes: Influence of redox system, light wavelength and thermal treatment. *Electrochimica Acta,* 2016, vol. 190, pp. 612–619. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.229

5. Zhao K., Zhang X., Zhang L. The first BiOI-based solar cells. *Electrochemistry Communications,* 2009, vol. 11, no. 3, pp. 612–615. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.12.041

6. Wang K., Jia F., Zheng Z., Zhang L. Crossed BiOI flake array solar cells. *Electrochemistry Communications,* 2010, vol. 12, no. 12, pp. 1764–1767. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.10.017

7. Luz A., Conradt J., Wolff M., Kalt H., Feldmann C. P-DSSCs with BiOCl and BiOBr semiconductor and polybromide electrolyte. *Solid State Sciences*, 2013, vol. 19, pp. 172–177. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2013.02.021

8. Meng S., Zhang X., Zhang G., Wang Y., Zhang H., Huang F. Synthesis, crystal structure, and photoelectric properties of a new layered bismuth oxysulfide. *Inorganic Chemistry,* 2015, vol. 54, no. 12, pp. 5768–5773. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00436

9. Pacquette A. L., Hagiwara H., Ishihara T., Gewirth A. A. Fabrication of an oxysulfide of bismuth Bi_2O_2S and its photocatalytic activity in a Bi_2O_2S/In_2O_3composite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,* 2014, vol. 277, pp. 27–36. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.12.007

10. Bondarenko E. A., Streltsov E. A., Malashchonak M. V., Mazanik A. V., Kulak A. I., Skorb E. V. Giant incident photon-to-current conversion with photoconductivity gain on nanostructured bismuth oxysulfide photoelectrodes under visible-light illumination. *Advanced Materials,* 2017, vol. 29, no. 40. https://doi.org/10.1002/adma.201702387

11. Malashchonak M. V., Streltsov E. A., Kuliomin D. A., Kulak A. I., Mazanik A. V. Monoclinic bismuth vanadate band gap determination by photoelectrochemical spectroscopy. *Materials Chemistry and Physics,* 2017, vol. 201, pp. 189–193. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.08.053

12. Park Y., McDonald K. J., Choi K. S. Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation. *Chem. Soc. Rev.,* 2013, vol. 42, no. 6, pp. 2321–2337. https://doi.org/10.1039/c2cs35260e

13. Berglund S. P., Abdi F. F., Bogdanoff P., Chemseddine A., Friedrich D., van de Krol R. Comprehensive evaluation of $CuBi_2O_4$ as a photocathode material for photoelectrochemical water splitting. *Chemistry of Materials,* 2016, vol. 28, no. 12, pp. 4231–4242. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00830

14. Xie L., Ma J., Xu G. Preparation of a novel Bi_2MoO_6 flake-like nanophotocatalyst by molten salt method and evaluation for photocatalytic decomposition of rhodamine B. *Materials Chemistry and Physics,* 2008, vol. 110, no. 2–3, pp. 197–200. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.01.035

15. Nogueira A. E., Longo E., Leite E. R., Camargo E. R. Synthesis and photocatalytic properties of bismuth titanate with different structures via oxidant peroxo method (OPM). *Journal of Colloid and Interface Science,* 2014, vol. 415, pp. 89–94. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.10.010

16. Slikkerveer A., de Wolff F. A. Pharmacokinetics and toxicity of bismuth compounds. *Medical Toxicology and Adverse Drug Experience,* 1989, vol. 4, no. 5, pp. 303–323. https://doi.org/10.1007/bf03259915

17. Hahn N. T., Self J. L., Mullins C. B. BiSI micro-rod thin films: efficient solar absorber electrodes? *The Journal of Physical Chemistry Letters,* 2012, vol. 3, no. 11, pp. 1571–1576. https://doi.org/10.1021/jz300515p

18. Hahn N. T., Rettie A. J. E., Beal S. K., Fullon R. R., Mullins C. B. n-BiSI thin films: selenium doping and solar cell behavior. *The Journal of Physical Chemistry C,* 2012, vol. 116, no. 47, pp. 24878–24886. https://doi.org/10.1021/jp3088397

19. Su X., Zhang G., Liu T., Liu Y., Qin J., Chen C. A facile and clean synthesis of pure bismuth sulfide iodide crystals. *Russian Journal of Inorganic Chemistry,* 2006, vol. 51, no. 12, pp. 1864–1868. https://doi.org/10.1134/s0036023606120047

20. Peter L. M. The photoelectrochemical properties of anodic Bi_2S_3 films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1979, vol. 98, no. 1, pp. 49–58. https://doi.org/10.1016/0368-1874(79)87019-7

21. Gurevich Yu. Ya., Pleskov Yu. V. *Photoelectrochemistry of semiconductors*. Moscow, Nauka Publ., 1983. 312 p. (in Russian).

22. Minoura H., Watanabe T., Oki T., Tsuiki M. Effects of dissolved Cd^{2+} and $^{2-}$ ions on the flatband potential of CdS electrode in aqueous solution. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1977, vol. 16, pp. 865–866. https://doi.org/10.1143/jjap.16.865

23. Peter L. M., Wijayantha K. G. U., Riley D. J., Waggett J. P. Band-edge tuning in self-assembled layers of Bi_2S_3 nanoparticles used to photosensitize nanocrystalline TiO_2. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, vol. 107, pp. 8378–8381. https://doi.org/10.1021/jp030334l

Информация об авторах

Козыревич Максим Евгеньевич – ассистент кафедры электрохимии, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mkozyrevich@gmail.com

Ивашенко Дмитрий Владимирович – магистрант химического факультета, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ivashenkodm@gmail.com

Бондаренко Евгений Андреевич – мл. науч. сотрудник, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: bondarenea@mail.ru

Стрельцов Евгений Анатольевич – д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой электрохимии, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: streltea@bsu.by

Кулак Анатолий Иосифович – член-корреспондент, д-р хим. наук, профессор, директор, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kulak@igic.bas-net.by

Information about the authors

Maksim E. Kazyrevich – Assistant of the Electrochemistry Department, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mkozyrevich@gmail.com.

Dmitry Yl. Ivashenka – Master Student of the Faculty Chemistry, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ivashenkodm@gmail.com

Evgeny A. Bondarenko – Junior Researcher, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bondarenea@mail.ru

Eugene A. Streltsov – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Electrochemistry Department, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: streltea@bsu.by

Anatoly I. Kulak – Corresponding Member, D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Institute, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kulak@igic.bas-net.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 621.332.423:544.651
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-419-427

Поступила в редакцию 26.01.2018
Received 26.01.2018

Л. С. Грищенко, Н. П. Иванова, В. Г. Матыс, В. А. Ашуйко

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ГОРЯЧЕОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ В ХЛОРИДСОДЕРЖАЩЕЙ СРЕДЕ

Аннотация. Коррозия и защита металлов от коррозии по-прежнему остаются важнейшими научно-техническими, экономическими и экологическими задачами. В работе изучено влияние добавок молибдата натрия, метаванадата аммония, смеси молибдата натрия и метаванадата аммония, тиомочевины, ортофосфата натрия на коррозионное поведение горячеоцинкованной стали в нейтральной и слабощелочной хлоридсодержащей среде. Полученные весовым и электрохимическими методами экспериментальные результаты показали, что молибдат натрия, метаванадат аммония, смесь молибдата натрия и метаванадата аммония, тиомочевина, ортофосфат натрия проявляют ингибирующие свойства, уменьшая скорость коррозии горячеоцинкованной стали в нейтральной и слабощелочной хлоридсодержащей среде в 1,5–11 раз.

Ключевые слова: горячеоцинкованная сталь, ингибитор коррозии, молибдат натрия, метаванадат аммония, тиомочевина, ортофосфат натрия, защитный эффект

Для цитирования. Коррозионная стойкость горячеоцинкованной стали в хлоридсодержащей среде / Л. С. Грищенко [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 4. – С. 419–427. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-419-427

L. S. Grischenko, N. P. Ivanova, V. G. Matys, V. A. Ashuyko

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

CORROSION RESISTANCE OF HOT-DIP GALVANIZED STEEL IN CHLORIDE-CONTAINING MEDIUM

Abstract. Today, corrosion and corrosion protection of metals are the most important scientific, technical, economic and environmental problems. The effect of additions of sodium molybdate, ammonium metavanadate, a mixture of sodium molybdate and ammonium metavanadate, thiourea and sodium orthophosphate on the corrosive behavior of hot-dip galvanized steel in a neutral and slightly alkaline chloride-containing medium has been studied. The experimental results obtained by weight and electrochemical methods proved sodium molybdate, ammonium metavanadate, a mixture of sodium molybdate and ammonium metavanadate, thiourea and sodium orthophosphate to be corrosion inhibitors that slow down the rate of destruction of hot-dip galvanized steel in a neutral and slightly alkaline chloride-containing medium by 1.5–11 times.

Keywords: hot-dip galvanized steel, corrosion inhibitor, sodium molybdate, ammonium metavanadate, thiourea, sodium orthophosphate, protective effect

For citation. Grischenko L. S., Ivanova N. P., Matys V. G., Ashuyko V. A. Corrosion resistance of hot-dip galvanized steel in chloride-containing medium. *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol. 54, no. 4, pp. 419–427 (In Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-419-427

Введение. В современном мире защита металлов от коррозии продолжает оставаться актуальной задачей в связи с растущим старением и ростом числа аварий металлического оборудования вследствие коррозии. Нанесение горячего цинка на сталь является достаточно дешевым и надежным способом защиты углеродистой и низколегированной стали от электрохимической коррозии. Для горячеоцинкованных изделий с замкнутыми рабочими средами, а также при операциях травления и кислотной очистки оцинкованного оборудования актуальна их ингибиторная защита [1–4]. Метод ингибирования характеризуется экономичностью, легкостью производственного внедрения и обычно не предусматривает для своей реализации специального дополнительного оборудования.

Цель исследований – поиск ингибиторов коррозии горячеоцинкованной стали в нейтральных и слабощелочных хлоридсодержащих средах, а также исследование эффективности действия ингибиторной защиты.

Методика эксперимента. Для изучения коррозионной стойкости горячеоцинкованной стали в работе использованы весовой метод и электрохимические исследования: снятие поляризационных кривых и получение спектров электрохимического импеданса.

Материалом для исследований послужили образцы из горячеоцинкованной стали площадью 8 см^2. В качестве коррозионной среды использовали 3 %-ный раствор NaCl, в который вводили следующие ингибиторы коррозии: молибдат натрия Na_2MoO_4, метаванадат аммония NH_4VO_3, смесь Na_2MoO_4 и NH_4VO_3, тиомочевину $(NH_2)_2CS$, ортофосфат натрия Na_3PO_4. Подготовка образцов из горячеоцинкованной стали перед проведением коррозионных испытаний заключалась в обезжиривании в тетрахлорметане, ацетоне и в растворе хлорида аммония с концентрацией 100 г/дм^3 при температуре 60–70 °С в течение 2–3 мин [5].

Для определения весового показателя коррозии использовали весовой метод. Испытания образцов проводили в нейтральной среде 3 %-ного раствора NaCl и в 3 %-ном растворе NaCl в присутствии ингибитора при температуре 21±1 °С. Образцы оцинкованной стали, предварительно взвешенные на аналитических весах и обезжиренные, погружали в стаканы с 3 %-ным раствором NaCl без и в присутствии добавок на 48 ч. Для каждого опыта использовали раствор, pH которого доводили до значений 7,20–7,30, добавляя H_2SO_4 и NaOH. Образцы погружали в раствор так, чтобы уровень жидкости находился от верхнего края образца на расстоянии приблизительно 10 мм. Число параллельных образцов составляло 2–4. После окончания испытаний образцы промывали дистиллированной водой и удаляли продукты коррозии в растворе 100 г/дм^3 NH_4Cl в течение 3 мин при температуре 60–70 °С [5]. Затем образцы снова промывали водой, сушили в эксикаторе до постоянной массы образцов и взвешивали на аналитических весах. По изменению массы образца до и после коррозионных испытаний рассчитывали весовой показатель коррозии K_m, г/(м^2·ч) по формуле:

$$K_m = \frac{\Delta m}{S\tau}, \tag{1}$$

где Δm – изменение массы образца, г; S – площадь поверхности коррозии, м^2; τ – время испытаний, ч.

Эффективность действия ингибиторов оценивали по величине защитного эффекта Z (%) и коэффициента торможения коррозии γ, которые определяли по следующим формулам:

$$Z = \frac{K_{m,0} - K_m}{K_{m,0}} 100\ \%, \tag{2}$$

$$\gamma = \frac{K_{m,0}}{K_m}, \tag{3}$$

где $K_{m,o}$ и K_m – скорость растворения металла в среде без ингибитора и с ингибитором соответственно, г/(м^2·ч).

Снятие катодных и анодных поляризационных кривых на образцах с площадью поверхности 1 см^2 осуществляли с помощью потенциостата IPC-PRO MF. Измерения проводили в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с платиновым вспомогательным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. После погружения образца в 3 %-ный раствор NaCl с ингибитором коррозии его выдерживали в течение 5–7 мин для определения величины бестокового потенциала. При достижении постоянного значения потенциала проводилось снятие катодной поляризационной кривой со смещением потенциала на 200±50мВ в отрицательную область потенциалов в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки 1 мВ/с. После снятия катодной поляризационной кривой образец находился в растворе до стабилизации значения бестокового потенциала, после чего снимали анодную поляризационную кривую со смещением

на +100 мВ от бестокового потенциала в положительную область потенциалов. Значения потенциалов приведены в шкале хлорсеребряного электрода сравнения.

Ток и потенциал коррозии определяли по пересечению прямолинейных участков тафелевских поляризационных кривых согласно методике [6]. Определенные таким образом значения потенциалов и тока коррозии усредняли по параллельным опытам.

Спектры электрохимического импеданса получены в интервале частот 100 кГц–0,1 Гц с использованием потенциостата-гальваностата METROHM AUTOLAB PGSTAT302N (Netherlands). В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый, а в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный. Все электрохимические измерения проводили в 3 %-ном растворе NaCl при температуре 20±1 °С. Рабочая площадь исследуемых образцов составляла 1 $см^2$. Для обработки результатов электрохимической импедансной спектроскопии использовали программное обеспечение Nova 2.1.2. Импедансные спектры снимали сразу при погружении образца и после 24 ч выдержки в коррозионной среде. Число параллельных образцов составило 2–3. Все графические зависимости строили и обрабатывали с помощью программного пакета Excel-2013.

Экспериментальная часть. Горячеоцинкованные покрытия полублестящие и имеют светло-серый цвет. После 48 ч коррозионных испытаний в 3 %-ном растворе хлорида натрия без ингибитора цинковая поверхность имела пораженные участки в виде пятен темно-серого цвета. После испытаний в коррозионной среде в присутствии Na_3PO_4 с концентрацией 0,26 М поверхность горячеоцинкованной стали матово-серая без видимых участков пораженных коррозией, в присутствии 0,003 М $(NH_2)_2CS$ цинковая поверхность после удаления продуктов коррозии имела матово-серый цвет и не было пораженных коррозией участков. Введение в 3 %-ный раствор хлорида натрия 0,01 М Na_2MoO_4 и 0,01 М NH_4VO_3, а также 0,01 М только NH_4VO_3 защищает цинковую поверхность от коррозии, которая после испытаний осталась светло-серого цвета и не имела пораженных участков.

В табл. 1 представлены экспериментальные данные по исследованию ингибиторной защиты горячеоцинкованной стали в 3 %-ном NaCl в присутствии метаванадата аммония, молибдата натрия, тиомочевины и ортофосфата натрия. Метаванадат натрия при его концентрации 0,01 М в коррозионном растворе уменьшает скорость коррозии горячеоцинкованной стали в 2 раза, а молибдат натрия проявляет практически такое же ингибирующее действие при концентрации 0,003 М.

Таблица 1. **Скорость коррозии горячеоцинкованной стали и защитный эффект ингибиторов в 3 %-ном NaCl, температура 21±1 °С**

Table 1. **Corrosion rate of hot-dip galvanized steel and the protective effect of inhibitors in 3 % NaCl, temperature 21±1 °C**

Коррозионная среда	Концентрация, моль/$дм^3$	Средний массовый показатель коррозии $K_{m(ср)}$, г/($м^2$·ч)	Защитный эффект, Z, %	Коэффициент защитного действия, γ
3 % NaCl	–	0,143	–	–
3 % NaCl NH_4VO_3	0,00015	0,117	18,18	1,22
	0,0002	0,091	36,36	1,57
	0,001	0,117	18,18	1,22
	0,01	0,072	50	2
3 % NaCl Na_2MoO_4	0,003	0,078	45,46	1,83
3 % NaCl Na_2MoO_4 и NH_4VO_3	0,00015+0,00015	0,091	36,36	1,57
	0,0002+0,0002	0,078	45,45	1,83
	0,001+0,001	0,020	86,01	7,15
	0,01+0,01	0,013	90,91	11
3 % NaCl $(NH_2)_2CS$	0,0006	0,065	54,55	2,2
	0,001	0,091	36,36	1,57
	0,0015	0,052	63,64	2,75
	0,003	0,052	63,64	2,75
3 % NaCl Na_3PO_4	0,26	0,104	27,27	1,38
	0,32	0,072	49,65	1,99

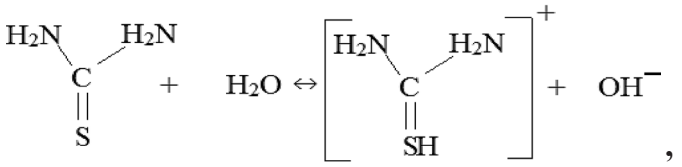
Молибдат натрия и метаванадат аммония, адсорбируясь на поверхности цинка, меняют строение двойного электрического слоя и, вероятно, образуют малорастворимые соединения с ионами корродирующего металла, блокируя его поверхность, что тормозит процесс растворения. Синергетическое действие молибдата натрия и метаванадата аммония, которое проявляется при концентрациях 0,00015–0,01 М, уменьшает скорость коррозии в 1,57–11 раз, что может быть объяснено образованием гетерополисоединений ванадомолибдатов цинка [7]:

$$2Zn^0 - 4e + \{V_2Mo_4O_{19}\}^{4-} \cdot xH_2O \rightarrow Zn_2[V_2Mo_4O_{19}] \cdot xH_2O\downarrow$$

$$2Zn^0 - 4e + \{V_2Mo_3O_{16}\}^{4-} \cdot xH_2O \rightarrow Zn_2[V_2Mo_3O_{16}] \cdot xH_2O\downarrow,$$

которые образуют малорастворимые пленки на поверхности цинка и проявляют экранирующий механизм действия.

Молекула тиомочевины представляет собой диполь, механизм действия которой адсорбционный. В водном растворе молекула тиомочевины может образовывать катионы:



,

что облегчает ее адсорбцию на отрицательно заряженной цинковой поверхности за счет электростатических сил. Тиомочевина может образовывать комплексы с некоторыми металлами, включая цинк ($[Zn(SC(NH_2)_2)_4]^{2+}$), что, возможно, помогает экранировать поверхность металла.

После испытаний горячеоцинкованных образцов в 3 %-ном растворе хлорида натрия в присутствии ортофосфата натрия на поверхности цинка наблюдалась пленка светло-серого цвета малорастворимой соли ортофосфата цинка, что указывает на пленочный механизм действия данного ингибитора.

Адсорбция органических веществ и неорганических ионов наряду с ингибирующими эффектами, зависящими от заполнения металлической поверхности, оказывает влияние и на кинетику электродных процессов в результате изменения распределения зарядов в двойном электрическом слое. Коррозия цинка в нейтральной и слабощелочной хлоридсодержащей среде преимущественно протекает с кислородной деполяризацией. С целью изучения кинетики коррозионного процесса горячеоцинкованной стали были сняты и проанализированы поляризационные кривые [8]. На рис. 1

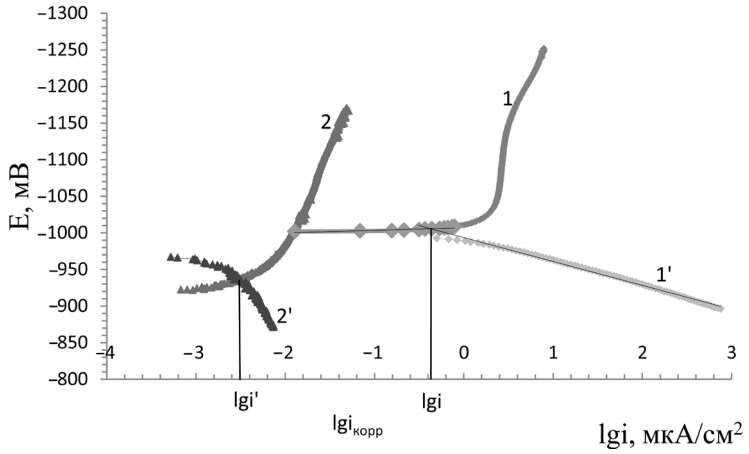


Рис. 1. Поляризационные кривые образцов в 3 %-ном NaCl (*1* – катодная, *1′* – анодная) и в 3 %-ном NaCl в присутствии Na_3PO_4 с концентрацией 0,32 М (*2*– катодная, *2′* – анодная)

Fig. 1. Polarization curves of the samples in 3 % NaCl (*1* – cathodic, *1′* – anodic) and in 3 % NaCl in the presence of Na_3PO_4 at a concentration of 0,32 M (*2* – cathodic, *2′* – anodic)

представлены поляризационные кривые, отражающие поведение горячеоцинкованной стали в 3 %-ном растворе NaCl и в 3 %-ном растворе NaCl в присутствии Na_3PO_4 с концентрацией 0,32 М.

Как видно из рис. 1, при добавлении 0,32 М ингибирующей добавки Na_3PO_4 ток коррозии цинка значительно уменьшается по сравнению с его током коррозии в 3 %-ном растворе NaCl без ингибитора коррозии. Потенциал коррозии при этом смещается в электроположительную область на 50–75 мВ. Кинетические данные для изученных ингибирующих добавок представлены в табл. 2.

Таблица 2. **Кинетические параметры коррозионного поведения горячеоцинкованной стали в исследуемых средах**

Table 2. **Kinetic parameters of the corrosion behavior of hot-dip galvanized steel in the investigated media**

Коррозионная среда	Концентрация добавки, моль/дм^3	$b_к$, В	$b_а$, В	Средний ток коррозии, $i_{корр}$, мкА/см^2	Потенциал коррозии, $E_{корр}$, В
3 % NaCl	–	0,0113	0,0304	0,278	–0,79
3 % NaCl Na_2MoO_4	0,003	0,0094	0,0283	0,673	–0,74
3 % NaCl NH_4VO_3	0,00015	0,0062	0,0299	0,501	–0,75
	0,0002	0,0179	0,0293	0,895	–0,75
	0,001	0,0057	0,0245	0,288	–0,76
	0,01	0,0083	0,0145	0,075	–0,74
3 % NaCl Na_2MoO_4 и NH_4VO_3	0,00015+0,00015	0,0073	0,0321	0,699	–0,76
	0,0002+0,0002	0,0101	0,0342	0,615	–0,76
	0,001+0,001	0,0072	0,0359	0,413	–0,75
	0,01+0,01	0,0396	0,0238	0,545	–0,78
3 % NaCl $(NH_2)_2CS$	0,0006	0,0048	0,0300	0,166	–0,78
	0,001	0,0077	0,0278	0,0843	–0,78
	0,0015	0,0333	0,0286	0,405	–0,78
	0,003	0,0095	0,0301	0,196	–0,78
3 % NaCl Na_3PO_4	0,26	0,0055	0,1113	0,002	–0,60
	0,32	0,0155	0,0935	0,008	–0,62

Полученные низкие значения коэффициента Тафеля катодных кривых ($|b_к|$ около 0,01 В) могут указывать на химические лимитирующие стадии процесса восстановления кислорода, например с участием поверхности цинка [9].

Увеличение коэффициента $|b_к|$ до 0,03 В в присутствии $(NH_2)_2CS$ или до 0,04 В в присутствии смеси ингибиторов Na_2MoO_4 и NH_4VO_3 позволяет предположить в процессе восстановления кислорода замедленную химическую реакцию с участием пероксид-иона [10]:

$$HO_2^- + H_2O = H_2O_2 + OH^-.$$

Для всех изученных ингибиторов коррозии, кроме ортофосфата натрия, анодный коэффициент Тафеля принимает практически одинаковое значение, близкое к 0,03 В, что может указывать на одинаковый механизм анодного процесса с замедленной химической стадией образования продуктов коррозии цинка. В присутствии ортофосфата натрия $b_а$ принимает значение, близкое к 0,1 В, что дает возможность предположить замедленную электрохимическую стадию растворения цинка с участием одного электрона.

Определенные из поляризационных кривых токи коррозии цинка являются мгновенными значениями и могут лишь косвенно описывать коррозионное поведение цинка.

Изучение ингибирующего действия вводимых добавок проведено также методом электрохимической импедансной спектроскопии. На рис. 2 представлена эквивалентная электрическая схема, моделирующая анодное растворение горячеоцинкованной стали в 3 %-ном растворе хлорида натрия без добавления и с добавлением ингибиторов коррозии.

В табл. 3–4 приведены численные усредненные значения параметров эквивалентной схемы без добавления ингибитора коррозии и при введении следующих ингибиторов коррозии: Na_2MoO_4; смеси Na_2MoO_4 и NH_4VO_3. При увеличении времени выдержки образца в коррозионной среде 3 %-ного раствора хлорида натрия без введения ингибитора скорость коррозии возрастает, о чем свидетельствует уменьшение сопротивления переноса заряда в анодной реакции.

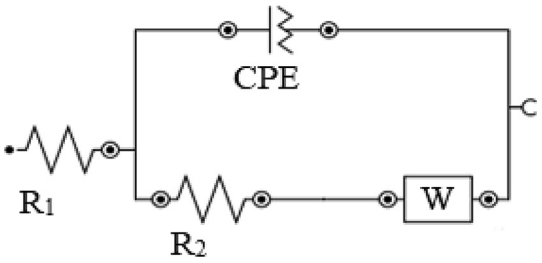


Рис. 2. Эквивалентная схема горячеоцинкованной стали в 3 %-ном растворе хлорида натрия без добавления и с добавлением ингибиторов коррозии. Обозначения: R_1 – сопротивление раствора; R_2 – сопротивление переноса заряда анодной реакции растворения цинка; CPE – емкость барьерного слоя на границе раздела горячеоцинкованная сталь–раствор; W – диффузионный элемент Варбурга. Диффузионный элемент Варбурга отражает вклад диффузионных стадий в механизм анодного окисления горячеоцинкованной стали [11]

Fig. 2. Equivalent scheme of hot-dip galvanized steel in a 3 % solution of sodium chloride without addition and with the addition of corrosion inhibitors. Legend: R_1 – solution resistance; R_2 – charge transfer resistance of the anodic reaction of zinc dissolution; CPE – barrier layer capacity at the interface of hot-dip galvanized steel solution; W – Warburg diffusion element. Warburg diffusion element reflects the contribution of diffusion stages in the anodic oxidation mechanism of hot-dip galvanized steel [11]

Таблица 3. **Параметры эквивалентной схемы в 3 %-ном растворе NaCl без добавления ингибитора и при введении 0,003 М молибдата натрия**

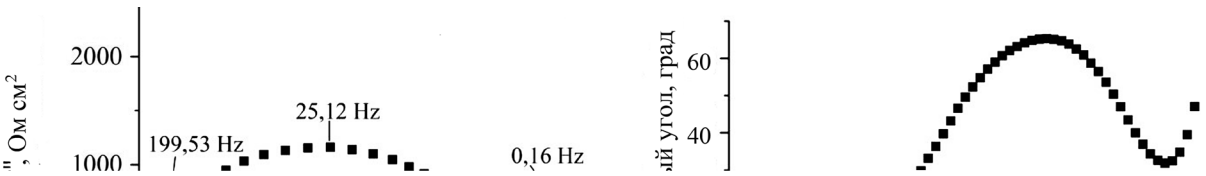
Table 3. **Parameters of the equivalent circuit in a 3 % NaCl solution without the addition of an inhibitor and with the addition of 0,003 M sodium molybdate**

Элемент схемы	NaCl		3 % NaCl + Na_2MoO_4
	Концентрация, моль/дм^3		
	3 %	3 %*	0,003
R_1, Ом/см^2	25	20	14
CPE, мкФ/см^2	2,56	0,235	7,25
R_2, Ом/см^2	6470	2236,67	36750
W, мкОм·с$^{-1/2}$	0,00034	0,0026	0,0024

*Образцы выдерживали в коррозионной среде 24 ч до снятия импеданса.

На рис. 3 представлены диаграммы Боде (*a*) и Найквиста (*b*) для 3 %-ного раствора NaCl при введении молибдата натрия концентрацией 0,003 М.

Импедансная диаграмма Найквиста при концентрации ингибирующей добавки молибдата натрия 0,003 М (рис. 3, *a*) представляет собой часть полуокружности с центром ниже оси абсцисс,



a *b*

Рис. 3. Диаграмма Найквиста (*a*) и Боде (*b*) для 3 %-ного раствора NaCl при концентрации 0,003 М молибдата натрия

Fig. 3. Diagram of Nyquist (*a*) and Bode (*b*) for a 3 % NaCl solution at a concentration of 0,003 M

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

ORGANIC CHEMISTRY

УДК 547.32+547.46+541.128
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-434-441

Поступила в редакцию 26.06.2018
Received 26.06.2018

М. П. Бей[1], Н. В. Пучкова[1], А. П. Ювченко[1], А. В. Барановский[2]

[1]Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
[2]Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

НОВЫЕ АДДУКТЫ СКИПИДАРА, КАНИФОЛИ С ЦИТРАКОНОВЫМ АНГИДРИДОМ И ИТАКОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Аннотация. Исследована реакция сосновой живичной канифоли, скипидара и его компонентов (α-пинен, Δ^3-карен, α-терпинен) с цитраконовым ангидридом и итаконовой кислотой. Показано, что α-терпинен, в отличие от α-пинена и Δ^3-карена, взаимодействует с цитраконовым ангидридом с образованием ранее неизвестного продукта реакции циклоприсоединения, структура которого была установлена методом двумерной спектроскопии ЯМР. Скипидар и итаконовая кислота взаимодействуют с получением сложной смеси продуктов, в том числе эфиров терпеновых спиртов и итаконовой кислоты. Изучено взаимодействие канифоли и цитраконового ангидрида при 140–180 °С в течение 0,5–8 ч с использованием каталитических добавок H_2SO_4, $MgCl_2$, $AlCl_3$, $FeCl_3$ и получены новые канифольно-цитраконовые аддукты, содержащие до ~70 % цитраконопимаровой кислоты в виде двух изомеров C^{15}–CH_3 и C^{16}–CH_3 в эквимолярном соотношении. Установлено, что наиболее высокое содержание C^{15}–CH_3 изомера цитраконопимаровой кислоты (35,5–36,0 %) в аддуктах достигается при проведении реакции сосновой живичной канифоли и цитраконового ангидрида при 180 °С в присутствии 1–2 мас. % H_2SO_4 в течение 4–8 ч. При температуре реакции 140–160 °С количество изомеров цитраконопимаровой кислоты в аддуктах уменьшается и составляет 30–50 %. Разработанные аддукты представляют интерес для создания импортозамещающих композиционных материалов различного функционального назначения (адгезивов, модификаторов полимерных композиций, в том числе резиновых смесей для производства шин, компонентов смазочно-охлаждающих жидкостей и др.).

Ключевые слова: канифоль, скипидар, α-пинен, Δ^3-карен, α-терпинен, цитраконовый ангидрид, итаконовая кислота

Для цитирования. Новые аддукты скипидара, канифоли с цитраконовым ангидридом и итаконовой кислотой / М. П. Бей [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 4. – С. 434–441. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-434-441

M. P. Bei[1], N. V. Puchkova[1], A. P. Yuvchenko[1], A. V. Baranovsky[2]

[1]Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
[2]Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

NEW ADDUCTS OF TURPENTINE AND ROSIN WITH CITRACONIC ANHYDRIDE AND ITACONIC ACID

Abstract. The reaction of pine gum rosin, turpentine and its components (α-pinene, Δ^3-carene, α-terpinene) with citraconic anhydride and itaconic acid was investigated. It was shown that α-terpinene, in contrast to α-pinene and Δ^3-carene, reacts with citraconic anhydride to give the unknown cycloaddition reaction product. Its structure was studied by the 2D NMR spectroscopy. Turpentine reacts with itaconic acid forming a complex mixture that contains esters of terpenic alcohols and itaconic acid. Reaction of rosin with citraconic anhydride was studied at 140–180 °C within 0.5–8 hrs in presence of catalytic amounts of H_2SO_4, $MgCl_2$, $AlCl_3$, $FeCl_3$ and new citraconopimaric adducts containing up to ~70 % of citraconopimaric acid as a mixture of two C^{15}–CH_3 and C^{16}–CH_3 isomers in equimolar ratio. The highest content of C^{15}–CH_3 isomer of citraconopimaric acid (35.5–36.0 %) in the adducts was reached within 4–8 hrs at 180 °C in presence of 1–2 mass. % H_2SO_4. The reaction of rosin with citraconic anhydride at 140–160 °C leads to the formation of adduct containing up to 30–50 % of citraconopimaric acid isomers. The synthesized adducts may be used for production of composite materials for different applications (adhesives, polymer composite additives including rubber blends for tire production, components of grease-cooling liquids).

Keywords: rosin, turpentine, α-pinene, Δ^3-carene, α-terpinene, citraconic anhydride, itaconic acid

For citation. Bei M. P., Puchkova N. V., Yuvchenko A. P., Baranovsky A. V. New adducts of turpentine and rosin with citraconic anhydride and itaconic acid. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol. 54, no. 4, pp. 434–441 (In Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-434-441

В Республике Беларусь имеется достаточная сырьевая лесохимическая база (живица, из которой получают востребованные продукты – живичную канифоль и скипидар). Получение и использование только канифоли и скипидара экономически нецелесообразно. На основе канифоли, скипидара могут быть получены вторичные терпеноидные продукты, в том числе индивидуальные химические соединения для использования в различных отраслях промышленности (электротехнической, лакокрасочной, деревообрабатывающей, полимерной, резинотехнической и др.) [1], так, например, за рубежом 95–97 % от общего производства скипидара расходуется на получение из него ценных компонентов [2].

Ранее была показана перспективность получения терпеномалеиновых смол, представляющих собой продукт взаимодействия терпеновых углеводородов скипидара с малеиновым ангидридом, для практического использования их в рецептурах резиновых смесей при производстве шин, а также для получения антимикробных и антикоррозионных добавок для пропитки кабельной пряжи и крепированной бумаги [3]. Канифоль взаимодействует с диенофилами с образованием диеновых аддуктов [1]. Малеинизированная канифоль, получаемая реакцией смоляных кислот канифоли и малеинового ангидрида, находит широкое применение в промышленности [4]. Между тем применение доступных и менее токсичных по сравнению с малеиновым ангидридом диенофилов (итаконовая кислота, цитраконовый ангидрид) в реакциях терпеновых углеводородов скипидара, смоляных кислот канифоли и последующая химическая модификация образующихся аддуктов представляют научный и практический интерес. Итаконовая кислота является промышленным химическим продуктом, получаемым ферментацией углеводов (сахароза, глюкоза и ксилоза). Ее суммарное производство в мире оценивается в ~41000 т/год [5]. Цитраконовый ангидрид легко получается из итаконовой кислоты при нагревании выше температуры плавления (172 °С) [6]. Ранее нами было показано, что реакция канифоли и итаконовой кислоты при 170–200 °С в течение 9–13 ч приводит к смеси продуктов присоединения левопимаровой кислоты и цитраконового ангидрида (изомерных цитраконопимаровых кислот (ЦПК)) и не вступивших в реакцию смоляных кислот [7].

В настоящей работе исследованы взаимодействие скипидара и его индивидуальных компонентов (α-пинен, Δ^3-карен, α-терпинен) с цитраконовым ангидридом и итаконовой кислотой, а также влияние условий реакции (продолжительность, температура, катализатор) на состав продукта взаимодействия сосновой живичной канифоли и цитраконового ангидрида.

Установлено, что скипидар и его индивидуальные компоненты (α-пинен, Δ^3-карен), в отличие от реакции с малеиновым ангидридом [8], не взаимодействуют с цитраконовым ангидридом (170 °С, 16 ч, в том числе при использовании диглима в качестве растворителя), что, вероятно, связано с дезактивацией двойной связи метильной группы в цитраконовом ангидриде, и подтверждено методами спектроскопии ЯМР ^{1}H, ВЭЖХ и ГЖХ. Введение катализатора (0,1 % P_2O_5, 1 и 5 % фосфорно-вольфрамовой гетерополикислоты $H_3PW_{12}O_{40}$) также не приводит к образованию аддуктов цитраконового ангидрида и монотерпенов, при этом по данным ГЖХ при использовании гетерополикислоты протекает частичная изомеризация углеводородов скипидара с образованием смеси, содержащей *п*-цимол (28,9–51,5 %), ментены (26,5–29,1 %), *м*-цимол (1,8–11,2 %), что подтверждается литературными данными по изомеризации α-пинена на гетерополикислоте [9]. При взаимодействии реакционноспособного монотерпенового диена – α-терпинена **1** и цитраконового ангидрида **2** (170 °С, время реакции – 6 ч) выделен неизвестный ранее индивидуальный продукт циклоприсоединения **3** по реакции Дильса–Альдера с выходом 36,8 % (рис. 1).

Методом 2D ЯМР спектроскопии выполнено полное отнесение сигналов, изучена структура полученного аддукта **3** и установлено, что ангидридный цикл находится в *эндо*-конфигурации, метильные группы – в вицинальном положении. Отнесения атомов водорода выполнены путем анализа спектров ЯМР ^{1}H и корреляционных спектров COSY и NOESY. Отнесения атомов угле-

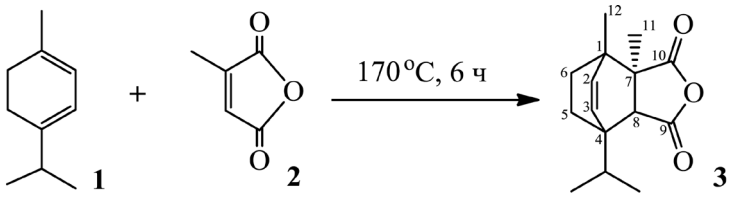


Рис. 1. Схема реакции цитраконового ангидрида и α-терпинена

Fig. 1. Reaction of citraconic anhydride with α-terpinene

рода в спектрах ^{13}C были сделаны на основе анализа спектров ЯМР ^{13}C, DEPT и корреляционных спектров HSQC и HMBC. Отнесения четвертичных атомов углерода основаны на следующих наблюдениях в спектре HMBC: ядро C^1имеет кросс-пик с протонами при C^2, C^3и C^6, а C^4 – с протонами при C^2, C^3, C^6, C^8 и изопропильной группы. Отнесение и дифференциация сигналов углеродов ангидридной группы осуществлена за счет наблюдения кросс-пика C^{10} с протонами C^{11}. Для C^9 такой сигнал отсутствует. Стереохимия присоединения и конфигурация 11-метильной группы следует из следующих наблюдений в спектре NOESY. Протон при C^8 имеет кросс-пики с протонами изопропильной метильной группы, что подтверждает *цис*-расположение 11-метильной группы и 8-Н в аддукте, у C^8Н наблюдаются также слабое взаимодействие с C^6H*ax*, что указывает на *эндо*-конфигурацию ангидридного цикла.

Скипидар и итаконовая кислота взаимодействуют с образованием сложной смеси продуктов, не содержащей исходных компонентов – α-пинена, Δ^3-карена (по данным спектроскопии ЯМР ^1H). Итаконовая кислота выступает и в качестве катализатора, и в качестве одного из реагентов. При этом, по литературным данным [11], возможно протекание кислотно-катализируемой изомеризации α-пинена с образованием терпеновых углеводородов (камфен, фенхен, α- и γ-терпинены), а также ацилоксилирование α-пинена, приводящее к эфирам терпеновых спиртов (терпинеола, борнеола, изоборнеола, фенхола) и итаконовой кислоты.

Изучено взаимодействие канифоли и цитраконового ангидрида при 140–180 °С в течение 0,5–8 ч, в том числе с использованием каталитических добавок H_2SO_4 (0,5, 1 и 2 мас. %), $MgCl_2$ (1 мас. %), $AlCl_3$ (1 мас. %), $FeCl_3$ (1 мас. %) и определено влияние условий реакции (температура, катализатор) на состав реакционного продукта. Методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и спектроскопии ЯМР ^1H установлено, что в результате взаимопревращения смоляных кислот абиетинового типа (абиетиновой **4**, неоабиетиновой **5**, палюстровой **6**) в левопимаровую кислоту **7**, которая необратимо вступает в реакцию Дильса–Альдера, происходит образование аддуктов канифоли и цитраконового ангидрида (КЦА), содержащих до ~70 % ЦПК (преимущественно соединения **8 а, б,** рис. 2), а также дегидроабиетиновую, пимаровую и изопимаровую кислоты. Условия получения аддуктов КЦА и их свойства приведены в табл. 1.

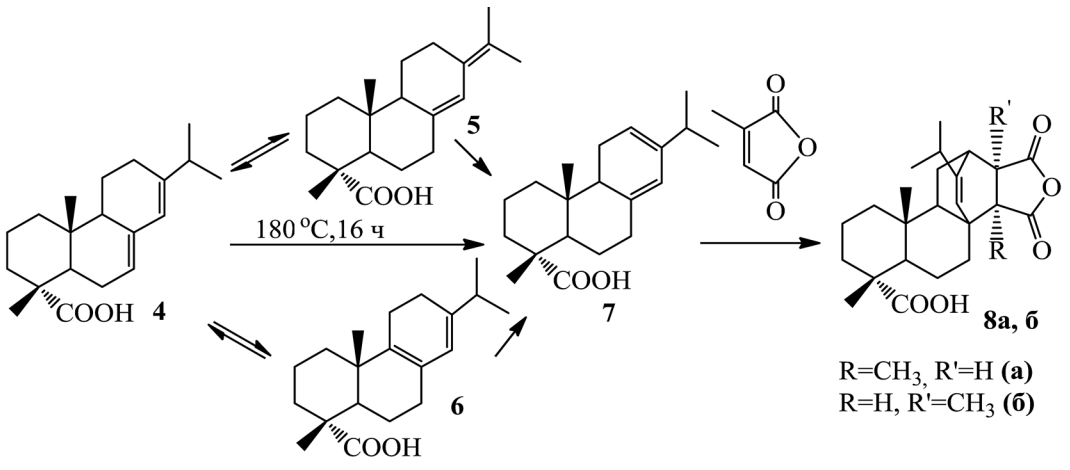


Рис. 2. Схема реакции смоляных кислот канифоли и цитраконового ангидрида

Fig. 2. Reaction of resin acids of rosin with citraconic anhydride

С помощью спектроскопии ЯМР ^{1}H установлено, что во всех полученных аддуктах канифоли и цитраконового ангидрида изомеры **8 а, б** образуются в равных количествах, что позволило провести количественный анализ содержания ЦПК методом ВЭЖХ путем определения содержания только изомера **8 а**.

Таблица 1. **Аддукты канифоли и цитраконового ангидрида**

Table 1. **Adducts of rosin and citraconic anhydride**

Условия реакции			Свойства аддуктов	
температура реакции, °С	время реакции, ч	катализатор	$t_р$, °С	КЧ, мг КОН/г
140	4	–	44–48	261,0
140	8	–	56–58	257,4
160	4	–	58–61	258,1
160	8	–	59–62	259,5
180	4	–	70–74	245,0
180	8	–	98–103	266,6
180	4	0,5 % H_2SO_4	70–75	265,3
180	8	0,5 % H_2SO_4	83–86	269,3
180	4	1 % H_2SO_4	74–76	267,7
180	8	1 % H_2SO_4	88–91	276,3
180	4	2 % H_2SO_4	76–85	265,3
180	8	2 % H_2SO_4	88–97	279,3
180	4	1 % $MgCl_2$	73–77	265,3
180	8	1 % $MgCl_2$	89–92	269,3
180	4	1 % $AlCl_3$	72–74	251,8
180	8	1 % $AlCl_3$	92–95	261,0

Установлена зависимость содержания ЦПК в аддукте КЦА от температуры: при повышении температуры реакции от 140 до 180 °С (продолжительность 8 ч) количество образующегося изомера **8 а** увеличивается в ~1,3 раза (от 20,7 до 27,1 мас. %, рис. 3).

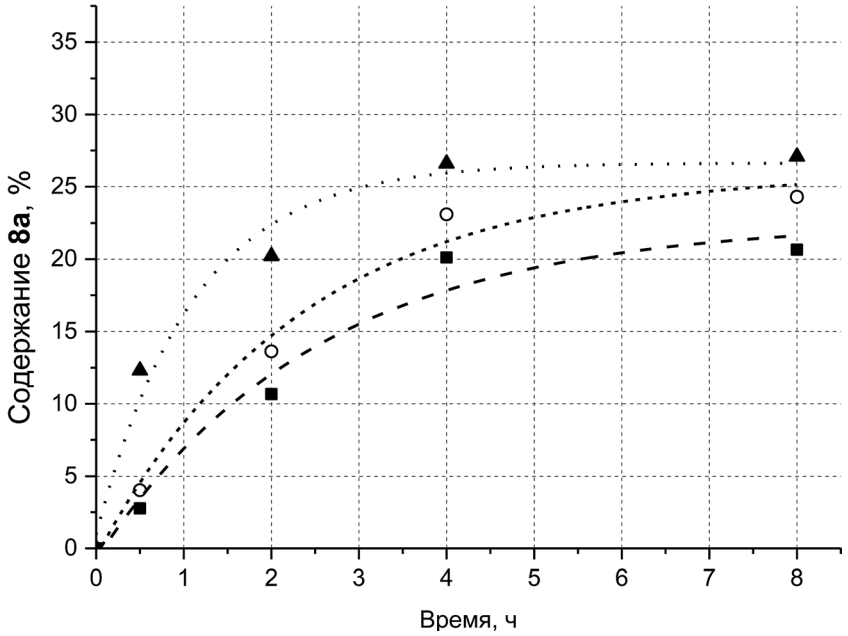


Рис. 3. Зависимость содержания C^{15}–CH_3 изомера ЦПК **8 а** в КЦА от времени и температуры реакции: ■ – 140 °С; ○ – 160 °С; ▲ – 180 °С

Fig. 3. CPA C^{15}–CH_3 isomer **8 a** content in RCA versus reaction time and temperature: ■ – 140 °C; ○ – 160 °C; ▲ – 180 °C

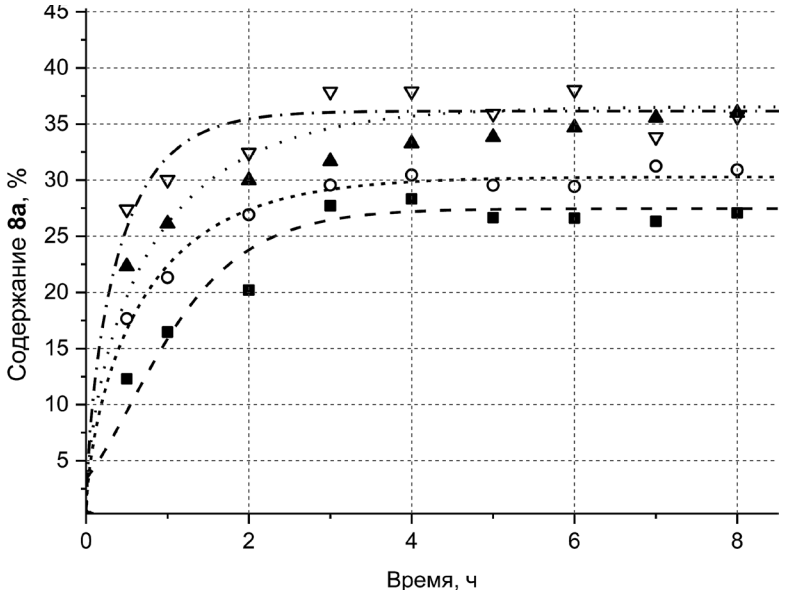


Рис. 4. Зависимость содержания C^{15}–CH_3 изомера ЦПК **8 а** в КЦА от концентрации катализатора (H_2SO_4) при температуре реакции 180 °С: ■ – без катализатора; ○ – 0,5 %; ▲ – 1 %; ∇ – 2 %

Fig. 4. CPA C^{15}–CH_3 isomer **8 a** content in RCA versus catalyst (H_2SO_4) concentration at 180 °C: ■ – no catalyst; ○ – 0,5 %; ▲ – 1 %; ∇ – 2 %

Изучено влияние катализатора – H_2SO_4 (0,5, 1 и 2 мас. %) на реакцию цитраконового ангидрида и канифоли при 140–180 °С в течение 0,5–8 ч. Установлено, что при этом происходит образование аддуктов канифоли и цитраконового ангидрида (КЦА) с содержанием цитраконопимаровой кислоты (ЦПК) до ~70 %. Методом ВЭЖХ установлено, что содержание в аддукте C^{15}–CH_3 изомера ЦПК **8 а** составляет 12,3–36,0 мас. % (рис. 4). Наиболее высокое содержание ЦПК (до 36,0 мас. %) достигается при использовании в качестве катализатора 1 и 2 мас. % H_2SO_4 (температура реакции 180 °С), при этом увеличение продолжительности реакции более 4 ч практически не влияет на содержание ЦПК (от 35,5 до 36,0 мас. % C^{15}–CH_3 изомера ЦПК **8 а**). Уменьшение концентрации H_2SO_4 до 0,5 мас. % снижает содержание изомера **8 а** в ~1,2 раза (с 36,0 до 30,3 мас. %) по сравнению с использованием 1 и 2 % H_2SO_4 (180 °С, 8 ч).

Применение 1 % $MgCl_2$ (180°С, 8 ч) позволяет увеличить содержание ЦПК в аддуктах по сравнению с некаталитической реакцией и с использованием H_2SO_4 (0,5 мас. %) в ~1,2 раза (содержание изомера **8 а** увеличивается от 27,1 до 31,7 мас. %), однако менее эффективно, чем H_2SO_4 в концентрации 1 и 2 мас. %. Применение в качестве катализатора 1 мас. % $AlCl_3$ ведет к уменьшению содержания ЦПК в аддуктах по сравнению с некаталитической реакцией, что может быть объяснено протеканием побочных реакций смоляных кислот под действием сильной кислоты Льюиса. Использование каталитических добавок $FeCl_3$ (1 мас. %) ведет к разложению смоляных кислот канифоли; образование ЦПК практически не наблюдается.

Из аддуктов КЦА, полученных с применением 1 и 2 мас. % H_2SO_4, кристаллизацией из CCl_4 выделена ЦПК в виде двух изомеров **8 а** и **8 б** с выходами 14–21 мас. % (соотношение изомеров C^{15}–CH_3:C^{16}–CH_3 составляет 1 : 0,27–0,36) (табл. 2).

Таблица 2. **Выделение смеси изомеров ЦПК из аддукта канифоли и цитраконового ангидрида**

Table 2. **CPA isomers isolation from the adduct of rosin and citraconic anhydride**

T, °С	Содержание H_2SO_4, %	Масса выделенных изомеров **8 а, б** из 2 г КЦА (после выдерживания в течение 30 мин при 135 °С), г	Соотношение C^{15}–CH_3: C^{16}–CH_3 изомеров ЦПК
180	1	0,42 (0,39)	1:0,31
	2	0,49 (0,42)	1:0,36
160	1	0,33 (0,28)	1:0,30
	2	0,32 (0,30)	1:0,27

Примечание. Время реакции – 8 ч.

Используя метод анализа смоляных кислот и диеновых аддуктов канифоли спектроскопией ЯМР [12], было определено содержание непрореагировавших смоляных кислот и C^{15}–CH_3, C^{16}–CH_3 изомеров ЦПК **8 а, б** в полученных аддуктах. Установлено, что в ЯМР ^{1}H спектрах продуктов взаимодействия цитраконового ангидрида и канифоли присутствует сигнал винильного протона в области 5,43 м.д., который не может быть отнесен к смоляным кислотам канифоли и C^{15}–CH_3, C^{16}–CH_3 изомерам ЦПК **8 а, б**, указывающий на возможное образование третьего изомера ЦПК с *экзо*-конфигурацией ангидридного цикла, аналогично продуктам реакции метилового эфира канифоли с цитраконовым ангидридом [13]. Применение H_2SO_4 ведет к увеличению содержания дегидроабиетиновой кислоты в конечном продукте (в реакции канифоли и цитраконового ангидрида при 180 °С в течение 2, 4 или 8 ч ее содержание составляет 8,4–9,8 %, в присутствии 2 % H_2SO_4 в этих условиях – 14,5–15,5 %).

Таким образом, установлено, что наиболее высокое содержание ЦПК в виде двух изомеров **8 а, б** (до ~70 %) достигается при проведении реакции сосновой живичной канифоли и цитраконового ангидрида при 180 °С в присутствии 1–2 % H_2SO_4 в течение 4–8 ч. При проведении реакции при 140–160 °С содержание ЦПК составляет 30–50 %. В этих условиях в реакционных продуктах присутствуют непрореагировавшие абиетиновая **4** и палюстровая **6** кислоты (24–51 %).

Разработанные аддукты представляют интерес для создания импортозамещающих композиционных материалов различного функционального назначения (адгезивов, модификаторов полимерных композиций, в том числе резиновых смесей для производства шин, компонентов смазочно-охлаждающих жидкостей и др.) [14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры соединений записаны на ИК-Фурье спектрометре BrukerTensor 27 в таблетках KBr. Масс-спектры получены на масс-спектрометре Accela с масс-детектором LCQ Fleet в режиме химической ионизации (APCI) с детектированием положительных ионов. ГЖХ-анализ проводили на хроматографе Хромос-ГХ 1000, используя капиллярную колонку с фазой CW-20M (полиэтиленгликоль) длиной 70 м. Протекание реакции контролировали методом ТСХ на пластинах с силикагелем 60 F_{254} (Merck Art. 7734). Адсорбционную хроматографию проводили на силикагеле Merck Silicagel 60.

Спектры ЯМР записаны на спектрометре AVANCE 500 фирмы Bruker-Biospin с рабочей частотой 500,03 и 125,73 МГц для ядер ^{1}H и ^{13}C соответственно с использованием 5-мм широкополосного датчика (BBO) с Z-градиентом. Спектры зарегистрированы при температуре образца 293 К для растворов в $CDCl_3$, в качестве внутреннего стандарта использовался остаточный сигнал растворителя δ 7,26 (^{1}H), 77,16 (^{13}C). Корреляционные спектры (HSQC, COSY, TOCSY, HMBC, NOESY) зарегистрированы и обработаны с использованием стандартного программного обеспечения фирмы Bruker-Biospin.

Хроматографический анализ проводили на высокоэффективном жидкостном хроматографе «Ultimate 3000» фирмы Thermo Scientific. Хроматографическое разделение проводили на стальной колонке длиной 15 см, внутренним диаметром 4,6 мм, заполненной фазой AppliChrom® OTU TriKala C_{18} с размером частиц 5 мкм и размером пор 105 Å. Температура колонки – 25 °С, время анализа – 20 мин, рабочая длина волны – 240 нм. Элюирование проводили в изократическом режиме. Подвижная фаза для ВЭЖХ: 70 об. % – ацетонитрил, 27 об. % – метанол, 3 об. % – уксусная кислота.

Состав соснового живичного скипидара (ОАО «Лесохимик», г. Борисов): α-пинен (49,1 %), Δ^3-карен (35,6 %), терпинолен (4,5 %), дипентен (4,4 %), α-терпинен (0,7 %), *п*-цимол (0,3 %).

Цитраконовый ангидрид получали изомеризацией и дегидратацией итаконовой кислоты при нагревании до 165–180 °С в присутствии Na_2SO_4 [6].

Цитраконопимаровую кислоту в виде смеси изомеров C^{15}–CH_3, C^{16}–CH_3 выделяли из аддукта канифоли и цитраконового ангидрида по ранее разработанной методике [7].

Аддукт цитраконового ангидрида и α-терпинена 3. Смесь 10,0 мл α-терпинена (0,062 моль) и 5,6 мл (0,062 моль) свежеперегнанного цитраконового ангидрида выдерживали при температуре 170 °С в течение 6 ч при перемешивании. Реакционную смесь охлаждали до 18–20 °С и остав-

ляли на 48 ч для кристаллизации. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали 2 раза по 2 мл гексана, высушивали 2 ч при пониженном давлении (10 мм рт. ст.). Получили 5,65 г (выход 36,8 %), т. пл. 111–113 °С. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 0,97 д (3H, (C$\underline{H}_3$)$_2$CH, *J* 7 Гц), 1,05 д (3H, (C$\underline{H}_3$)$_2$CH, *J* 7 Гц), 1,14 м (1H, C^{6}H$_{eq}$), 1,36 м (2H, C^{5}H$_2$), 1,38 с (3H, C^{11}H$_3$), 1,39 с (3H, C^{12}H$_3$), 1,75 м (C^{6}H$_{ax}$), 2,25 секстет (1H, (CH$_3$)$_2$CH, *J* 7 Гц), 2,67 с (1H, C^{8}H), 6,03 д (1H, C^{3}H), 6,09 д (1H, C^{2}H). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, м.д.: 16,70, 18,19 (C^{14}, C^{15}), 18,85 (C^{11}), 19,37 (C^{12}), 22,48 (C^5), 29,10 (C^6), 29,37 (C^{13}), 38,42 (C^1), 44,42 (C^4), 52,13 (C^7), 55,87 (C^8), 135,62 (C^3), 139,93 (C^2), 170,60 (C^9), 175,63 (C^{10}). ИК-спектр, υ, см$^{-1}$: 2878, 1835, 1766, 1659, 1471, 1289, 1203, 1016, 927. Масс-спектр, *m/z*: 249 [M+1]$^+$.

Аддукт скипидара и итаконовой кислоты. Смесь 20,0 мл скипидара и 16,4 г итаконовой кислоты перемешивали 4 ч при температуре 170 °С, 8 ч при 180 °С. Получили 30,95 г, вязкое масло, кислотное число 287 мгКОН/г. ИК-спектр, υ, см$^{-1}$: 2871, 1843, 1769, 1695, 1446, 1383, 1229.

А**ддукт канифоли и цитраконового ангидрида** *(общая методика).* В трехгорлую колбу на 250 мл, снабженную механической мешалкой, термометром и насадкой для ввода инертного газа, загружали 50,0 г канифоли и нагревали до 140 °С. К полученному расплаву добавляли 11,9 мл цитраконового ангидрида и катализатор. Реакционную смесь выдерживали при перемешивании в токе инертного газа (аргон) при температуре 140–180 °С в течение 0,5–8 ч, периодически отбирая пробы. Кислотное число, мг КОН/г: 254–279 (после отмывки H_2SO_4), 247–275 (катализатор $AlCl_3$), 265–269 (катализатор $MgCl_2$). Температура размягчения, °С: 45–97 (H_2SO_4), 46–95 ($AlCl_3$), 48–92 ($MgCl_2$).

Для выполнения ВЭЖХ из отобранных проб реакционной смеси удаляли катализатор. Для образцов с использованием H_2SO_4 навеску реакционного продукта массой 1 г растворяли в 15 мл хлороформа и промывали 3 раза по 50 мл дистиллированной водой, сушили Na_2SO_4, растворитель отгоняли и продукт сушили при 50 °С в течение 1 ч при пониженном давлении (10 мм рт. ст.). Для образцов с использованием $AlCl_3$, $MgCl_2$ 0,04 г реакционного продукта растворяли в 0,5 мл тетрагидрофурана и фильтровали через 0,1 г силикагеля. Слой силикагеля дополнительно промывали 2 раза по 0,5 мл тетрагидрофурана. Растворитель отгоняли, остаток сушили при 50 °С в течение 1 ч при пониженном давлении (10 мм рт. ст.).

Список использованных источников

1. Handbook on Oleoresin and Pine Chemicals / H. Panda – Asia Pacific Business Press, 2008. – 608 p.

2. Радбиль, А. Б. Направления квалифицированного использования скипидара / А. Б. Радбиль // Химия растительного сырья. – 2005. – № 1. – С. 5.

3. Проневич, А. Н. Получение, свойства и применение терпеномалеиновых смол: автореф. дис. … канд. техн. наук: 05.21.03 / А. Н. Проневич. – Минск, 1999. – 22 с.

4. Терпеноидномалеиновые аддукты и их производные: получение, свойства, применение / А. Ю. Клюев [и др.] // Химия и технология новых веществ и материалов: сб. науч. тр. / ИФОХ НАН Беларуси: под ред. В. С. Солдатова [и др.]. − Минск, 2008. – Вып. 2. − С. 374–419.

5. Kuenz, A. Biotechnological production of itaconic acid – things you have to know / A. Kuenz, S. Krull // Applied Microbiology and Biotechnology. – 2018. – Vol. 102, N 9. – P. 3901−3914. https://doi.org/10.1007/s00253-018-8895-7

6. Preparation of citraconic anhydride: пат. 5491215 США, МПК C 07C51/56 / H. Marshall ; заявитель Pfizer & Co. − № US19580730258 19580423 ; заявл. 30.07.1958; дата публ. 27.12.1960.

7. Способ получения цитраконопимаровой кислоты: пат. 13646 Респ. Беларусь, МПК7 C 07 D 307/00, 493/00 / М. П. Бей, А. П. Ювченко ; заявитель Институт химии новых материалов НАН Беларуси. − № a 20071579; заявл. 19.12.2007; дата публ. 30.10.2010.

8. Investigation on the Synthesis of α-Terpinene and Maleic Anhydride Adduct Catalyzed by Heteropolyacid / Yuan Mei Nie [et al.] // Advanced Materials Research. – 2012. – Vol. 361–363. – P. 1063–1065. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.361–363.1063

9. Phosphotungstic heteropoly acid as efficient heterogeneous catalyst for solvent-free isomerization of *α*-pinene and longifolene / Da Silva Rocha K. A. [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2009. – Vol. 352, N 1–2. – P. 188–192. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.10.005

10. Дероум, Э. Современные методы ЯМР для химических исследований / Э. Дероум. – М.: Мир, 1992. – 403 с.

11. Взаимодействие α-пинена с α-галоидпроизводными уксусной кислоты / Ю. А. Шкапова [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2002. – Т. 75, № 2. – С. 319–324.

12. Определение методом ЯМР состава бальзамов из живицы сосны обыкновенной / Е. Д. Скаковский [и др.] // Журн. прикл. спектроскопии. – 2008. − Т. 75, № 3. – С. 411−415.

13. Gastambide, B. Etudes stereochimiques VII. Syntheses dieniques en serie resinique; action des peroxoacides et des hydrures doubles / B. Gastambide, L. Langlois // Helv. Chim. Acta. – 1968. – Vol. 51, N 8. – P. 2048–2057. https://doi.org/10.1002/hlca.19680510824

14. Некоторые особенности свойств эластомерных композиций с азотсодержащими аддуктами канифоли / К. В. Вишневский [и др.] // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2015. – Т. 18, № 2. – С. 2006–2009.

References

1. Panda H. *Handbook on Oleoresin and Pine Chemicals*. Asia Pacific Business Press, 2008. 608 p.

2. Radbil' A. B. Directions for the qualified use of turpentine. *Khimija rastitel'nogo syr'ja = Chemistry of plant raw material*, 2005, no 1, pp. 5–11 (in Russian).

3. Pronevich A. N. *Preparation, properties and application of terpenomaleated resins. Ph. D tech. sci. diss. thesis*. Minsk, 1999. 22 p. (in Russian).

4. Klyuev A. Yu., Skakovskii E. D., Kozlov N. G., Pronevich A. N., Prokopchuk N. R., Udarov B. G. Terpenoid maleic adducts and their derivatives: synthesis, properties and application. Sbornik nauchnyh trudov: Himia i technologia novyh veshchestv i materialov [*Proceedings: Chemistry and Technology of new substances and materials*]. Minsk, 2008, no. 2, pp. 374–419 (in Russian).

5. Kuenz A., Krull S. Biotechnological production of itaconic acid – things you have to know. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2018, vol. 102, no. 9, pp. 3901−3914. https://doi.org/10.1007/s00253-018-8895-7

6. Marshall H. *Preparation of citraconic anhydride*. Patent USA, no. 5491215, 1960.

7. Bei M. P., Yuvchenko A. P. *The method for preparation of citraconopimaric acid*. Patent Republic of Belarus, no. 13646, 2010 (in Russian).

8. Yuan Mei Nie, Kun Gang Chai, Zhan Wan Shi, Xing Dong Yao. Investigation on the Synthesis of α-Terpinene and Maleic Anhydride Adduct Catalyzed by Heteropolyacid. *Advanced Materials Research*, 2012, vol. 361–363, pp. 1063–1065. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.361-363.1063.

9. Da Silva Rocha K. A., Robles-Dutenhefner P. A., Kozhevnikov I. V., Gusevskaya E. V. Phosphotungstic heteropoly acid as efficient heterogeneous catalyst for solvent-free isomerization of α-pinene and longifolene. *Applied Catalysis A: General*, 2009, vol. 352, no. 1–2, pp. 188–192. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.10.005.

10. Derome A. E. *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*. Oxford: Pergamon Press, 1987. 280 p. https://doi.org/10.1016/c2009-0-07888-x

11. Shkapova Yu. A., Radbil' A. B., Zolin B. A., Radbil' B. A. Reaction of α-Pinene with Haloacetic Acids. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2002, vol. 75, no. 2, pp. 310–314. https://doi.org/10.1023/a:1016185024931

12. Skakovskii E. D., Tychinskaya L. Yu., Gaidukevich O. A., Kozlov N. G. , Klyuev A. Yu., Lamotkin S. A., Shpak S. I., Rykov S. V. NMR determination of the composition of balsams from scotch pine resin. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2008, vol. 75, no. 3, pp. 439−443. https://doi.org/10.1007/s10812-008-9065-y

13. Gastambide B., Langlois L. *Etudes stereochimiques VII. Syntheses dieniques en serie resinique; action des peroxoacides et des hydrures doubles. Helvetica Chimica Acta*, 1968, vol. 51, no. 8, pp. 2048–2057. https://doi.org/10.1002/hlca.19680510824

14. Vischnevskii K. V., Prokopchuk N. R., Bei M. P., Puchkova N. V., Yuvchenko A. P., Schkodich V. F. *Some features of the properties of elastomer compositions with nitrogen-containing adducts of rosin*. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Herald of Kazan Technological University*, 2015, vol. 18, no. 2, pp. 2006–2009 (in Russian).

Информация об авторах

Бей Максим Петрович – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт химии новых материалов, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: beymaksim@gmail.com, bey@ichnm.basnet.by

Пучкова Наталья Валерьевна – мл. науч. сотрудник, Институт химии новых материалов, Национальная академия наук Беларуси, Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Puchkova@ichnm.basnet.by

Ювченко Анатолий Петрович – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, зам. директора по науч. работе, Институт химии новых материалов, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь).E-mail: mixa@ichnm.basnet.by

Барановский Александр Вячеславович – д-р хим. наук, зав. лаб., Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Акад. В. Ф. Купревича, 5, корп. 2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: baranovsky@iboch.by

Information about the authors

Maksim P. Bei – Ph. D (Chemistry), Senior researcher, Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: beymaksim@gmail.com, bey@ichnm.basnet.by

Natallia V. Puchkova – Junior researcher, Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus).E-mail: Puchkova@ichnm.basnet.by

Anatolij P. Yuvchenko – Ph. D (Chemistry), Senior researcher, Deputy Director, Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mixa@ichnm.basnet.by

Alexander V.Baranovsky – D. Sc. (Chemistry), Head of the Laboratory, Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: baranovsky@iboch.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 547.621.622:547.638
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-442-449

Поступила в редакцию 24.08.2018
Received 24.08.2018

Н. А. Галиновский, В. Г. Петушок, Г. В. Калечиц

Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

СИНТЕЗ КОРОТКОЦЕПОЧЕЧНЫХ АНАЛОГОВ ПОЛИФЕНИЛЕНВИНИЛЕНА НА ОСНОВЕ АМИНОЗАМЕЩЕННЫХ БИФЕНИЛА И ДИБЕНЗОТИОФЕНА

Аннотация. Осуществлен синтез новых несимметричных поли-π-сопряженных аминопроизводных бифенила и 3,5-диоксодибензотиофена, содержащих в основной цепи сопряжения фенилэтенильный и фторфенилэтенильный фрагменты, а в качестве центрального хромофора – циклические фрагменты. Вследствие наличия алкиламиновых заместителей для всех синтезированных соединений наблюдается батохромный сдвиг (на 15–25 нм) по сравнению с соединениями, не имеющими алкиламиновых заместителей. Полученные соединения являются люминофорами голубого свечения.

Ключевые слова: бифенил, дибензотиофен, реакция Виттига, люминесценция

Для цитирования. Галиновский, Н. А. Синтез короткоцепочечных аналогов полифениленвинилена на основе аминозамещенных бифенила и дибензотиофена / Н. А. Галиновский, В. Г. Петушок, Г. В. Калечиц // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 4. – С. 442–449. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-442-449

N. A. Halinouski, V. G. Petushok, G. V. Kalechyts

Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

SYNTHESIS OF SHORT-CELLULAR ANALOGUES OF POLYPHENYLENEVINYLENE BASED ON AMINO-SUBSTITUTED BIPHENYL AND DIBENZOTIOFEN

Abstract. Synthesis of new asymmetric poly-π-conjugated amino derivatives of biphenyl and 3,5-dioxodibenzothiophene containing phenylethyl and fluorophenyl ethenyl fragments in the main chain of conjugation and cyclic fragments as the central chromophore was conducted. Due to the presence of alkylamine substituents, a bathochromic shift (by 15–25 nm) is observed for all the synthesized compounds in comparison with compounds that do not have alkylamine substituents. The compounds obtained are blue phosphorescent luminophores.

Keywords: biphenyl, dibenzothiophene, Wittig reaction, luminescence

For citation. Halinouski N. A., Petushok V. G., Kalechyts G. V. Synthesis of short-cellular analogues of polyphenylenevinylene based on amino-substituted biphenyl and dibenzotiofen**.** *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol. 54, no. 4, pp. 442–449 (In Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-442-449

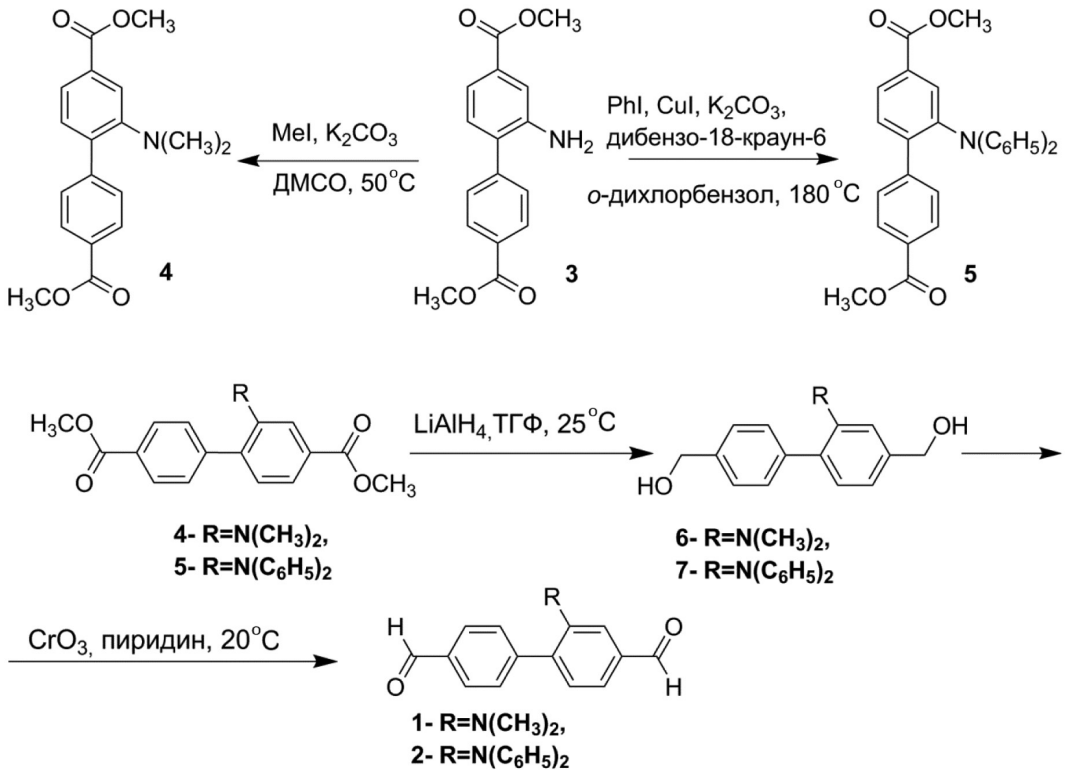
Введение. π-Сопряженные органические соединения благодаря особым оптическим и электронным свойствам широко используются в качестве материалов для светоизлучающих слоев светодиодов, нетрадиционных источников света и сверхтонких дисплеев, успешно конкурируя с полимерными полифенилен-виниленами [1–6]. Несмотря на достигнутый в данной области прогресс, поиск новых короткоцепочечных аналогов полифениленвиниленов с модифицированным бифенильным или дибензотиофеновым фрагментом остается актуальным. Наибольший интерес представляют молекулы, имеющие протяженную π-сопряженную систему чередующихся этенильных, ароматических и/или гетероциклических фрагментов.

В продолжение наших исследований [7–12] в настоящей работе представлены результаты по синтезу и спектральным свойствам новых несимметричных поли-π-сопряженных производных бифенила и 3,5-диоксодибензотиофена, содержащих в основной цепи сопряжения фенилэтенильный и фторфенилэтенильный фрагменты, а в качестве центрального хромофора – циклические фрагменты [13, 14].

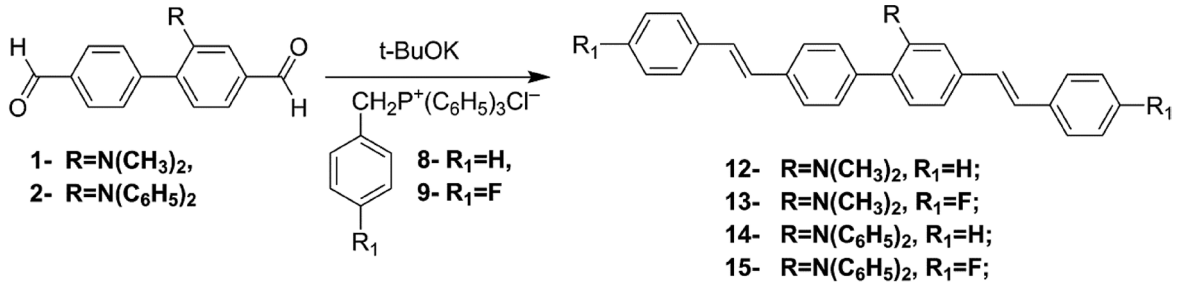
© Галиновский Н. А., Петушок В. Г., Калечиц Г. В., 2018

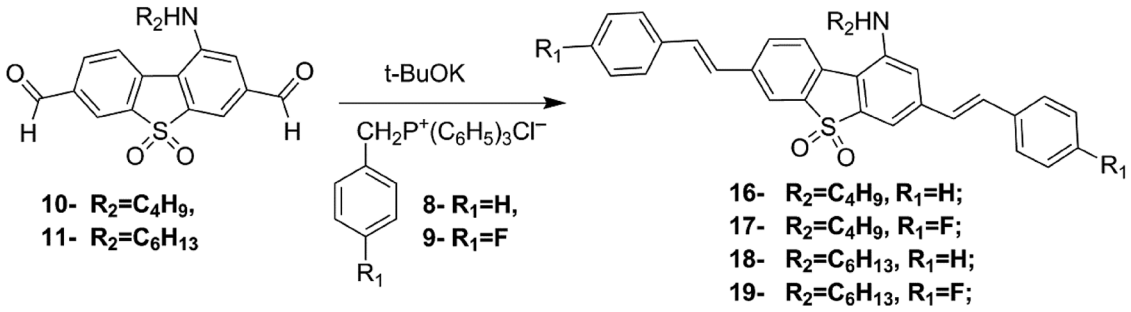
Результаты и их обсуждение. Для получения поли-π-сопряженных производных бифенила и 3,5-диоксодибензотиофена наиболее рациональным синтетическим подходом представляется олефинирование по реакции Виттига соответствующих диальдегидов **1**, **2** и **10**, **11**. Используемые в качестве исходных соединений для синтеза диалкил(арил)аминобифенил-4,4′-дикарбальдегиды **1** и **2** были получены из диметилового эфира 2-амино-[1,1′-бифенил]-4,4′-дикарбоновой кислоты **3**, синтез которого описан нами ранее [11]. Так, метилированием аминогруппы диэфира **3** йодистым метилом в присутствии основания с количественным выходом получен диметиловый эфир 2-(диметиламино)-[1,1′-бифенил]-4,4′-дикарбоновой кислоты **4**. Диариламинозамещенный бифенил, диметиловый эфир 2-(дифениламино)-[1,1′-бифенил]-4,4′-дикарбоновой кислоты **5** получен арилированием амина **3** йодбензолом в присутствии йодида меди, поташа и дибензо-18-краун-6 с выходом 96 %.

Восстановление сложноэфирных групп в положениях 4 и 4′ аминопроизводных **4**, **5** литий алюминийгидридом и последующее окисление образующихся диолов **6, 7** оксидом хрома (VI) в пиридине дает соответствующие диальдегиды **1**, **2**:



Синтез 1-R_2-аминодиоксодибензотиофеновых альдегидов **10** и **11** описан в работе [13]. Введение фенилэтенильных и фторфенилэтенильных фрагментов в боковые цепи бифенила и диоксодибензотиофена проводили реакцией по Виттигу дикарбальдегидов **1, 2** и **10, 11** с трифенилфосфониевыми солями **8, 9**. К илидам, полученным из солей **8, 9** действием *трет*-бутилата калия на суспензию соответствующего бензилтрифенилфосфоний хлорида в ТГФ, добавляли растворы диальдегидов **1, 2** и **8, 9** в ТГФ, получая соединения **12**–**15** и **16**–**19:**





Особенностью описываемых превращений является высокая стереоселективность реакции олефинирования. В качестве единственного продукта с выходом до 90 % были выделены соединения **12**–**15** и **16**–**19**, имеющие (*E*)-конфигурацию двойных связей. Химические сдвиги атомов водорода этенильных фрагментов в ЯМР спектрах соединений **12, 14, 16** и **18** проявляются в области 7,30–7,33 (д) и 7,53–7,58 (д) м.д. с константами спин-спинового взаимодействия (КССВ) 16,0–16,5 Гц, которые соответствуют *транс*-конфигурации протонов. В ^{1}H ЯМР спектрах фторзамещенных соединений **13, 15, 17, 19** имеются сигналы всех четырех атомов водорода этенильных фрагментов в областях 7,31–7,38 (д), 7,32–7,39 (д) соответственно с КССВ 16,0–16,5 Гц, подтверждающими (*E*)-конфигурацию двойных связей. Наличие атома фтора подтверждено ЯМР ^{19}F спектрами, в которых имеются сигналы при -113,49 – -113,35 (м), -113,27 – -113,18 (м) м.д. В таблице представлены значения максимумов поглощения и флуоресценции полученных соединений. Все полученные соединения являются люминофорами голубого свечения.

Спектральные характеристики растворов синтезированных соединений в диметилформамиде

Spectral characteristics of solutions of synthesized compounds in dimethylformamide

Соединение	$\lambda_{max, A}$, нм	$\lambda_{max,F}$, нм, λ_{EX} = 365,0 нм
12	383, 419	475
13	382, 417	475
14	387, 417	450
15	382, 418	451
16	384, 443	474
17	384, 444	475
18	385, 444	475
19	385, 443	476

Вследствие наличия алкиламиновых заместителей для всех синтезированных соединений наблюдается батохромный сдвиг (на 15–25 нм) по сравнению с соединениями, не имеющими алкиламиновых заместителей [8]. Введение в молекулы соединений **13, 15, 17** и **19** атомов фтора никак не влияет на смещение максимумов пиков поглощения и люминесценции по сравнению с соединениями **12, 14, 16** и **18**. Однако следует отметить положительное влияние атомов фтора на растворимость этих соединений как в полярных, так и в не полярных растворителях.

Экспериментальная часть. Температуры плавления определены в блоке Кофлера с электронным термометром Hanna HI 93530. Спектры ЯМР записаны на спектрометре Bruker Biospin Avance 500 (рабочая частота 500,13 МГц для ядер ^{1}H, 125,75 МГц для ядер ^{13}C и 470 МГц для ядер ^{19}F). ИК-спектры получены на спектрометре Specord M-80 в таблетках KBr (рабочая область 400–4000 см$^{-1}$). Запись УФ-спектров и спектров флуоресценции проводили в растворе ДМФА на спектрофлуориметре Solar CM2203 (возбуждение при 365 нм). Масс-спектры получены на масс-хроматографе Accela-LCQ Fleet (метод ионизации APCI). Очистку растворителей и реагентов проводили обычными методами. Чистота реагентов и растворителей соответствовала квалификации «ч.» или «ч.д.а.». Контроль за ходом реакций проводили методом ТСХ на алюминиевых пластинах с силикагелем 60 F_{254} (Merck).

Диметиловый эфир 2-(диметиламино)-[1,1′-бифенил]-4,4′-дикарбоновой кислоты (4). К раствору диметилового эфира 2-амино-[1,1′-бифенил]-4,4′- дикарбоновой кислоты **3** (4,2 г 0,015 моль) в 30 мл ДМСО прибавляли йодистый метил (9,4 г 0,06 моль) и K_2CO_3 (6,2 г 0,46 моль). Полученную суспензию перемешивали 7 сут при 20 °С и выливали в 300 мл воды. Экстрагировали этилацетатом (3×50 мл). Экстракт промывали водой, насыщенным раствором NaCl и снова водой, сушили Na_2SO_4, растворитель удаляли в вакууме. Продукт реакции выделяли колоночной хроматографией на силикагеле, элюент–толуол. Выход 4,5 г (96 %). Т. пл. 97–98 °С. ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3070, 3030, 2240, 1640, 1610, 1510, 1480, 1450, 1420, 1190, 970, 870, 840, 710. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м.д., J, Гц: 2.56 (с, 6Н, CH_3), 3.93 (с, 3Н, OCH_3), 3.94 (с, 3Н, OCH_3), 7.27 (д, 1Н, J 7.5, H^6 бифенила), 7.65 (д, 2Н, J = 7.5, $H^{2'}$и $H^{6'}$бифенила), 7.67 (дд, 1Н, J_1 1.5, J_2 8, H^5 бифенила), 7.69 (д, 1Н, J 1.5, H^3бифенила), 8.08 (д, 2Н, J 7.5, $H^{3'}$ и $H^{5'}$ бифенила). Масс-спектр: *m/z* 313 $[M]^-$.

Диметиловый эфир 2-(дифениламино)-[1,1′-бифенил]-4,4′-дикарбоновой кислоты (5). В трехгорлую колбу помещали 5 г (0,017 моль) диметилового эфира 2-амино-4,4′-бифенилдикарбоновой кислоты **3**, 7,14 г (0,035 моль) йодбензола, 19,3 (0,14 моль) г K_2CO_3, 13,3 г (0,07 моль) CuI, 0,64 г (0,02 моль) 18-дибензокраун-6, 50 мл *о*-дихлорбензола. Реакционную смесь кипятили при постоянном интенсивном перемешивании 12 ч. После охлаждения к реакционной смеси прибавляли 20 мл ТГФ, отфильтровывали от нерастворимых соединений, к фильтрату прибавляли 50 мл воды и упаривали. Остаток растворяли в 200 мл толуола и фильтровали через слой силикагеля. Получили 7,15 г диметилового эфира 2-(дифениламино)-[1,1′-бифенил]-4,4′-дикарбоновой кислоты **5**. Выход 7,15 г (96 %). Т.пл. 166–167 °С. ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3040, 2970, 1730, 1590, 1490, 1440, 1400, 1300, 1250, 1200, 1130, 1030, 850, 770, 700. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), *δ*, м.д., J, Гц: 3.87 (с, 3Н, OMe), 3.89 (с, 3Н, OMe), 6.80–6.86 (м, 6Н, C_6H_5), 7.04–7.08 (м, 4Н, C_6H_5), 7.24 (д, 2Н, J 9, $H^{2'}$ и $H^{6'}$ бифенила), 7.38 (д, 1Н, J 8, H^6 бифенила), 7.80 (д, 2Н, J 9, $H^{3'}$ и $H^{5'}$ бифенила), 7.93 (дд, 1Н, J_1 1.5, J_2 8, H^5 бифенила), 8.08 (д, 1Н, J 1.5, H^3 бифенила). Масс-спектр: *m/z* 437 $[M]^-$.

Диалкил(дифенил)амино-[1,1-бифенил]-диолы (6, 7). К суспензии 3,8 г (0,1 моль) $LiAlH_4$ в 100 мл ТГФ при охлаждении холодной водой и перемешивании прибавляли раствор 1,5 г (5 ммоль) диметилового эфира 2-(диметиламино)-[1,1′-бифенил]-4,4′-дикарбоновой кислоты **4** или 1,0 г (2,5 ммоль) диметилового эфира 2-(дифениламино)-[1,1′-бифенил]-4,4′-дикарбоновой кислоты **5** в 50 мл ТГФ, поддерживая температуру реакционной смеси 15–20 °С, затем реакционную смесь кипятили 1 ч. Избыток $LiAlH_4$ разлагали, прибавляя к реакционной смеси последовательно 2 мл этилацетата, 4 мл воды, 4 мл 15 %-ного раствора КОН и 10 мл воды при интенсивном перемешивании. Осадок отфильтровывали, водный слой экстрагировали этилацетатом, объединенные органические экстракты последовательно промывали водой, насыщенным раствором NaCl и водой, сушили безводным Na_2SO_4, растворитель удаляли при пониженном давлении.

2-диметиламинобифенил-4,4′-диол (6). Светло-желтое масло. Выход 1,1 г (86 %). ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3050, 2945, 2850, 1605, 1560, 1545, 1490, 1405, 1350, 1300, 1250, 1160, 1100, 970, 920, 800, 755, 700. Спектр ЯМР ^1H, ($CDCl_3$), *δ*, м.д., J, Гц: 2.86 (с, 6Н, $2CH_3$), 4.60 (с, 2Н, CH_2), 4.68 (с, 2Н, CH_2), 5.20 (с, 2Н, ОН), 6.81 (дд, 1Н, J_1 1.5, J_2 8, H^5 бифенила), 7.11 (д, 1Н, J 1.5, H^3 бифенила), 7.41 (д, 2Н, J 8, $H^{2'}$ и $H^{6'}$ бифенила), 7.47 (д, 2Н, J 8, $H^{3'}$ и $H^{5'}$ бифенила), 7.62 (д, 1Н, J 8, H^6 бифенила). Спектр ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$), δ м.д.: 46.1, 64.7, 112.6, 115.8, 117.1, 127.6, 128.1, 129.0, 138.6, 139.0, 140.1, 141.0.

2-дифениламинобифенил-4,4′-диол (7). Желто-зеленые кристаллы. Выход 0,8 г (85 %). Т. пл. 148–149 °С (этанол:вода 2:1). ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3400, 2900, 1550, 1490, 1440, 1250, 1000, 800, 750, 700. Спектр ЯМР ^1H, ($CDCl_3$), *δ*, м.д., J, Гц: 4.56 (с, 2Н, CH_2), 4.69 (с, 2Н, CH_2), 6.79–6.85 (м, 6Н, C_6H_5), 7.03–7.06 (м, 4Н, C_6H_5), 7.10 (д, 2Н, J 8, $H^{2'}$ и $H^{6'}$ бифенила), 7.16 (д, 2Н, J 8, $H^{3'}$ и $H^{5'}$ бифенила), 7.29 (д.д, 1Н, J_1 1.5, J_2 8, H^5 бифенила), 7.30 (д, 1Н, J 1.5, H^3 бифенила), 7.33 (д, 1Н, J 8, H^6 бифенила). Спектр ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$), δ, м.д.: 64.7, 121.0, 122.0, 124.2, 125.7, 126.8, 127.6, 128.1, 129.0, 129.6, 138.6, 140.1, 140.7, 141.0, 145.9.

2-диметиламинобифенил-4,4′-дикарбальдегид (1) и 2-дифениламино-бифенил-4,4′-дикарбальдегид (2). К раствору CrO_3 0,2 г (2 ммоль) в 4 мл пиридина прибавляли раствор 0,2 г (0,8 ммоль) (2-(диметиламино)-[1,1′-бифенил]-4,4′-диил)диметанола **8** в 2 мл пиридина или 0,17 г

(0,6 ммоль) (2-(дифениламино)-[1,1′-бифенил]-4,4′-диил)диметанола **7**. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 24 ч, контролируя ход реакции по ТСХ. К реакционной смеси прибавляли 5 мл толуола и фильтровали через слой силикагеля, фильтрат упаривали, остаток растворяли в 50 мл толуола и еще раз фильтровали через слой силикагеля. Растворитель отгоняли в вакууме, получая продукт в виде масла.

2-диметиламино-1,1-бифенил-4,4′-дикарбальдегид (1). Выход 0,16 г (80 %), масло светло-желтого цвета. ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3045, 2945, 2870, 1625, 1590, 1505, 1450, 1415, 1300, 1160, 990, 820, 845, 795, 700, 620. Спектр ЯМР ^1H, ($CDCl_3$), *δ*, м.д., J, Гц: 2.88 (с, 6H, CH_3), 7.30 (д, 1H, J 1.5, H^3 бифенила), 7.38 (д.д, 1H, J_1 1.5, J_2 8, H^5 бифенила), 7.78 (д, 1H, J 8, H^6 бифенила), 7.84 (д, 2H, J 8, $H^{2'}$ и $H^{6'}$ бифенила), 8.04 (д, 2H, J 8, $H^{3'}$ и $H^{5'}$ бифенила), 9.88 (с, 1H, CHO), 9.89 (с, 1H, CHO). Спектр ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$), δ, м.д.: 46.1, 112.7, 119.9, 122.7, 128.4, 129.3, 130.4, 135.8, 138.0, 139.3, 145.5, 191.0, 195.0.

2-Дифениламинобифенил-4,4′-дикарбальдегид (2). Кристаллизовали из водного спирта (этанол:вода 2:1), желтые кристаллы. Выход 0,13 г (81 %). Т. пл. 163–164 °С. ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 2900, 1610, 1500, 1470, 1410, 1250, 1010, 800, 750, 710. Спектр ЯМР ^1H, ($CDCl_3$), *δ*, м.д., J, Гц: 6.82–6.89 (м, 6H, C_6H_5), 7.05–7.09 (м, 4H, C_6H_5), 7.35 (д, 2H, J 8, $H^{2'}$ и $H^{6'}$ бифенила), 7.47 (д, 1H, J 8, H^6 бифенила), 7.65 (д, 2H, J 8, $H^{3'}$ и $H^{5'}$ бифенила), 7.77 (д.д, 1H, J_1 1.5, J_2 8, H^5 бифенила),7.85 (д, 1H, J 1.5, H^3 бифенила), 9.90 (с, 1H, CHO), 9.98 (с, 1H, CHO). Спектр ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$), δ, м.д.: 121.1, 124.8, 125.7, 126.8, 128.4, 129.3, 129.6, 130.4, 131.1, 135.8, 138.0, 141.0, 145.5, 145.9, 191.0, 195.0.

4,4′-Ди((E)-стирил)-[1,1′-бифенил]-2-амины (12–15) и дибензотиофен-бис-фенилэтилены (16–19). К суспензии 0,5 г (0,002 моль) трифенилбензил фосфоний хлорида **8** или трифенил-[(4-фтор)бензил]-фосфоний хлорида **9** в 40 мл сухого ТГФ при перемешивании добавляли 0,05 г *трет*-бутилата калия в течение 15 мин. К образовавшимся фосфониевым солям (илидам) прикапывали раствор (0,001 моль) соответствующего диальдегида **(1, 2, 10** и **11)** в 15 мл ТГФ. Смесь перемешивали 40 мин при комнатной температуре. Растворитель упаривали, выпавшие кристаллы отделяли фильтрованием и промывали водой. Полученные продукты разделяли колоночной хромотографией на силикагеле (элюент–толуол) и/или перекристаллизовывали из этанола или толуола.

N,N-Диметил-4,4′-ди((E)-стирил)-[1,1′-бифенил]-2-амин (12). Выход 0,47 г (84 %). Т. пл. 172–173 °С (толуол) ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3415, 3075, 3035, 2975, 2940, 2880, 2865, 1635, 1590, 1570, 1545, 1490, 1470, 1450, 1440, 1420, 1350, 1290, 1235, 1215, 1185, 1157, 1150, 1115, 1080, 1065, 1005, 970, 945, 895, 880, 855, 835, 815, 760, 740, 715. УФ-спектр (λ_{max}, нм): 475. Спектр ЯМР ^1H, ($CDCl_3$), *δ*, м.д., J, Гц: 2.86 (с, 6H, CH_3), 6.90 (д, 2H, J 16, *trans*CH=CH), 6.95 (д, 2H, J 16, *trans*-CH=CH), 7.10 (д, 2H, J 8, $H^{2'}$ и $H^{6'}$ бифенила), 7.16 (д, 2H, J 8, $H^{3'}$ и $H^{5'}$ бифенила), 7.29 (д.д. 1H, J_1 1.5, J_2 8, H^5 бифенила), 7.30 (д, 1H, J 1.5, H^3 бифенила), 7.30–7.44 (м, 6H, C_6H_5), 7.33 (д, 1H, J 8, H^6 бифенила), 7.70–7.72 (м, 4H, C_6H_5). Спектр ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$), δ, м.д.: 46.1, 109.2, 116.1, 116.4, 126.9, 127.8, 127.9, 128.5, 128.6, 128.7, 135.0, 136.4, 137.5, 138.7.

4,4′-Бис((E)-4-фторстирил)-N,N-диметил-[1,1′-бифенил]-2-амин (13). Выход 0,48 г (84 %). Т. пл. 155–157 °С (толуол). ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3080, 2970, 2940, 2870, 1645, 1600, 1575,1530, 1475, 1455, 1420, 1355, 1305, 1245, 1185, 1160, 1120,1065, 1015, 975, 945, 900, 865, 830, 775, 755, 725. УФ-спектр (λ_{max}, нм): 475. Спектр ЯМР ^1H, ($CDCl_3$), *δ*, м.д., J, Гц: 2.85 (с, 6H, CH_3), 6.91 (д, 2H, J 16, *trans*-CH=CH), 6.97 (д, 2H, J 16, *trans*-CH=CH), 7.10 (д, 2H, J 8, $H^{2'}$ и $H^{6'}$ бифенила), 7.16 (д, 2H, J 8, $H^{3'}$ и $H^{5'}$ бифенила), 7.29 (дд, 1H, J_1 1.5, J_2 8, H^5 бифенила), 7.30 (д, 1H, J 1.5, H^3 бифенила), 7.30–7.44 (м, 4H, C_6H_5), 7.33 (д, 1H, J 8, H^6 бифенила). 7.70–7.72 (м, 4H, C_6H_5). Спектр ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$), δ, м.д.: 46.2, 109.2, 115.4, 116.1, 116.4, 126.9, 127.4, 127.8, 128.6, 128.7, 130.4, 133.1, 135.0, 138.7, 138.9, 162.1; Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$) δ, м.д.: -114,48 – -114,34 (м), -113,95 – -113,89 (м).

N,N-Дифенил-4,4′-ди((E)-стирил)-[1,1′-бифенил]-2-амин (14). Выход 0,47 г (85 %). Т. пл. 242–243 °С (толуол). ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3110, 2970, 2875, 1600, 1570, 1550, 1510, 1450, 1420, 1290, 1170, 1000, 980, 920, 780, 740, 720, 700. УФ-спектр (λ_{max}, нм): 450. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ, м.д., J, Гц: 6.70 (д, 2H, J 16, *trans*-CH=CH), 6.85 (д, 2H, J 16, *trans*-CH=CH), 6.80–6.86 (м, 6H, C_6H_5), 7.04–7.08 (м, 4H, C_6H_5), 7.24 (д, 2H, J 9, $H^{2'}$ и $H^{6'}$ бифенила), 7.30–7.44 (м, 6H, C_6H_5),

7.38 (д, 1H, J 8, H^6 бифенила), 7.70–7.72 (м, 4H, C_6H_5), 7.80 (д, 2H, J 9, $H^{3'}$ и $H^{5'}$ бифенила), 7.91 (д.д, 1H, J1 1.5, J2 8, H^5 бифенила), 7.98 (д, 1H, J 1.5, H^3 бифенила). Спектр ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$), δ, м.д.: 117.6, 121.3, 124.5, 125.7, 126.8, 127.4, 127.8, 127.9, 128.5, 128.6, 128.7, 129.6, 135.0, 136.4, 137.5, 138.9, 140.4, 145.9.

4,4′-Бис((E)-4-фторстирил)-N,N-дифенил-[1,1′-бифенил]-2-амин (15). Выход 0,45 г (80 %). Т. пл. 228–229 °С (толуол). ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3100, 2970, 2900, 2800, 1600, 1570, 1550, 1500, 1450, 1420, 1290, 1170, 1150, 1090, 980, 970, 920, 820, 780, 740, 720, 700. УФ-спектр (λ_{max}, нм): 451. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), *δ*, м.д., J, Гц: 6.70 (д, 2H, J 16, *trans*-CH=CH), 6.85 (д, 2H, J 16, *trans*-CH=CH), 6.87–6.96 (м, 6H, C_6H_5), 7.04–7.15 (м, 4H, C_6H_5), 7.24 (д, 2H, J 9, $H^{2'}$ и $H^{6'}$ бифенила), 7.30–7.44 (м, 4H, C_6H_5), 7.38 (д, 1H, J=8, H^6 бифенила), 7.70–7.72 (м, 4H, C_6H_5), 7.80 (д, 2H, J 9, $H^{3'}$ и $H^{5'}$ бифенила), 7.91 (д.д, 1H, J_1 1.5, J_2 8, H^5 бифенила), 7.98 (д, 1H, J 1.5, H^3 бифенила). Спектр ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$), δ, м.д.: 115.4, 117.6, 121.3, 124.5, 125.7, 126.8, 126.9, 127.4, 127.8, 128.7, 129.6, 130.4, 133.1, 135.0, 136.4, 137.5, 138.9, 140.4, 145.9, 162.1. Спектр ЯМР ^{19}F ($CDCl_3$) δ, м.д.: -114,33 – -114,26 (м), -113,93 – -113,86 (м).

1-(N-Бутил)амино-3,7-бис[(*E*)-2-фенилэтенил]-5*H*-дибензо[*b*,*d*] тиофен-5,5-дион (16). Выход 0,39 г (80 %). Т. пл. 262–264 °С (толуол). ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3390, 3040, 2970, 2940, 2875, 1600, 1575, 1500, 1455, 1415, 1300, 1220, 1160, 1065, 970, 915, 880, 835, 760, 720, 700, 640. УФ-спектр (λ_{max}, нм): 474. Спектр ЯМР ^{1}H (DMSO-d_6), δ, м.д., J, Гц: 0.99 (т, 3H, J 7.5, CH_3), 1.48 (м, 2H, CH_2), 1.71 (м, 2H, CH_2), 3.33 (м, 2H, NCH_2), 5.99 (т, 1H, J 5.5, NH), 7.20 (с, 1H, H^2 дибензотиоф.), 7.31 (т, 1H, J 7, H^4-фенил), 7.32 (т, 1H, J 7.5, $H^{4'}$-фенил), 7.38 (д, 1H, J 16.5, *trans*-CH=CH), 7.40 (д, 1H, J 16.5, *trans*-CH=CH), 7.42 (т, 2H, J 7.3, H^3, H^5–5-фенил), 7.43 (т, 2H, J 7.8, $H^{3'}$, $H^{5'}$фенила) 7.53 (д, 1H, J 16.5, *trans*-CH=CH), 7.56 (с, 1H, H^4 дибензотиоф.), 7.57 (д, 1H, J 16.5, *trans*-CH=CH), 7.65 (д, 2H, J 7.3, H^2, H^6-фенил), 7.66 (д, 2H, J 7.3, $H^{2'}$, $H^{6'}$ -фенил), 7.92 (дд, 1H, J_1 1, J_2 8, H^8 дибензотиоф.), 8.17 (д, 1H, J 8.5, H^9 дибензотиоф.), 8.26 (д, 1H, J 1, H^6 дибензотиоф.). Спектр ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6), δ, м.д.: 13.8, 19.8, 30.4, 42.8, 106.5, 113.1, 115.7, 118.9, 124.2, 126.30, 126.7, 127.2, 128.1, 128.7, 129.6, 130.6, 130.8, 132.1, 136.6, 137.0, 137.3, 139.3, 140.4, 146.0.

1-(N-Бутил)-амино-3,7-бис[(*E*)-2-(4-фторфенил)этенил]-5*H*-дибензо[*b*,*d*]-тиофен-5,5-дион (17). Выход 0,42 г (80 %). Т. пл. 251–253 °С. ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3050, 2975, 2940, 2870, 1605, 1575, 1510, 1425, 1290, 1230, 1165, 1110, 1065, 965, 860, 830, 795, 715. УФ-спектр (λ_{max}, нм): 475. Спектр ЯМР ^{1}H (DMSO-d_6) δ., м.д., J, Гц: 0.97 (т, 3H, J 7.5, CH_3), 1.48 (м, 2H, CH_2), 1.70 (м, 2H, CH_2), 3.32 (м, 2H, N-CH_2), 5.96 (т, 1H, J 5.5, NH), 7.18 (с, 1H), 7.22–7.28 (м, 4H, аром,), 7.31 (д, 1H, J 16.5 , *trans*-CH=CH), 7.33 (д, 1H, J 16.5, *trans*-CH=CH), 7.51 (д, 1H, J 16.5, *trans*-CH=CH), 7.53 (с, 1H), 7.55 (д, 1H, J 16.5, *trans*-CH=CH), 7.67–7.72 (м, 4H, аром.), 7.89 (м, 1H, J_1 1, J_2 8, H^8 дибензотиоф.), 8.16 (д, 1H, J 8, 9-H^9 дибензотиоф.), 8.21 (д, 1H, J 1, H^6 дибензотиоф.). Спектр ЯМР ^{19}F (DMSO-d_6) δ, м.д.: -113,48 – -113,34 (м), -113,25 – -113,17 (м).

1-(N-Гексил)-амино-3,7-бис[(*E*)-2-фенилэтенил]-5*H*-дибензо[*b*,*d*] тиофен-5,5-дион (18). Выход 0,42 г (82 %). Т. пл. 176–178 °С. ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3390, 2970, 2945, 2875, 1600, 1575, 1550, 1500, 1450, 1420, 1290, 1170, 1155, 1085, 980, 970, 920, 835, 780, 745, 720, 700. УФ-спектр (λ_{max}, нм): 475. Спектр ЯМР ^{1}H (DMSO-d_6), δ, м.д., J, Гц: 0.89 (т, 3H, J 7.5, CH_3), 1.34 (м, 4H, CH_2), 1.45 (м, 2H, CH_2), 1.71 (м, 2H, CH_2), 3.32 (м, 2H, NCH_2), 6.00 (т, 1H, J 5.5, NH), 7.16 – 7.26 (м, 2H), 7.30–7.43 (м, 7H, аром.), 7.52 (д, 1H, J 16, *trans*-CH=CH), 7.55 (с, 1H), 7.57 (д, 1H, J 16, *trans*-CH=CH), 7.64–7.66 (м, 4H, аром.), 7.92 (м, 1H, J_1 1, J_2 8, H^8 дибензотиоф.), 8.16 (д, 1H, J 8, H^9 дибензотиоф.), 8.25 (д, 1H, J 1, H^6 дибензотиоф.).

1-(N-Гексил)амино-3,7-бис[(*E*)-2-(4-фторфенил)этенил]-5*H*-дибензо[*b*,*d*-] тиофен-5,5-дион (19). Выход 0,46 г (83 %). Т. пл. 204–206 °С. ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3050, 2975, 2945, 2870, 1600, 1575, 1505, 1425, 1290, 1230, 1165, 1110, 1065, 965, 860, 835, 795, 715. УФ-спектр (λ_{max}, нм): 476. Спектр ЯМР ^{1}H (DMSO-d_6) δ, м.д., J, Гц: 0.89 (т, 3H, J 7.5, CH_3), 1.34 (м, 4H, CH_2), 1.44 (м, 2H, CH_2), 1.71 (м, 2H, CH_2), 3.31 (м, 2H, NCH_2), 6.00 (т, 1H, J 5.5, NH), 7.18 (с, 1H), 7.22–7.28 (м, 4H, аром.), 7.32 (д, 1H, J 16.5, *trans*-CH=CH), 7.35 (д, 1H, J 16.5, *trans*-CH=CH), 7.52 (д, 1H, J 16.5, *trans*-CH=CH), 7.53 (с, 1H), 7.56 (д, 1H, J 16.5, *trans*CH=CH), 7.67–7.72 (м, 4H, аром.), 7.89 (м, 1H, J_1 1, J_2 8, H^8 дибензотиоф.), 8.16 (д, 1H, J 8, H^9 дибензотиоф.), 8.23 (д, 1H, J 1, H^6 дибензотиоф.). Спектр ЯМР ^{19}F (DMSO-d_6) δ, м.д.: -113,49 – -113,35 (м), -113,24 – -113,18 (м).

Список использованных источников

1. Versatile synthesis of various conjugated aromatic homo- and copolymers / R. E. Martin [et al.] // Synth. Metals. – 2001. – Vol. 122, iss. 1. – P. 1–5. https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)01318-7

2. *s*-Triazine as an exchange linker in organic high-spin molecules / P. M. Lahti [et al.] / Synth. Metals. – 2001. – Vol. 122, iss. 3. – P. 485–493. https://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00340-X

3. Synthesis of regio- and stereoselective alkoxy-substituted spirobifluorene derivatives for blue light emitting materials / H. Lee [et al.] // Tetrahedron. – 2003. – Vol. 59, iss. 16. – P. 2773–2779. https://doi.org/10.1016/S0040-4020(03)00371-5

4. Kreger, K. Novel starshaped molecules based on fluorene / K. Kreger, M. Jandlke, P. Strohriegl // Synth. Metals. – 2001. – Vol. 119, iss. 1–3. – P. 163–164. https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)01312-6

5. Conveniently synthesized isophorone dyes for high efficiency dye-sensitized solar cells: tuning photovoltaic performance by structural modification of donor group in donor-π-acceptor system / B. Liu [et al.] // Chemical Communications. – 2009. – iss. 13. – P. 1766–1768. https://doi.org/10.1039/b820964b

6. Synthesis and characterization of new poly(terphenylene vinylene) derivative as bule emitting material / Y.-H. Kim [et al.] // Bull. Korean Chem. Soc. – 2001. – Vol. 22, iss. 11. – P. 1181–1182.

7. Галиновский, Н. А. Синтез электролюминесцентных соединений на основе 2-замещенных бифенилов / Н. А. Галиновский, Д. А. Василевский, В. К. Ольховик // Вестник ФФИ. – 2004. – № 1. – С. 80–87.

8. Галиновский, Н. А. Синтез и свойства новых люминофоров синего свечения на основе 2-замещенных бифенилов / Н. А. Галиновский // Сборник трудов молодых ученых НАН Беларуси. – Минск: Право и экономика, 2004. – Т. 2. – С. 142–145.

9. Галиновский, Н. А. Синтез новых производных фенилен-ацетиленов на основе 2-замещенных бифенилов / Н. А. Галиновский // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2006. – № 5. – С. 33–34.

10. Галиновский, Н. А. Синтез и свойства новых аналогов поли-фениленвиниленов, имеющих фрагменты трифениламина в основной цепи / Н. А. Галиновский // Молодежь в науке – 2007: прил. к журн. «Вес. Нац. акад. навук Беларусі»: в 4 ч. – Минск: Белорус. наука, 2008. – Ч. 3. Сер. физ.-мат. наук, сер. физ.-тех. наук, сер. хим. наук. – С. 238–241.

11. Синтез и свойства люминофоров на основе фторсодержащих бифенилов / В. К. Ольховик [и др.] // Журн. орган. химии. – 2008. – Том 44, № 8. – С. 1185–1192.

12. Ольховик, В. К. Синтез новых полисопряженных соединений на основе 9,10-дифенилфенантрена / В. К. Ольховик, Д. А. Василевский, Н. А. Галиновский // Журн. орган. химии. – 2010. – Т. 46, № 8. – С. 1167–1172.

13. Synthesis of new polyconjugated molecules with biphenyl, dibenzothiophene, carbazole and phenanthrene units / V. K. Olhovik [et al.] // ARKIVOC. – 2008. – Vol. IX. – P. 69–93.

14. Ольховик, В. К. Синтез полисопряженных ароматических и гетероциклических соединений на основе диметилового эфира 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты, их свойства и перспективы применения / В. К. Ольховик, Г. В. Калечиц // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2013. – № 4. – С. 75–87.

References

1. Martin R., Geneste F., Chuah B. S., Fischmeister C., Ma Y., Holmes A. B., Riehn R., Cacialli F., Friend R. H. Versatile synthesis of various conjugated aromatic homo- and copolymers. *Synthetic Metals*, 2001, vol. 122. pp. 1–5. https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)01318-7

2. Lahti P. M., Liao, Y. M. Julier, Palacio F. s-Triazine as an exchange linker in organic high-spin molecules. *Synthetic Metals*, 2001, vol. 122, iss. 3, pp. 485–493. https://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00340-X

3. Lee H., Oh J., Chu H. Y., Lee J. -I., Kim S. H., Yang Y. S., Kim G. H., Do L.-M., Zyung T., Lee J., Park Y. Synthesis of regio- and stereoselective alkoxy-substituted spirobifluorene derivatives for blue light emitting materials. *Tetrahedron,* 2003, vol. 59,iss. 16, pp. 2773–2779. https://doi.org/10.1016/S0040-4020(03)00371-5

4. Kreger K., Jandlke M., Strohriegl P. Novel starshaped molecules based on fluorene. *Synthetic Metals*, 2001, vol. 119, iss. 1–3, pp. 163–164. https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)01312-6

5. Liu B., Zhu W., Zhang Q.,Wu W., Xu M., Ning Z.,Xie Y.,Tian H. Conveniently synthesized isophorone dyes for high efficiency dye-sensitized solar cells: tuning photovoltaic performance by structural modification of donor group in donor-π-acceptor system. *Chemical Communications*, 2009, iss. 13, pp. 1766–1768. https://doi.org/10.1039/b820964b

6. Kim Y.-H., Ahn J.-H., Shin D.-C., Kim J.-H., Park Y.-W., Choi D.-S., Kim Y.-K., Kwon S-K. Synthesis and characterization of new poly (terphenylene vinylene) derivative as bule emitting material. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2001, vol. 22, pp. 1181–1182.

7. Halinouski N. A., Vasilevskii D. A., Ol'hovik V. K. Synthesis of electroluminescent compounds based on 2-substituted biphenyls. *Vestnik Fonda Fundamental'nyh Issledovanii = Vestnik of the Foundation for Fundamental Research*, 2004, no. 1, pp. 80–87 (in Russian).

8. Halinouski N. A. Synthesis and properties of novel blue luminescence phosphor based on 2-substituted biphenyls. *Sbornik trudov molodykh uchenykh Natsional'noi akademii nauk Belarusi. T. 2* [Collection of works of young scientists of the National Academy of Sciences of Belarus. Vol. 2]. Minsk, Pravo i ekonomika Publ., 2004, pp. 142–145 (in Russian).

9. Halinouski N. A. Synthesis of new phenylene-acetylene derivatives based on 2-substituted biphenyls. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya himichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2006, no. 5. pp. 33–34 (in Russian).

10. Halinouski N. A. Synthesis and properties of new analogues of poly-phenylenevinilenes having triphenylamine fragments in the backbone. *Young people in science - 2007: supplement to the journal "Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus". Part 3.* Minsk, Belorusskaya nauka Publ., 2008, pp. 238–241 (in Russian).

11. Ol'hovik V. K., Pap A. A., Vasilevskii V. A., Halinouskii N. A., Tereshko S. N. Synthesis and properties of luminophores derived from fluorinated biphenyls. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2008, vol. 44, no. 8, pp. 1172–1179. https://doi.org/10.1134/S1070428008080113

12. Ol'hovik V. K., Vasilevskii V. A., Halinouski N. A. Synthesis of new polyconjugated compounds based on 9,10-diphenylphenanthrene. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2010, vol. 46, no. 8, pp. 1167–1172. https://doi.org/10.1134/S1070428010080099

13. Ol'hovik V. K., Vasilevskii V. A., Pap A. A., Kalechits G. V., Matveenko Yu. V., Baran A. G., Halinouski N. A., Petushok V. G. Synthesis of new polyconjugated molecules with biphenyl, dibenzothiophene, carbazole and phenanthrene units. *Arkivoc*, 2008, no. IX, pp. 69–93. http://dx.doi.org/10.3998/ark.5550190.0009.908

14. Ol'hovik V. K., Kalechits G. V. Synthesis of polyconjugated aromatic and heterocyclic compounds based on 4,4'-biphenyldicarboxylic acid dimethyl ether, their properties and prospects. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya himichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2013, no. 4, pp. 75–87 (in Russian).

Информация об авторах

Галиновский Николай Александрович – науч. сотрудник, Институт химии новых материалов, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: halinouski@ichnm.basnet.by

Петушок Виталий Геннадьевич – канд. хим. наук, науч. сотрудник, Институт химии новых материалов, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vialqqqq@tut.by

Калечиц Галина Викторовна – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, Институт химии новых материалов, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kalechic@ichnm.basnet.by

Information about the authors

Nikalai A. Halinouski – Researcher, Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: halinouski@ichnm.basnet.by

Vitaliy G. Petushok – Ph. D. (Chemistry), Researcher, Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vialqqqq@tut.by

Galina V. Kalechytc – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher, Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kalechic@ichnm.basnet.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

БІЯАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

BIOORGANIC CHEMISTRY

УДК 577.175.62+577.175.64
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-450-454

Поступила в редакцию 20.03.2018
Received 20.03.2018

Т. В. Шкель, И. П. Грабовец, А. А. Гилеп, Т. С. Варакса, Н. В. Струшкевич, В. И. Долгопалец, Ю. Г. Чернов

Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

БЕЛОК-ЛИГАНДНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ CYP51 *CANDIDA GLABRATA* И CYP11B1 ЧЕЛОВЕКА С 7-ЗАМЕЩЕННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ 19-НОРТЕСТОСТЕРОНОВ

Аннотация. Изучено взаимодействие монооксигеназ человека и патогенных грибов с полученными ранее сложными эфирами изомерных 7-метил-19-нортестостеронов и ряда гетероароматических кислот – производных пиридина и пиразина. Показано взаимодействие с активным центром CYP11B1 производных стероидов андростанового ряда, содержащих метильную группу при С7 и остатки гетероароматических кислот при С17β.

Ключевые слова: цитохром Р450, монооксигеназы, 7-метил-19-нортестостерон, 6-хлорникотиновая, 6-метоксиникотиновая, 2-хлорникотиновая, никотиновая и пиразинкарбоновая кислоты, стероиды, андрогены

Для цитирования. Белок-лигандные взаимодействия CYP51 C*andida glabrata* и CYP11B1 человека с 7-замещенными производными 19-нортестостеронов / Шкель Т. В. [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 4. – С. 450–454. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-450-454

T. V. Shkel, I. P. Grabovec, A. A. Gilep, T. S. Varaksa, N. V. Strushkevich, V. I. Dolgopalets, Yu. G. Charnou

Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

PROTEIN-LIGAND INTERACTIONS OF CYP51 *CANDIDA GLABRATA* AND HUMAN CYP11B1 WITH 7-SUBSTITUTED 19-NORTESTOSTERONES

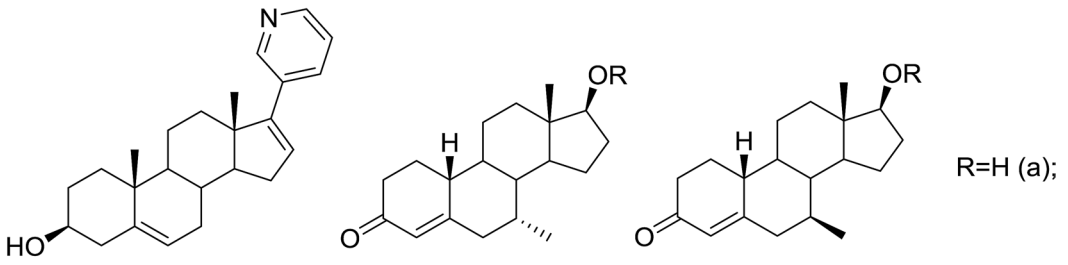
Abstract. The interaction of human monooxygenases and pathogenic fungi with previously obtained esters of isomeric 7-methyl-19-nor-testosterones and a number of heteroaromatic acids – derivatives of pyridine and pyrazine, was studied. Interaction with the active center of CYP11B1 derivatives of steroids of the androstane series containing methyl group at C7 and residues of heteroaromatic acids at C17β is shown.

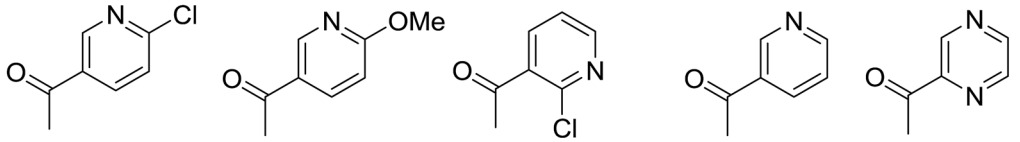
Keywords: cytochrome P450, monooxygenases, 7-methyl-19-nortestosterone, 6-chloronicotinic, 6-methoxynicotinic, 2-chloronicotinic, nicotinic and pyrazincarboxylic acids, steroids, androgens

For citation. Shkel T. V., Grabovec I. P., Gilep A. A., Varaksa T. S., Strushkevich N. V., Dolgopalets V. I., Charnou Yu. G. Protein-ligand interactions of CYP51 *Candida glabrata* and human CYP11B1 with 7-substituted 19-nortestosterones. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol. 54, no. 4, pp. 450–454 (In Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-450-454

На сегодняшний день существует лекарственный препарат «Абиратерон» [1], который представляет собой селективный ингибитор цитохрома Р450 с17 (CYP17) – фермента, проявляющего 17α-гидроксилазную и С17, 20-лиазную активность. Фермент CYP17 участвует в биосинтезе андрогенов и эстрогенов в яичках, надпочечниках и предстательной железе, включая раковые клетки. Абиратерон представляет собой стероид, содержащий пиридиновый цикл при С17. В связи с этим представляется актуальной оценка связывания структурно подобных стероидов с активным центром других клинически значимых цитохромов Р450 человека и патогенных микроорганизмов.

Ранее [2, 3] был получен и описан целый ряд сложных эфиров 7α-метил-19-нортестостерона **1a** и его 7β-изомера: 17β-(6-хлорникотиноилокси)-7α-метилэстр-4-ен-3-он **1b**, 17β-(6-хлорникотиноилокси)-7β-метилэстр-4-ен-3-он **2b**, 17β-(6-метоксиникотиноилокси)-7α-метилэстр-4-ен-3-он **1c**, 17β-(2-хлорникотиноилокси)-7α-метилэстр-4-ен-3-он **1d**, 17β-(2-хлорникотиноилокси)-7β-метилэстр-4-ен-3-он **2d**, 17β-никотиноилокси-7α-метилэстр-4-ен-3-он **1e** и 17β-пиразинкарбонилокси-7α-метил-эстр-4-ен-3-он **1f**.





Наш интерес к такого рода соединениям обусловлен высокой биологической активностью веществ, имеющих в своей структуре как андростановый скелет, так и остатки фармакофорных гетероароматических кислот. Настоящая работа посвящена изучению биологической активности синтезированных веществ.

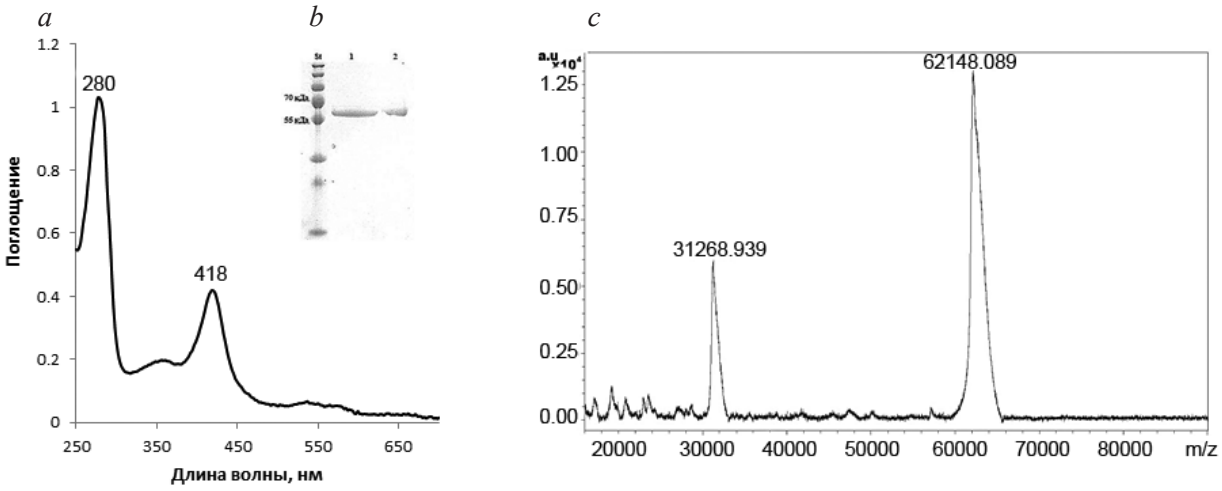


Рис. 1. Характеристика очищенного препарата рекомбинантного белка CYP51 патогенного гриба *C. glabrata: a* – спектр поглощения CYP51 патогенного гриба *C. glabrata*; *b* – электрофорез в 12 % ПААГ в денатурирующих условиях очищенного цитохрома CYP51 *C. glabrata*. St. – стандарт молекулярных масс, *1*, *2* – фракции CYP51 после очистки на ГАП; *c* – результаты масс-спектрометрического анализа CYP51 патогенного гриба *C. glabrata*

Fig. 1. Characterization of the purified preparation of recombinant protein CYP51 of pathogenic *C. glabrata* fungus *a* – the absorption spectrum of CYP51 pathogenic *C. glabrata* fungus; *b* – Electrophoresis in 12 % of PAAG under denaturing conditions of purified cytochrome CYP51 *C. glabrata*. St. – molecular weight standard, *1, 2* – fraction of CYP51 after purification by HAP; *c* – Results of mass spectrometry analysis of CYP51 pathogenic fungus *C. glabrata*

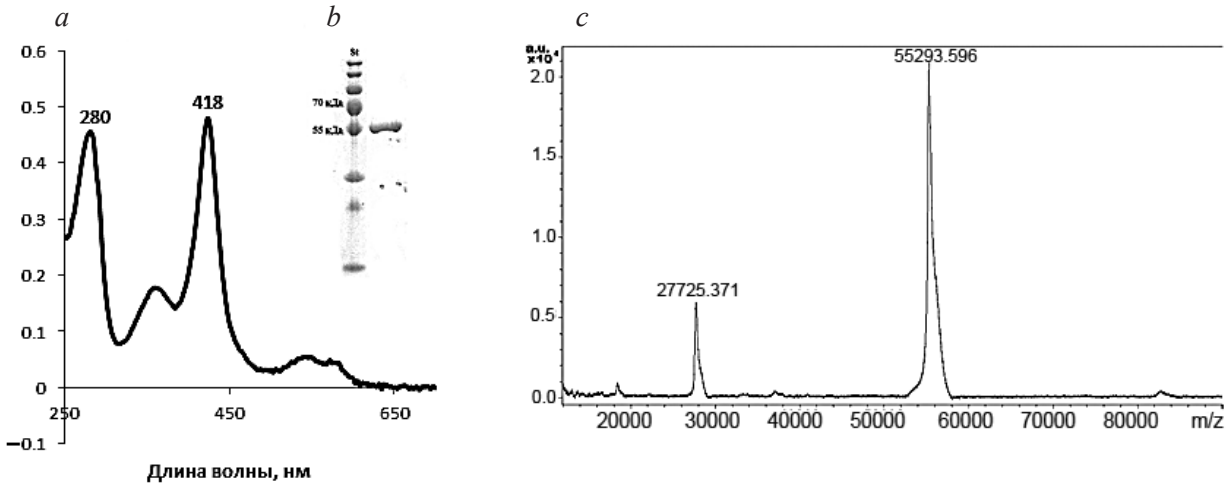


Рис. 2. Характеристика очищенного препарата рекомбинантного белка CYP11B1 человека: *a* – спектр поглощения CYP11B1 человека; *b* – электрофорез в 12 % ПААГ в денатурирующих условиях очищенного цитохрома CYP11B1 человека. St. – стандарт молекулярных масс, *1* – фракция CYP11B1 после диализа; *c* – результаты масс-спектрометрического анализа CYP11B1 человека

Fig. 2. Characterization of the purified recombinant human CYP11B1 protein preparation. *a* – Absorption spectrum of human CYP11B1; *b* – electrophoresis in 12 % of PAAG under the denaturing conditions of purified human cytochrome CYP11B1. St. – standard molecular weights, *1* – fraction CYP11B1 after dialysis; *c* – results of mass spectrometry analysis of human SYP11B1

В качестве объектов для изучения биологической активности были выбраны две монооксигеназы: CYP51 патогенного гриба *Candida glabrata* и CYP11B1 человека. Выбор объектов обусловлен необходимостью глубокого изучения данных ферментов для разработки противогрибковых препаратов и лечения заболеваний, связанных с гиперсинтезом глюкокортикоидов, а также высоким структурным подобием синтезированных соединений с субстратами данных ферментов. Кроме того, оценка связывания гомологичных соединений с ферментами позволит оценить топологию активного центра данных монооксигеназ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выделение и очистка CYP51 патогенного гриба *Candida glabrata*. Культивирование клеток *E. coli* DH5α, содержащих экспрессионный вектор, осуществлялось в орбитальном термостатируемом шейкере при 22 °С и 160 об/мин. Через 48 ч экспрессии клетки охлаждали на льду в течение 1 ч и после этого осаждали центрифугированием при 3000 об/мин в течение 20 мин. Осадок ресуспендировали в буфере А (50 мМ калий-фосфатном буфере, pH 7,4, содержащем 20 % глицерина, 0,3 М NaCl), содержащем 0,5 мМ ФМСФ (1 объем клеток на 4 объема буфера). К суспензии клеток после экспрессии добавляли 0,1 мМ ФМСФ и ионный детергент CHAPS до конечной концентрации 0,2 %. Затем клетки разрушали с использованием гомогенизатора Emulsiflex C5. CYP51 солюбилизировали из мембран добавлением ионного детергента CHAPS к суспензии бактериальных клеток до конечной концентрации 1 %. Детергент добавляли медленно, по каплям, при постоянном перемешивании на магнитной мешалке при 4 °С. Суспензию центрифугировали в течение 1 ч при 18500 об/мин для осаждения мембран. После центрифугирования к супернатанту добавляли 1,4 мМ β-меркаптоэтанола. Затем супернатант предварительно пропускали через колонку с DEAE-целлюлозой для избавления от примесей, которые не могут быть удалены при металл-аффинной хроматографии, и элюат наносили на колонку с Ni NTA-агарозой, уравновешенной в буфере А. Затем колонку промывали 15 объемами буфера А с добавлением 0,2 % CHAPS, 25 мМ имидазола, 1,4 мМ β-меркаптоэтанола (буфер Б). Белок элюировали с колонки буфером Б, содержащем 250 мМ имидазола. Окрашенные фракции собирали, разводили в 10 раз 5 мМ калий-фосфатным буфером (pH 7,4), содержащим 0,3 М NaCl, 20 % глицерин, 0,2 % CHAPS, 0,1 мМ дитиотреитола (буфер С), а затем наносили на колонку с гидроксиапатитом. Предварительно колон-

ку промывали 5 объемами буфера С. После нанесения разведенного элюата колонку промывали 15 объемами буфера С, содержащего 10 мМ калий-фосфатного буфера, pH 7,4. Белок элюировали с колонки повышением концентрации калий фосфата до 600 мМ. Собранные фракции препарата хранили при –75 °С. Фермент обладал характеристическим спектром цитохрома Р450 и практически не содержал белковых примесей.

Выделение и очистка CYP11B1 человека. Выделение и очистка CYP11B1 человека проводили в соответствии с методикой, описанной ранее [3]. Полученный фермент обладал характеристическим спектром цитохрома Р450 и практически не содержал белковых примесей.

Оценка взаимодействия стероидов с активным центром монооксигеназ. Проведен анализ взаимодействия CYP51 патогенного гриба *Candida glabrata* и CYP11B1 человека с новыми производными 7α- и 7β-метил-19-нортестостерона. К раствору исследуемых белков объемом 250 μl с конечной концентрацией цитохромов Р450 3 μМ добавляли 1 μl раствора тестируемого соединения с концентрацией 0,01 М (конечная концентрация соединения в растворе – 40 μМ), затем регистрировали спектр поглощения в диапазоне 350–450 нм. В качестве контроля в отдельные лунки плашки вносили раствор белка с добавлением 40 μМ субстрата (эбурикол для CYP51 и дезоксикортизол для CYP11B1). В ходе анализа выявлено связывание CYP11B1 с соединениями **1af**, **2b** и **2d** на микромолярном уровне. $Kd_{каж} \leq 10$ мкМ. Со всеми исследованными соединениями наблюдался спектральный ответ I типа. В отношении CYP51 патогенного гриба *Candida glabrata* взаимодействия с исследуемыми веществами не наблюдалось. Это может быть связано с тем, что исследованные стероиды не содержат метильной группы при С14 и содержат метильную группу при С7, что препятствует связыванию синтезированных соединений с активным центром данной монооксигеназы.

Выводы. В результате анализа взаимодействия 7-замещенных 19-нортестостеронов с активным центром монооксигеназ человека и патогенных грибов было показано, что с активным центром CYP11B1 человека связываются производные стероидов андростанового ряда, содержащих метильную группу при С7 и остатки гетероароматических кислот при С17β, а именно: 7α-метил-19-нортестостерон, 17β-(6-хлорникотиноилокси)-7α-метилэстр-4-ен-3-он, 17β-(6-хлорникотиноилокси)-7β-метилэстр-4-ен-3-он, 17β-(6-метоксиникотиноилокси)-7α-метилэстр-4-ен-3-он, 17β-(2-хлорникотиноилокси)-7α-метилэстр-4-ен-3-он, 17β-(2-хлорникотиноилокси)-7β-метилэстр-4-ен-3-он, 17β-никотиноилокси-7α-метилэстр-4-ен-3-он и 17β-пиразинкарбонилокси-7α-метилэстр-4-ен-3-он.

Список использованных источников

1. Redirecting abiraterone metabolism to fine-tune prostate cancer anti-androgen therapy / Z. Li [et al.] // Nature. – 2016. – Vol. 533. – P. 547–551. https://doi.org/10.1038/nature17954

2. Ковганко, Н. В. Синтез 6-хлор(метокси)никотинатов 7α-метил-19-нортестостерона / Н. В. Ковганко, Ю. Г. Чернов, Ж. Н. Кашкан // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2015. – № 4 – С. 50–54.

3. Ковганко, Н. В. Синтез 2-хлорникотинатов, никотината и пиразиноата 7-замещенных 19-нортестостеронов / Н. В. Ковганко, В. И. Долгопалец, Ю. Г. Чернов // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – № 1 – С. 90–96.

4. Structural insights into aldosterone synthase substrate specificity and targeted inhibition / N. V. Strushkevich [et al.] // Mol Endocrinol. – 2013 – Vol. 27, № 2. – P. 315–324. https://doi.org/10.1210/me.2012-1287

References

1. Li Z., Alyamani M., Li J., Rogacki K., Abazeed M., Upadhyay S. K., Balk S. P., Taplin M. E., Auchus R. J., Sharifi N. Redirecting abiraterone metabolism to fine-tune prostate cancer anti-androgen therapy. *Nature*, 2016, vol. 533, pp. 547–551. https://doi.org/10.1038/nature17954

2. Kauhanka M. N., Charnou Yu. G., Kashkan Zh. N. Synthesis of 7α-methyl-19-nortestosterone 6-chloro(methoxy) nicotinates. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical Series,* 2015, no. 4, pp. 50–54 (in Russian).

3. Kauhanka M. U., Dolgopalets V. I., Charnou Yu. G. Synthesis of 2-chloronicotinates, nicotinate and pirazinoate of 7-substituted 19-nortestosterones. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical Series,* 2018, no. 1, pp. 90–96 (in Russian).

4. Strushkevich N. V., Gilep A. A., Shen L., Arrowsmith C. H., Edwards A. M., Usanov S. A., Park H. W. Structural insights into aldosterone synthase substrate specificity and targeted inhibition. *Molecular Endocrinology*, 2013, vol. 27, no. 2, pp. 315–324 https://doi.org/10.1210/me.2012-1287

Информация об авторах

Шкель Татьяна Владимировна – науч. сотрудник, Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tvshkel@gmail.com

Грабовец Ирина Петровна – науч. сотрудник, Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: grabovec-irina@mail.ru

Гилеп Андрей Александрович – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: agilep@yahoo.com

Варакса Татьяна Сергеевна – мл. науч. сотрудник, Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: varaksa.tanya@gmail.com

Струшкевич Наталья Владимировна – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: natstrush@gmail.com

Долгопалец Владимир Ильич – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vid@iboch.by

Чернов Юрий Германович – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: chernov@iboch.by

Information about the authors

Tatsiana V. Shkel – Researcher, Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tvshkel@gmail.com

Irina P. Grabovec – Researcher, Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grabovec-irina@mail.ru

Andrei A. Gilep – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher, Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: agilep@yahoo.com

Tatsiana S. Varaksa – Junior Researcher, Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: varaksa.tanya@gmail.com

Natallia V. Strushkevich – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher, Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: natstrush@gmail.com

Vladimir I. Dolgopalets – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher, Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vid@iboch.by

Yuri G. Charnou – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher, Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chernov@iboch.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ГЕАХІМІЯ

GEOCHEMISTRY

УДК 556.314.550.361(476)
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-455-466

Поступила в редакцию 10.04.2018
Received 10.04.2018

Л. Н. Рябова, И. А. Залыгина

Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

КРИТЕРИЙ ОЦЕНКИ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ (НА ПРИМЕРЕ БРЕСТСКОЙ ОБЛАСТИ)

Аннотация. Необходимость проведения геохимических исследований донных отложений обусловлена тем, что они позволяют оперативно оценивать состояние окружающей среды в пределах водосбора водотоков, так как состав донных отложений наследует геохимические черты компонентов окружающего ландшафта. В работе впервые представлены новые данные по содержанию в донных отложениях микроэлементов, сульфатов, хлоридов, нитратов, нефтепродуктов, СПАВ и фенолов, полученные при комплексных геохимических исследованиях в Брестской области. Установлены уровни концентраций определяемых ингредиентов для отложений основных типов водоемов. Отмечено максимальное накопление соединений азота, хлоридов, фосфатов и микроэлементов (никеля, кобальта, ванадия, хрома, меди, цинка и марганца) в отложениях рек, сульфаты и свинец концентрируются в большей степени в донных отложениях мелиоративных каналов. Построена карта загрязнения донных отложений территории Брестской области масштаба 1:200000. Установлено, что геохимическое состояние донных отложений в водоемах Брестской области находится в основном в удовлетворительном состоянии, степень загрязненности тяжелыми металлами оценивается как допустимая и только 3,0 % попадает в категорию опасного уровня загрязнения.

Ключевые слова: донные отложения**,** химические вещества**,** коэффициент загрязнения, концентрация, карта загрязнения

Для цитирования. Рябова, Л. Н. Критерий оценки экологического состояния донных отложений (на примере Брестской области) / Л. Н. Рябова, И. А. Залыгина // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 4. – С. 455–466. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-455-466

L. N. Ryabova, I. A. Zalygina

Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

CRITERION FOR THE ASSESSMENT OF THE ECOLOGICAL CONDITION OF BOTTOM SEDIMENTS (ON THE EXAMPLE OF THE BREST REGION)

Abstract. Geochemical parameters of bottom sediments allow quick estimating the state of the environment within the catchment of watercourses, as the composition of bottom sediments inherits the geochemical features of the components of the surrounding landscape. New data on the content of trace elements, sulfates, chlorides, nitrates, petroleum products, synthetic surfactants and phenols in the bottom sediments, obtained during complex geochemical studies in the Brest region, are presented. The concentration levels of the determined ingredients for sediments of the main types of reservoirs were determined. The maximum accumulation of nitrogen compounds, chlorides, phosphates and trace elements (nickel, cobalt, vanadium, chromium, copper, zinc and manganese) was marked in the sediments of rivers, while sulfates and lead are concentrated to a greater extent in the bottom sediments of the drainage channels. The map of pollution of bottom deposits of the territory of the Brest region of scale 1:200000 was constructed. It was found that the geochemical state of bottom sediments in the reservoirs of the Brest region is mainly in satisfactory condition, the degree of pollution by heavy metals was estimated as permissible with only 3.0 % belonging to the category of dangerous pollution level.

Keywords: ground sedimentations, chemicals, contamination coefficient, concentration, contamination map

© Рябова Л. Н., Залыгина И. А., 2018

For citation. Ryabova L. N., Zalygina I. A. Criterion for the assessment of the ecological condition of bottom sediments (on the example of the Brest region) *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol. 54, no. 4, pp. 455–466 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-455-466

Введение. Научные исследования осадков крупных водоемов были начаты во второй половине XVIII века. С утверждением новой отрасли знаний в науках о Земле – почвоведения, исследователи начали проявлять особый интерес к донным отложениям как к природным объектам, обладающим рядом признаков, идентичных почвам. В настоящее время, опираясь на учение о геохимии ландшафтов Б. Б. Полынова [1], выделяют субаквальные ландшафты с наличием субаквальных (подводных) почв. К ним применяются методология и методики исследований, разработанные в почвоведении [2].

Состав донных отложений рек и ручьев наследует состав почв берегов, так как формируется в результате смешивания рыхлых образований, слагающих верхнюю кромку земной поверхности, снесенными поверхностными водами в русла водотоков. Поэтому данные о составе аллювия позволяют оперативно оценить состав и экологию почвенного покрова в пределах бассейнов водосбора водотоков [3]. Одним из способов решения этой задачи является установление величин соотношения между содержаниями химических элементов в почве и речным аллювием. Такой подход был реализован американскими геохимиками для оценки состава почв на площади 35 тыс. км^2 в северной части штата Висконсин (США) [4].

Процесс формирования донных отложений включает в себя разрушение минеральных агрегатов и вынос частиц водным потоком. Истирание минеральных частиц различного состава протекает с различной интенсивностью, что приводит к изменению исходных содержаний элементов в привнесенном материале. Минеральные частицы, устойчивые к механическому истиранию (касситерит, циркон и др.), обогащают потоки рассеяния слагающих их элементов. И наоборот, элементы, входящие в состав малоплотных и легко разрушаемых минеральных агрегатов, будут выноситься из донных осадков. Современный активный слой донных отложений, занимающий пограничное положение между лито- и гидросферой, представляет собой мощный комплексный механический и физико-химический барьер, на котором происходит концентрация многих химических элементов, в том числе техногенного происхождения [5].

На территории Беларуси геохимия донных отложений водоемов в настоящее время изучена пока недостаточно. Донные отложения рассматриваются в одних работах как продукт литогенеза [6, 7], в других – техногенеза [8], при этом геохимическая связь почвенных образований и донных отложений не рассматривается. Проведенные нами в последние годы комплексные геохимические исследования в Брестской области ландшафтов (почвы, породы зоны аэрации, донные отложения, поверхностные и грунтовые воды) позволили сопоставлять геохимические показатели по этим природным объектам и установить местные кларки концентрации химических элементов в этих природных объектах [9, 10].

Цель настоящей работы – на основании полученных новых данных по геохимии донных отложений на территории Брестской области установить в них уровни концентраций микроэлементов, водорастворимых соединений (сульфаты, хлориды, фосфаты, соединения азота), органических соединений (нефтепродукты, фенолы, СПАВ). Построить эколого-геохимическую карту загрязнения донных отложений химическими веществами в масштабе 1:200 000.

Объекты и методы исследований. В рамках проведения комплексных геохимических исследований на территории Брестской области 2013–2015 гг. были изучены донные отложения рек, озер, водохранилищ, мелиоративных каналов. Отбор проб (231) для лабораторных исследований осуществлялся сотрудниками Института природопользования НАН Беларуси в процессе экспедиционных работ. Химические анализы выполнялись в Центральной лаборатории ГП «НПЦ по геологии», имеющей аккредитацию на проведение таких работ. Определение обменной кислотности в донных отложениях проводили в вытяжке 1N KCl методом потенциометрии (ГОСТ 26423-85). Изучение содержания водорастворимых веществ в донных отложениях выполняли с помощью водных вытяжек. Сульфаты определяли гравиметрическим методом (ГОСТ 26426-85), хлориды – с использованием титриметрии

(ГОСТ 26425-85); азотистые соединения – фотоколометрическим методом (ГОСТ 18826-73, ГОСТ 4192-82, ГОСТ 4192-82). Определение нефтепродуктов в образцах донных отложений производили флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02» (М 03-03-2007).

Анализ микроэлементного состава донных отложений выполняли с использованием эмиссионного спектрального метода. Определялись концентрации более 30 элементов (никеля, кобальта, марганца, титана, хрома, свинца, циркония, меди, цинка, бериллия, ниобия, скандия, молибдена, галлия, иттрия, иттербия, таллия, гафния, висмута, сурьмы, селена, олова, бора, лития и др.). По ряду элементов (W, In, Ge, Sb, U, Th, As, Sb, Cd, Hg) концентрации оказались ниже чувствительности метода исследования.

Геохимические данные обрабатывали методами математической статистики. Анализировали результаты статистической обработки для всей выборки в целом, а также по отдельным выборкам геохимических данных, сформированных по отложениям основных типов водных объектов и отложениям различного гранулометрического состава. Оценку экологического состояния донных осадков осуществляли с использованием статистической обработки всей полученной информации.

Построение геохимических карт, отражающих геоэкологическое состояние донных отложений, осуществляли с использованием программного обеспечения «Map Info 8.5» на электронной (цифровой) топографической основе Брестской области масштаба 1:200000 с использованием геохимических данных по 231 пробе донных отложений.

Результаты исследований и их обсуждение. Полученная геохимическая информация свидетельствует о широком разбросе данных по всем определяемым ингредиентам в донных отложениях (табл. 1). Выявлена высокая вариабельность результатов определений концентраций водорастворимых соединений (коэффициенты вариации по среднему квадратическому отклонению составляют более 100 %). Наиболее высокими коэффициентами вариации характеризуются соединения: $Cl^- > SO_4^{2-} > NO_2^- > PO_4^{3-} > NO_3^-$.

Соединения азота. Донные отложения характеризуются преобладанием в солевом составе в 50 % проб аммонийной формы азота над нитратной. Содержания нитратов выше ПДК не выявлено. Наиболее часто встречаемые концентрации NH_4^+ определены в интервале 3,5–7,0 мг/кг, NO_3^- 2,0–6,6 мг/кг. Нитритный азот в донных отложениях присутствует в небольших количествах, максимальное количество проб имеет содержание от 0,1–2,0 мг/кг.

Таблица 1. **Статистические показатели определяемых ингредиентов в донных отложениях Брестской области**

Table 1. **Statistical indicators of the identified ingredients in the sediments of the Brest region**

Наименование ингредиента	Среднее, мг/кг (n = 231)	Ошибка среднего, (±) мг/кг	Минимум, мг/кг	Максимум, мг/кг	Медиана, мг/кг	Стандартное отклонение, мг/кг	Коэффициент вариации, %
pH	7,01	0,04	3,36	8,28	7,06	0,62	9
NH_4^+	9,04	0,76	1,0	131,3	6,30	11,58	128
NO_3^-	8,45	0,60	0	70,2	5,80	9,06	107
NO_2^-	0,73	0,08	0,05	7,50	0,30	1,15	159
SO_4^{2-}	621,50	77,22	1,5	9382,2	127,60	1173,64	189
Cl^-	60,89	14,30	4,9	3078,8	30,50	217,379	357
PO_4^{3-}	1,01	0,08	0,05	8,40	0,67	1,25	115

Самые высокие суммарные концентрации соединений азота (нитратный, аммонийный, нитритный) зафиксированы в донных отложениях Малоритского района, Прилукский канал – 134 мг/кг; менее значительные в Каменецком районе, р. Правая Лесная – 93; в Брестском, р. Копаювка – 82; в Пружанском, водохранилище на р. Поплава – 75 и в мелиоративном канале – 70 мг/кг.

Сульфаты. Содержания сульфатов в донных отложениях характеризуются широким разбросом концентраций – от менее 2 до 9 382,2 мг/кг. Высокие концентрации SO_4^{2-} приурочены к территориям мелиорированных торфяников, наименьшие – к зонам песчаных отложений. Характерной чертой донных отложений Брестской области является значительное превышение концентраций подвижных сульфатов над их содержаниями в почвах и торфяниках. Это объясняется, по мнению А. Л. Жуховицкой [11], повышенной продуктивностью сульфатредукции в тех водоемах, где в придонных слоях создается режим кислородной недостаточности. В целом концентрация сульфатов в донных отложениях зависит не только от абсолютного содержания в них органического вещества, но и в большей мере от интенсивности тех процессов, которые протекают на контакте осадка и водной массы.

Хлориды. Содержание хлоридов в донных отложениях характеризуются максимальной вариабельностью, коэффициент вариации составляет 357 %. Концентрации этих соединений изменяются в пределах 4,9–3078,8 мг/кг (табл. 2). Наиболее встречаемые концентрации 25–65 мг/кг.

Таблица 2. **Средние концентрации водорастворимых соединений в донных отложениях основных типов водоемов на территории Брестской области, мг/кг**

Table 2. **Average concentrations of water-soluble compounds in the bottom sediments of the main types of water bodies in the territory of the Brest region, mg/kg**

Тип водоема	NH_4^+	NO_3^-	NO_2^-	SO_4^{2-}	Cl^-	PO_4^{3-}
Река (*n* = 127)	8,6 0,5–75,0	9,4 0,1–70,2	0,9 0,1–7,5	623,2 1,0–6143,7	77,9 10,2–3078,8	1,4 0,1–8,4
Канал (*n* = 61)	11,3 0,7–131,3 0,7–	7,1 0–48,1	0,5 0,03–5,3	1220,3 1,0–9382,2	48,7 4,9–305,4	0,8 0,05–7,1
Озеро (*n* = 21)	8,9 1,0–30,0	4,8 1,0–26,8	0,6 0,1–3,0	214,5 2,0–1462,9	35,9 10,0–165,6	1,0 0,1–3,6
Пруд (*n* = 11)	5,7 1,0–8,8	9,6 1,5–23,9	0,8 0,07–1,8	180,3 1,0–703,7	30,9 14,7–50,9	0,9 0,2–2,4
Водохранилище (*n* = 11)	4,6 0,7–10,0	7,6 3,5–20,4	0,2 0,07–0,3	71,0 2,1–275,7	23,0 10,2–35,1	1,3 0,05–2,9

Примечание. В числителе – средние содержания, в знаменателе – пределы концентраций.

Фосфаты. Концентрация фосфатов варьирует от 0,05 до 8,40 мг/кг. Наиболее часто встречаемые концентрации в донных отложениях в пределах 0,55–0,8 мг/кг, что значительно ниже чем в почвах.

Самые низкие содержания PO_4^{3-} в донных отложениях чаще всего приурочены к зонам формирования торфяников – менее 0,1 мг/кг, самые высокие – к территориям с песчаными, реже супесчаными почвами. Это свидетельствует о внесении чрезмерно высоких доз фосфорных минеральных удобрений на поля и, как следствие, интенсивных процессах зафосфачивания агротехногенных ландшафтов.

Наибольшие содержания фосфатов отмечены в донных отложениях в Столинском районе, р. Моства – 8,4 мг/кг; в Дрогичинском, канал Воловельский – 7,1; в Березовском районе, р. Ясельда – 6,3 мг/кг.

Данные по выборке средних содержаний ингредиентов в донных отложениях основных типов водоемов свидетельствуют, что в среднем кислотно-щелочные условия (pH) варьируют в пределах 6,8 (каналы) – 7,3 (пруды). По средним концентрациям водорастворимых соединений в донных отложениях (табл. 2) видно, что максимальное накопление в них соединений (азота, хлоридов и фосфатов) характерно для рек, сульфаты концентрируются в большей степени в отложениях мелиоративных каналов.

Микроэлементный состав донных отложений (табл. 3) отличается достаточно стабильными показателями их концентрации, коэффициенты вариации менее 100 %, за исключением кобальта. Высокими показателями вариабельности характеризуются редкие и рассеянные элементы, встречаемость которых менее 50 %. Медианные концентрации микроэлементов в большинстве случаев выше средних значений, что связано с ограниченным количеством проб, содержания микроэлементов в которых находятся в поле высоких значений.

Таблица 3. **Статистические показатели распределения микроэлементов в донных отложениях Брестской области, мг/кг**

Table 3. **Statistical indicators of trace element distribution in bottom sediments of the Brest region, mg/kg**

Наименование ингредиента	Среднее (n = 231)	Ошибка среднего, (±)	Минимум	Максимум	Медиана	Стандартное отклонение	Коэффициент вариации, %
Ni	9,55	0,57	0,50	30,0	10,00	6,73	70
Co	5,91	0,64	н/опр.	50,00	5,00	7,50	127
V	10,24	0,76	0,50	50,0	8,50	8,93	87
Mn	299,64	15,03	30,0	1000,0	300,00	176,51	59
Ti	876,67	48,7	30,00	2000,0	1000,0	572,13	65
Cr	25,60	1,65	н/опр.	100,0	20,00	19,38	76
Pb	9,55	0,46	0,50	50,0	10,00	5,40	56
Mo	0,53	0,02	0,50	3,0	0,50	0,22	42
Zr	137,00	7,72	0,50	300,0	150,00	90,65	66
Nb	4,78	0,22	н/опр.	10,0	5,00	2,54	53
Cu	7,36	0,39	1,00	30,0	7,00	4,59	62
Zn	23,19	1,14	н/опр.	70,0	15,00	13,36	58
Ge	0,0036	0,0036	н/опр.	0,50	0	0,04	175
La	3,01	0,75	н/опр.	50,0	0	8,85	294
Ba	207,62	13,56	н/опр.	3000,0	0	438,59	211
P	614,49	71,18	н/опр.	5000,0	500,00	600,19	98
Li	3,62	0,58	н/опр.	30,0	0,50	4,55	126
Sr	33,95	2,78	0,50	200,0	0,50	43,85	129
B	7,33	0,41	1,50	20,0	7,00	3,56	49

Примечание. н/опр. – концентрация ниже чувствительности метода исследований.

Полученные данные по содержанию нормируемых элементов (Ni, Co, V, Mn, Cr, Pb, Zn, Cu) в донных отложениях Брестской области показали, что приоритетными загрязнителями являются кобальт, концентрации которого превышают гигиенические нормы для почв [12, 13] в 3,6 %, никеля – 2,9 %, цинка –2,2 % от общего количества образцов.

Средние содержания и разброс концентраций микроэлементов в донных отложениях основных типов водоемов приведены в табл. 4. В соответствии с величиной коэффициентов суммарного накопления микроэлементов (R_7 – Ni, Co, V, Cr, Pb, Cu, Zn) для донных отложений составлен ряд водных объектов в порядке убывания величины этого коэффициента (мг/кг): реки (132,1) – каналы (102,9) – пруды (98,6) – водохранилища (89) – озера (77,6).

Таблица 4. **Средние концентрации микроэлементов в донных отложениях основных типов водоемов Брестской области, мг/кг**

Table 4. **Average concentrations of trace elements in bottom sediments of the main types of water bodies in the Brest region, mg/kg**

Тип водного объекта	Ni	Co	V	Mn	Cr	Pb	Cu	Zn
Река (n = 127	13,8 0,7–70	8,6 0–50	22,1 1–70	377,6 100–5000	30,3 0,7–200	13,7 1–50	11,3 2–30	32,3 0–200
Канал (n = 61)	11,2 1–20	6,9 0,5–50	13,0 2–50	291,4 100–1000	27,3 7–70	12,1 0,7–50	9,9 2–20	23,5 0–50

Продолжение табл. 4

Тип водного объекта	Ni	Co	V	Mn	Cr	Pb	Cu	Zn
Озеро (n = 21	8,2 0,7–70	3,7 0–30	12,6 0,7–50	225,0 30–500	20,1 0–100	8,7 0,7–30	6,7 1–20	17,6 0–30
Пруд (n = 11)	9,3 1–20	6,2 0,5–20	13,4 1–30	175,0 100–300	29,4 10–70	14,0 2–30	9,4 3–15	16,9 0–30
Водохранилище (n = 11)	7,2 1–15	1,4 0,7–5	9,0 3–30	190,9 100–300	18,4 7–50	14,3 7–30	9,8 3–15	29,5±2,3 22–50

Примечание. В числителе – средние содержания, в знаменателе – пределы концентраций.

Максимальные средние концентрации никеля, кобальта, ванадия, хрома, меди, цинка и марганца установлены в донных отложениях рек. Марганец и медь отличаются существенным количеством сорбционно-карбонатных (легкоподвижных) и органоминеральных (умеренно подвижных) соединений, что может быть следствием формирования карбонатов и свежих оксидных пленок в результате окисления 2-х и 3-х валентного марганца под защитой органических комплексов. Никель и хром отличаются достаточно тесной корреляцией с карбонатами и легкорастворимыми органическими хелатами, а геохимическое поведение Co в речной среде очень схоже с поведением марганца [14]. Максимальное содержание свинца характерно для донных отложений прудов.

В целом можно отметить, что накопление микроэлементов в донных отложениях во многом определяется их гранулометрическим составом, количеством органического вещества и его составом.

Органические соединения в донных отложениях. Концентрации нефтепродуктов, СПАВ и фенолов в донных отложениях изменяются в широких пределах (табл. 5). Превышение ПДК нефтепродуктов выявлено в 12,3 % от общего количества проб.

Таблица 5. **Содержание нефтепродуктов, СПАВ и фенолов в донных отложениях водоемов Брестской области, мг/кг**

Table 5. **Content of petroleum products, synthetic surfactants and phenols in bottom sediments of water bodies of the Brest region, mg/kg**

Ингредиент	Среднее (n = 231)	Ошибка среднего (±)	Минимум	Максимум	Медиана	Встречаемость, %
Нефтепродукты	45,92	11,52	0,19	1268,78	4,97	70,3
СПАВ	0,008	0,0008	<0,025	0,126	0,01	56,5
Фенолы	0,0003	0,00004	<0,0001	0,0030	0,0002	10,9

Присутствие СПАВ в донных отложениях определено в 56,5 % от общего количества проб. Наиболее часто встречается концентрация менее 0,025 мг/л. Самая высокая концентрация СПАВ определена в донных отложениях р. Стырь в Пинском районе – 0,346 мг/л. Содержание фенолов в донных отложениях зафиксировано в 10,9 % проб, их содержание не превышает 0,003 мг/кг.

Различия в содержании химических веществ в донных отложениях водоемов обусловлены как антропогенными, так и естественными причинами – различиями в гранулометрическом составе и содержании органического вещества. Полученные данные были сгруппированы в соответствии с гранулометрическим составом осадков: пески, суглинки и глины, ил. Установлено, что концентрации водорастворимых соединений варьируют в широких пределах, высоких коэффициентов корреляции их концентраций от состава донных отложений не выявлено, что можно объяснить интенсивностью процессов вымывания легкоподвижных водорастворимых соединений потоками воды. Исключение составляет содержание фосфатов, максимальная средняя концентрация которых отмечена в песчаных отложениях. Для них характерны и наименьшие значения

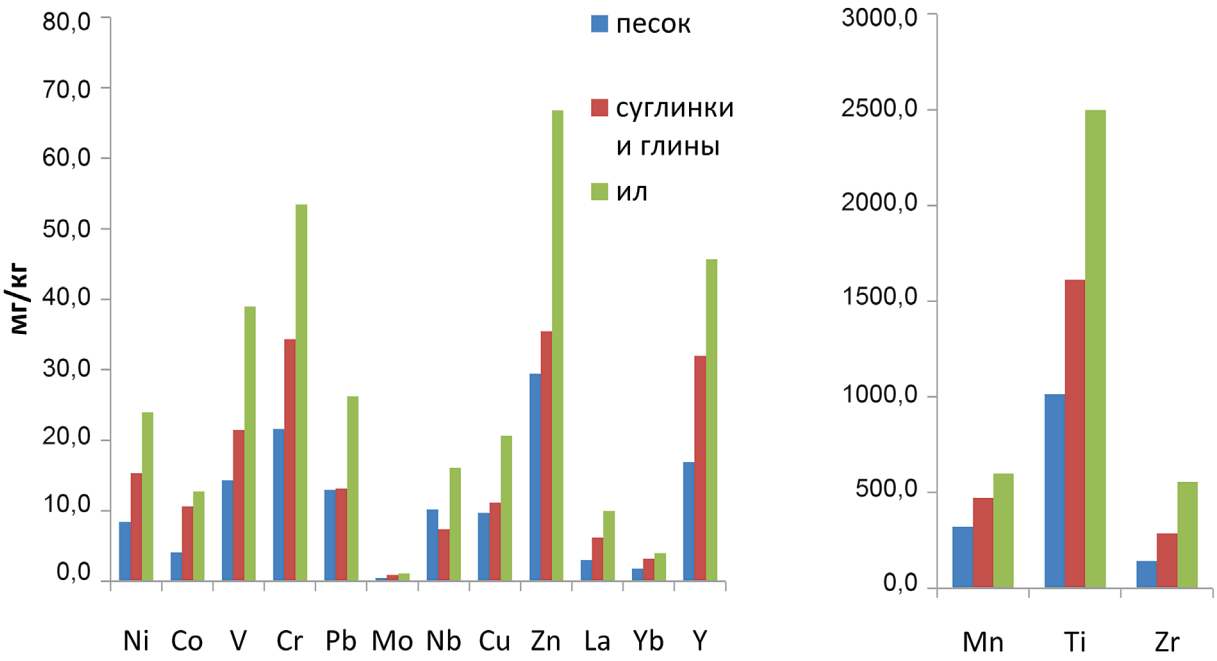


Рис. 1. Содержание микроэлементов в донных отложениях различного гранулометрического состава

Fig. 1. The content of trace elements in bottom sediments of different granulometric size composition1

коэффициента вариации фосфатов – 98 %. Это связано с зафосфачиванием легких почв при проведении агромелиоративных мероприятий и частичным выносом из них фосфатов с поверхностными водами.

Содержание микроэлементов в донных отложениях четко коррелируется с их гранулометрическим составом. Максимальные концентрации микроэлементов отмечены в илистых отложениях, минимальные – в песчаных (рис. 1). Коэффициенты вариации содержаний микроэлементов в песчаных и суглинистых отложениях имеют небольшие отличия, а илистые отложения характеризуются коэффициентами вариаций элементов в разы меньшими.

На основании проведенного анализа и обобщения полученных данных было выполнено построение геохимических карт масштаба 1:200000: загрязнения донных отложений водорастворимыми соединениями (нитраты, нитриты, аммоний, сульфаты, хлориды) и с учетом комплексного показателя антропогенного загрязнения (суммарный показатель загрязнения донных отложений тяжелыми металлами Z_c) [15].

На рис. 2 представлен генерализованный фрагмент карты загрязнения химическими веществами донных отложений в точках опробования, содержащий информацию о суммарном загрязнении донных отложений тяжелыми металлами по коэффициенту загрязнения (Z_c), превышении ПДК/ОДК тяжелых металлов, нефтепродуктов, сульфатов и хлоридов, а также присутствие в донных отложениях фенолов.

При расчете суммарного показателя загрязнения для каждого образца донных отложений подбирались фоновые концентрации в соответствии с геохимическими особенностями литологического состава отложений и почвенного покрова территории в точке опробования.

Полученные результаты химических анализов показали, что значения суммарного показателя загрязнения донных отложений Брестской области по восьми нормируемым элементам (Ni, Co, Mn, Cr, Pb, Cu, Zn, V) варьируют в пределах от менее единицы до 24,6. Согласно оценочной шкале опасности загрязнения, по суммарному показателю практически все исследуемые отложения относятся к категории допустимого загрязнения тяжелыми металлами ($Z_c < 16$) и только 3,0 % попадает в категорию опасного уровня загрязнения ($Z_c > 16$) (табл. 6).

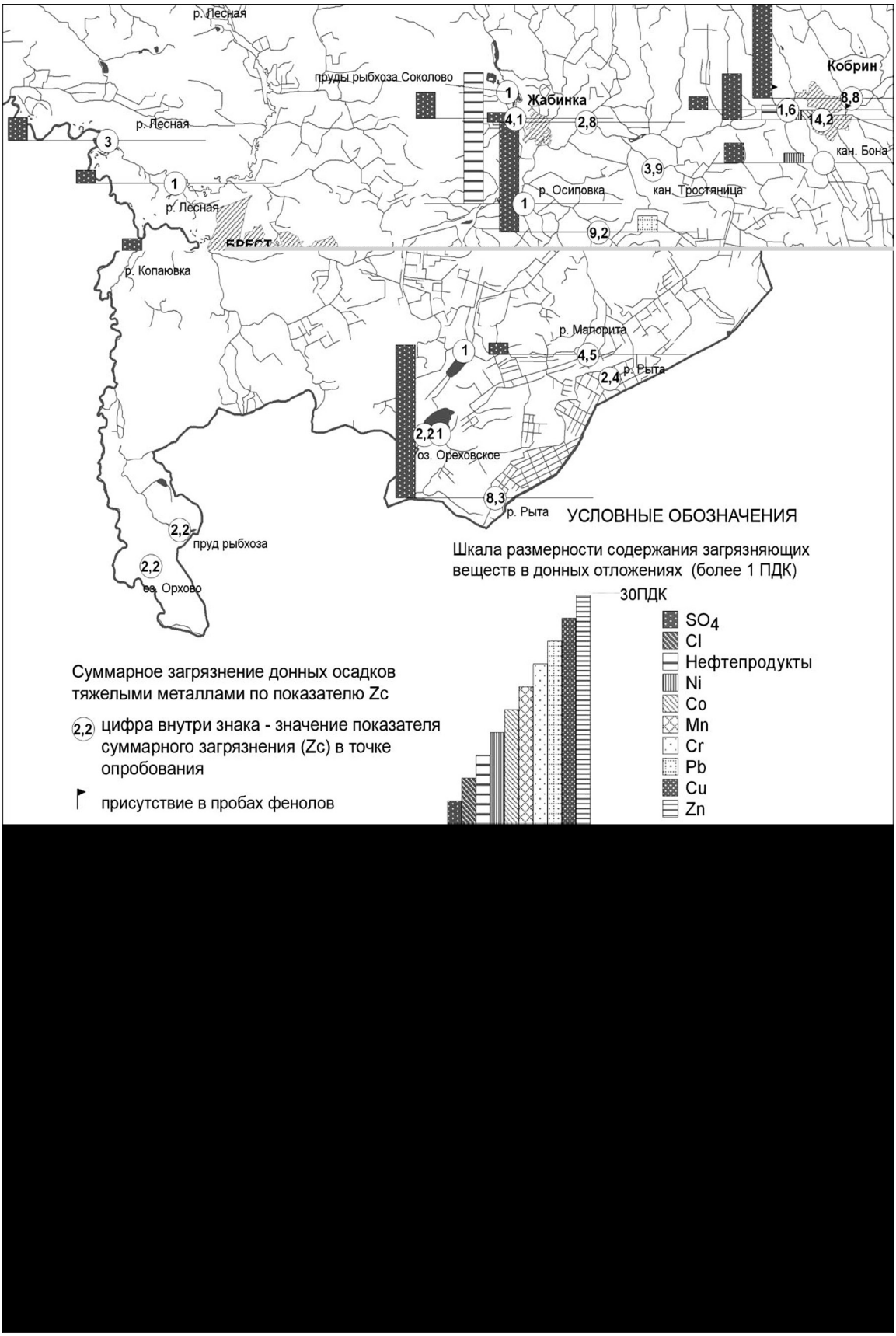


Рис. 2. Фрагмент карты загрязнения химическими веществами донных отложений на территории Брестской области (уменьшено, масштаб оригинала 1:200000)

Fig. 2. Fragment of a pollution map of Brest region bottom sediments with chemicals (reduced, original scale 1:200000)

Таблица 6. **Уровень загрязнения донных отложений Брестской области тяжелыми металлами**
Table 6. **The level of contamination of Brest region bottom sediments with heavy metals**

Уровень загрязнения донных отложений тяжелыми металлами	Количество проб	Процент от общего количества
Фактически незагрязненные донные отложения	120	51,9
Слабо загрязненные	68	29,5
Средний уровень загрязнения	27	11,7
Умеренно опасный уровень загрязнения	9	3,9
Опасный уровень загрязнения	7	3,0

На геохимический состав донных отложений, степень их загрязнения оказывают влияние как агротехногенез, так и промышленные производства. В первом случае загрязнение донных отложений проявляется в повышенных концентрациях прежде всего нитратов, хлоридов, сульфатов и реже микроэлементов. Большое влияние на формирование геохимии донных отложений оказывают урбанизация и промышленность, за счет поверхностного стока с территории городов. Отобранные образцы в пределах городской черты, выше и ниже по течению реки, позволяют выявить тенденцию в накоплении специфически городских ассоциаций элементов в донных отложениях. Абсолютные содержания химических веществ в этих отложениях приведены в табл. 7 и 8.

Таблица 7. **Содержание химических веществ в донных отложениях рек (выше и ниже по течению от городов) в Брестской области, мг/кг**

Table 7. **Content of chemicals in the bottom sediments of the rivers (upstream and downstream from cities) in the Brest region, mg/kg**

Место отбора проб	pH	NH_4^+	NO_3^-	NO_2^-	SO_4^{2-}	Cl^-	PO_4^{3-}	Нефтепродукты	Фенолы	СПАВ
Брестский р-н, д. Ямно, р. Мухавец, в 0,5 км выше г. Бреста	7,2	6,30	6,20	1,80	24,70	30,50	0,37	2,32	0,002	0,025
Брестский р-н, г. Брест, р. Мухавец при слиянии с р. Западный Буг, Брестская крепость	7,5	15,00	6,60	1,00	650,20	61,10	0,28	120,64	0,005	0,025
Пинский р-н, г. Пинск, р. Пина до слияния с р. Припятью	7,8	3,50	5,00	0,07	45,27	59,65	0,40	2,55	0,003	0,025
Пинский р-н, г. Пинск, р. Пина, в 0,5 км ниже г. Пинска	7,3	10,50	6,50	0,07	283,94	44,74	0,10	120,58	0,01	0,025
Ляховичский р-н, д. Станчаки, р. Ведьма, в 0,3 км выше г. Ляховичи	7,64	6,30	35,50	5,30	53,50	73,54	2,70	96,48	0,00	0,025
Ляховичский р-н, г. Ляховичи, р. Ведьма, в 0,7 км ниже г. Ляховичи	7,04	5,00	1,00	0,80	637,83	166,69	2,40	249,32	0,00	0,045

Сравнительный анализ отношений концентраций определяемых ингредиентов, отобранных ниже городов по течению рек, по сравнению к концентрациям в донных отложениях, отобранных выше по течению рек, свидетельствует, что в донных отложениях рек во всех рассмотренных случаях отмечается отчетливая тенденция превышения содержаний в отложениях, отобранных ниже городов, свинца в 1,4–4,0 раза, цинка – 1,4–3,3, аммонийного азота – 1,8–3,0, сульфатов – до 142, нефтепродуктов – 2,6–52,0, фенолов – до 4 раз.

Таблица 8. **Содержание микроэлементов в донных отложениях рек (выше и ниже по течению от городов) в Брестской области, мг/кг**

Table 8. **Content of trace elements in the bottom sediments of rivers (upstream and downstream from cities) in the Brest region, mg/kg**

Место отбора проб	Ni	Co	V	Mn	Ti	Cr	Pb	Li	Zr	Nb	Cu	Zn	Yb	Y	Ga	B
Брестский р-н, д. Ямно, р. Мухавец, в 0,5 км выше г. Бреста	10	7,5	5	100	1000	30	7	10	10	7	10	22	0,75	7	5	3
Брестский р-н, г. Брест, р. Мухавец при слиянии с р. Западный Буг, Брестская крепость	10	7,5	10	200	500	20	10	10	30	3	7	30	0,75	7	5	5
Пинский р-н, г. Пинск, р. Пина до слияния с р. Припятью	15	10	50	500	3000	30	10	10	1000	10	10	30	0,75	10	7	30
Пинский р-н, г. Пинск, р. Пина, в 0,5 км ниже г. Пинска	20	15	50	700	3000	50	20	10	1500	10	20	100	1	20	7	30
Ляховичский р-н, д. Станчаки, р. Ведьма, в 0,3 км выше г. Ляховичи	15	10	70	700	2000	50	15	7	1500	10	15	30	2	30	7	30
Ляховичский р-н, г. Ляховичи, р. Ведьма, в 0,7 км ниже г. Ляховичи	20	3	50	1500	2000	50	50	10	700	10	15	100	1	20	7	40

Приведенные материалы показали, что геохимическое состояние донных отложений (по содержанию в них тяжелых металлов) находится в удовлетворительном состоянии, степень загрязненности тяжелыми металлами оценивается в большинстве случаев как допустимая. При этом отмечается высокая корреляционная связь химического состава донных отложений и почвенного покрова. В местах с высоким уровнем загрязнения почв выявлены и значительные коэффициенты загрязнения донных отложений, ассоциативный ряд накапливающихся элементов в большинстве случаев аналогичный.

Заключение. Таким образом, установлено, что донные отложения, являясь продуктом как аллювиального литогенеза, так и сноса химических элементов в растворенном и взвешенном состояниях с прилегающих территорий, выступают как геохимический барьер, на котором концентрируются ассоциации тех же элементов, что и в почвенном покрове. При этом концентрации микроэлементов в донных отложениях в большинстве случаев ниже, чем в почвенном покрове (за счет их вымывания водными потоками). Согласно оценочной шкале опасности загрязнения, по суммарному показателю практически все исследуемые отложения относятся к категории допустимого загрязнения тяжелыми металлами ($Z_c < 16$) и только 3,0 % попадают в категорию опасного уровня загрязнения ($Z_c > 16$).

Самые низкие содержания соединений фосфора в донных отложениях водоемов чаще всего приурочены к зоне формирования торфяников, наиболее высокие – к территориям с песчаными, реже супесчаными почвами. Все это свидетельствует о внесении чрезмерно высоких доз фосфорных минеральных удобрений на поля и, как следствие, интенсивных процессах зафосфачивания компонентов агротехногенных ландшафтов. Характерная черта геохимии донных отложений – высокие концентрации сульфатов, превышающие во много раз их содержания в компонентах окружающего ландшафта. Результаты геохимических исследований позволили построить карту загрязнения химическими веществами донных отложений Брестской области в масштабе 1:200 000.

Выполненные сотрудниками Института природопользования НАН Беларуси геохимические исследования в Брестской области имеют важное социальное значение, поскольку являются ос-

новой для разработки и принятия управленческих решений по снижению антропогенной химической нагрузки на компоненты ландшафтов. Это позволило бы обеспечивать соблюдение нормативных требований, а также снизить риск негативного химического воздействия на население.

Список использованных источников

1. Полынов, Б. Б. Учение о ландшафтах / Б. Б. Полынов. – М.: АН СССР, 1956. – 234 с.

2. Дмитриев, Е. А. Почва и почвоподобные тела / Е. А. Дмитриев // Почвоведение. – 1996. – № 3. – С. 310–319.

3. Воробьев, С. А. Оценка состава почв по данным опробования донных отложений водотоков / С. А. Воробьев // Геохимия ландшафтов и география почв (к 100-летию М. А. Глазовской). Докл. Всерос. науч. конф., Москва, 4–6 апреля 2012 г. / Географический факультет МГУ. – М., 2012. – С. 79–81.

4. Cannon, W. Some statistical relationships between stream sediment and soil geochemistry in northwestern Wisconsin – can stream sediment compositions be used to predict compositions of soils in glaciated terranes. / W. Cannon, L. Woodruff, S. Pimley // Journal of Geochemical Exploration. – 2004. – Vol. 81, N 1–3. – P. 29–46. https://doi.org/10.1016/s0375-6742(03)00211-5

5. Янин, Е. П. Техногенные речные илы в зоне влияния промышленного города (формирование, состав, геохимические особенности) / Е. П. Янин. – М.: ИМГРЭ, 2002. – 100 с.

6. Кузнецов, В. А. Геохимия аллювиального литогенеза / В. А. Кузнецов. – Минск: Наука и техника, 1973. – 280 с.

7. Лазаренко, А. А. Литология аллювия равнинных рек гумидной зоны (на примере Днепра, Десны и Оки) / А. А. Лазаренко. – М.: Наука, 1964. – 236 с.

8. Лукашев, О. В. Оценка техногенного загрязнения донных отложений Осиповичского водохранилища металлами / О. В. Лукашев // Природные ресурсы. – 2007. – № 3. – С. 74–79.

9. Рябова, Л. Н. Геохимическая характеристика почвенного покрова Припятского Полесья в Брестской области / Л. Н. Рябова, И. А. Залыгина // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2015. – № 3. – С. 101–112.

10. Рябова, Л. Н. Комплексные эколого-геохимические исследования природно-техногенных систем в Беларуси / Л. Н. Рябова, И. А. Залыгина // Семнадцатые Сергеевские чтения. Инженерно-геологические и геоэкологические проблемы городских агломераций: материалы годичной сессии Научного совета РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии. – М., 2015. – С. 433–437.

11. Жуховицкая, А. Л. Геохимия озер Беларуси / А. Л. Жуховицкая, В. А. Генералова. – Минск, Наука и техника, 1991. – 202 с.

12. Перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно-допустимых концентраций (ОДК) химических веществ в почве: гигиенические нормативы 2.1.7.12-1.-2004: утв. Постановлением главного государственного санитарного врача Республики Беларусь 16.10.2004 // Сб. нормативных документов по разделу коммунальной гигиены. – Минск, 2005. – С. 25–45.

13. Гигиеническая оценка почвы населенных мест: инструкция 2.1.7.11-12-5-2004: утв. Постановлением главного государственного санитарного врача Республики Беларусь 03.03.2004 // Сб. нормативных документов по гигиенической оценке почвы населенных мест. – Минск, 2004. – С. 2–38.

14. Мур, Дж., Тяжелые металлы в природных водах: контроль и оценка влияния: пер. с англ. / Дж Мур, С. Рамамурти. – М.: Мир, 1987. – 288 с.

15. Сает, Ю. Е. Геохимия окружающей среды / Ю. Е.Сает, Б. А. Ревич, Е. П. Янин. – М.: Недра, 1990. – 335 с.

References

1. Polynov B. B. The doctrine of the landscapes. Moscow, Academy of Sciences of the USSR, 1956. 234 p. (in Russian).

2. Dmitriev E. A. Soil and soil-like bodies. *Pochvovedenie = Eurasian Soil Science*, 1996, no 3, pp. 310–319 (in Russian).

3. Vorob'ev S. A. Assessment of soil composition according to the bottom sediment testing of watercourses. *Geokhimiya landshaftov i geografiya pochv (k 100-letiyu M. A. Glazovskoi). Dokl. Vseros. nauch. konf., Moskva, 4–6 aprelya 2012 g.* [Geochemistry of landscapes and geography of soils (to the 100th anniversary of M. A. Glazovskaya). Reports of the all-Russian scientific conference]. Moscow, 2012, pp. 79–81 (in Russian).

4. Cannon W., Woodruff L., Pimley S. Some statistical relationships between stream sediment and soil geochemistry in northwestern Wisconsin – can stream sediment compositions be used to predict compositions of soils in glaciated terranes. *Journal of Geochemical Exploration,* 2004, vol. 81, no. 1–3, pp. 29–46. https://doi.org/10.1016/s0375-6742(03)00211-5

5. Yanin, E. P. *Technogenic river silts in the zone of industrial city influence (formation, composition, geochemical features).* Moscow, Institute of mineralogy, geochemistry and crystal chemistry of rare elements, 2002. 100 p. (in Russian).

6. Kuznetsov V. A. *Geochemistry of alluvial lithogenesis.* Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1973. 280 p. (in Russian).

7. Lazarenko A. A. *Lithology of alluvium of plain rivers of humid zone (on the example of Dnieper, Desna and Oka).* Moscow, Nauka Publ., 1964. 236 p. (in Russian).

8. Lukashev O. V. Estimation of technogenic pollution of bottom sediments of Osipovichi reservoir by metals. *Prirodnyie resursyi = Natural Resources*, 2007, no 3, pp. 74–79 (in Russian).

9. Ryabova L. N., Zalygina I. A. Geochemical characteristics of the soil cover of Pripyat Polesie in the Brest region. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical Series*, 2015, no 3, pp. 101–112 (in Russian).

10. Ryabova L. N., Zalygina I. A. Complex ecological and geochemical studies of natural and man-made systems in Belarus. *Semnadtsatye Sergeevskie chteniya. Inzhenerno-geologicheskie i geoekologicheskie problemy gorodskikh aglomeratsii: materialy godichnoi sessii Nauchnogo soveta RAN po problemam geoekologii, inzhenernoi geologii i gidrogeologii* [Seventeenth Sergeev Readings. Engineering-geological and geoecological problems of urban agglomerations. Materials of the annual session of the Scientific Council of the Russian Academy of Sciences on the problems of geoecology, engineering geology and hydrogeology]. Moscow, 2015, pp. 433–437 (in Russian).

11. Zhukhovitskaya A. L., Generalova V. A. *Geochemistry of the lakes of Belarus*. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1991. 202 p. (in Russian).

12. The list of maximum permissible concentrations (MPC) and approximate permissible concentrations (APC) of chemicals in the soil: hygienic standards 2.1.7.12-1.-2004: Resolution of the chief state sanitary doctor of the Republic of Belarus 16.10.2004. *Collection of normative documents on the section of communal hygiene.* Minsk, 2005, pp. 22–45

13. Hygienical estimation of soil of the inhabited places: instruction 2.1.7.11-12-5-2004: Resolution of the main state health-officer of Republic of Belarus 03.03.2004. Collection of normative documents by hygienical estimation of soil of the inhabited places. Minsk, 2004, pp. 2–38 (in Russian).

14. Moore J., Ramamoorthy S. *Heavy Metals in Natural Waters. Applied Monitoring and Impact Assessment.* New York, Berlin: Springer-Verlag, 1983. 288 p.

15. Saet, Yu. E., Revich B. A., Yanin E. P. *Geochemistry of the environment*. Moscow, Nedra Publ., 1990. 335 p. (in Russian).

Информация об авторах

Рябова Лариса Николаевна – канд. геол.-минерал. наук, ст. науч. сотрудник, Институт природопользования, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220114, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ryabova@ecology.basnet.by

Залыгина Ирэн Анатольевна – науч. сотрудник, Институт природопользования, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220114, Минск, Республика Беларусь). E-mail: zz345@mail.ru

Information about authors

Larisa N. Ryabova – Ph. D. (Geology), Senior Researcher, Institute of Nature Management, National Academy of Sciences of Belarus, (10, F. Skoryna Str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ryabova@ecology.basnet.by

Irene A. Zalygina – Researcher, Institute of Nature Management, National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skoryna Str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zz345@mail.ru

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 504.054 (476)
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-467-477

Поступила в редакцию 11.05.2018
Received 11.05.2018

С. В. Какарека

Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

ДИНАМИКА СОДЕРЖАНИЯ СВИНЦА В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

Аннотация. Анализируются тренды содержания свинца в атмосферном воздухе фоновых территорий и городов Беларуси по данным НСМОС и их соотношения с трендами содержания свинца в атмосферном воздухе городов и фоновых территорий Европы и США. Показаны четкие нисходящие тренды свинца в атмосферном воздухе фоновых территорий Беларуси: сокращение среднегодовых концентраций свинца составило за период с 1990 по 2015 г. 77 %. По данным измерений на станциях ЕМЕП в Европе, имеющих непрерывный ряд наблюдений свинца, с 1990 г. среднегодовое содержание свинца в атмосферном воздухе к 2013 г. сократилось в среднем на 86 %. Выражен нисходящий тренд содержания свинца в воздухе городов Беларуси и ряда стран Европы. Наиболее значительное сокращение содержания свинца произошло в США, где среднегодовая максимальная 3-месячная концентрация сократилась с 1990 по 2016 г. на 99 %. Проанализирована связь трендов уровней содержания свинца с трендами антропогенных выбросов. Показано, что существуют различия между замеренными концентрациями свинца и расчетными значениями по моделям переноса и рассеяния, что может быть обусловлено неполнотой инвентаризации выбросов свинца в ряде стран, а также значительным вкладом других, помимо антропогенных, источников поступления свинца в атмосферу. Для выявления причин этих расхождений, которые могут быть связаны с наличием неучтенных антропогенных источников, вторичными и природными источниками и другими факторами необходимы дополнительные исследования.

Ключевые слова: свинец, атмосферный воздух, содержание, мониторинг, выбросы, тренды

Для цитирования. Какарека С. В. Динамика содержания свинца в атмосферном воздухе / С. В. Какарека // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 4. – С. 467–477. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-467-477

S. V. Kakareka

Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

TRENDS OF LEAD CONTENT IN ATMOSPHERIC AIR

Abstract. In the article, trends of lead content in atmospheric air of background territories and cities of Belarus according to NSEM data and their correlation with trends of lead content in the atmospheric air of cities and background territories of Europe and the USA are analyzed. Clear downward trends in lead content in the atmospheric air of the background territories of Belarus are shown: the average annual concentration of lead has decreased over the period from 1990 to 2015 by 77 %. According to EMEP stations measuring data having a continuous series of lead observations in atmospheric air since 1990, the mean annual lead content in atmospheric air at these stations decreased till 2013 on average by 86 %. A downward trend in the lead content was observed in the air of Belarusian cities and of some countries of Europe. The most significant decrease in lead content occurred in the USA, where the average annual maximum 3-month concentration decreased from 1990 to 2016 by 99 %. The relationship between trends in lead levels with trends of anthropogenic emissions is analyzed. Differences between the measured lead concentrations and calculated values by dispersion models are shown, which may be due to the incompleteness of the inventory of lead emissions in a number of countries, as well as the significant contribution of other sources of emission in addition to anthropogenic sources of lead emission into the atmosphere. To identify the reasons for these discrepancies, which may be related to the presence of unrecorded anthropogenic sources, secondary and natural sources, and other factors, additional research is needed.

Keywords: lead, atmospheric air, concentration, monitoring, emission, trends

For citation. Kakareka S. V. Trends of lead in atmospheric air. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol. 54, no. 4, pp. 467–477 (in Rusian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-467-477

Введение. Свинец является одним из основных загрязнителей атмосферного воздуха. Поступая в организм человека перорально или ингаляционно, свинец попадает в кровь, что приводит к широкому спектру негативных эффектов, включая поражение центральной нервной системы,

© Какарека С. В., 2018

сердечно-сосудистой системы и красных кровяных телец [1]. Нормативы содержания свинца в воздухе установлены во многих странах мира. В Евросоюзе, согласно Директиве 2008/50/ЕС, предельно допустимое содержание свинца, осредненное за год, составляет 0,5 мкг/м^3 [2]; это значение совпадает с рекомендованным ВОЗ предельным значением [3]. В США стандарт содержания свинца в атмосферном воздухе впервые установлен в 1978 г., который составляет 1,5 мкг/м^3 свинца в твердых взвешенных частицах (среднее 3-месячное). В 2008 г. допустимое содержание было снижено до 0,15 мкг/м^3 [4].

Существенно также и воздействие свинца на экосистемы. По имеющимся оценкам площадь экосистем на территории ЕС с превышением критической нагрузки свинца составляет более 12 % [5]. Свинец поступает в атмосферу в основном в составе аэрозольных частиц с выбросами предприятий черной и цветной металлургии, энергетики, цементной промышленности, мобильных источников. С воздушными потоками он перемещается на значительные расстояния, поскольку тонкодисперсные частицы обогащены свинцом.

Регулированию поступления свинца в окружающую среду, в том числе в атмосферный воздух, уделяется значительное внимание как на национальном, так и на международном уровне. Базовым документом в отношении свинца в Европе является Протокол по тяжелым металлам к Конвенции о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния (1998 г.), дополненный в 2013 г. [6]. Согласно Протоколу, каждая Сторона принимает на себя ряд обязательств в отношении выбросов тяжелых металлов (в том числе свинца), включая сокращение объемов выбросов тяжелых металлов по отношению к исходному году путем принятия эффективных мер.

В статье анализируются тренды содержание свинца в атмосферном воздухе городов и фоновых территорий Беларуси по данным Национальной системы мониторинга окружающей среды (НСМОС), в его соотношении с трендами содержания свинца в атмосферном воздухе городов и фоновых территорий Европы и США с учетом динамики выбросов свинца.

Содержание свинца в атмосферном воздухе. Замеренные среднемесячные концентрации свинца в атмосферном воздухе на станции комплексного фонового мониторинга (СКФМ) Березинский заповедник в 1980–1986 гг. находились в диапазоне – 5,0–45,0 нг/м^3, среднегодовые – 15,0–23,0 нг/м^3 (рис. 1). В 2011–2013 гг. среднемесячные концентрации составляли 1,0–4,6 нг/м^3, среднегодовые – 2,1–2,7 нг/м^3.

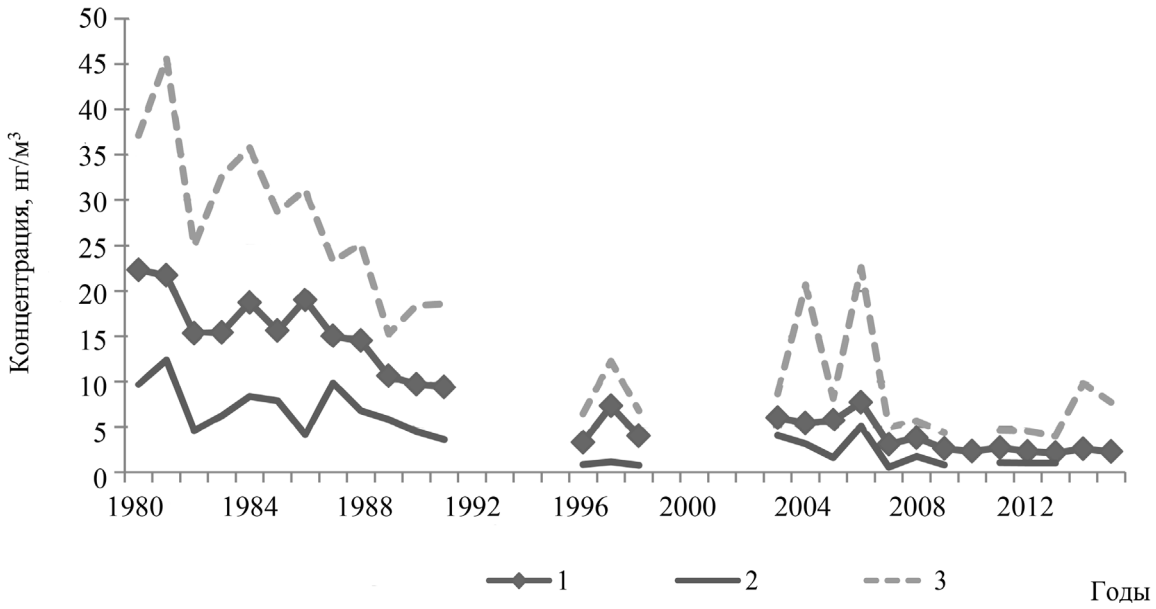


Рис. 1. Тренды содержания свинца в атмосферном воздухе по данным СКФМ Березинский заповедник: *1* – среднее годовое; *2* – минимальное среднемесячное; *3* – максимальное среднемесячное

Fig. 1. Trends of lead concentration in atmospheric air by the data of Berezinsky Biosphere Reserve Background Station: *1* – annual mean; *2* – monthly minimum; *3* – monthly maximum

С 1980 по 2015 г. сокращение содержания свинца в атмосферном воздухе составило 90 %. При этом основная часть абсолютного сокращения содержания свинца пришлась на период с 1987 по 1996 г. С 1990 по 2015 г. сокращение содержания свинца составило 77 % и с 2003 по 2015 г. – 62 %.

В рамках Совместной программы наблюдения и оценки переноса на большие расстояния загрязняющих воздух веществ в Европе (Программа ЕМЕП) измерения содержания свинца в атмосферном воздухе начаты в 1973 г.; в 1990–1994 гг. измерения осуществлялись на 11 станциях в Чехии, Словакии, Великобритании, Дании, Норвегии, Латвии, Германии [7]. Наиболее высокие концентрации характерны для станций Kosetice (CZ0003R) и Svratouch (CZ0001R) (Чехия), Stara Lesna (SK0004R) (Словакия), минимальные – Banchory (GB0091R) (Великобритания), Chopok (SK0002R) (Словакия). Среднегодовая концентрация свинца, осредненная по всем станциям ЕМЕП, составила в 1990 г. 22,5 нг/м^3.

В 1995–2000 гг. измерения выполнялись на 25–34 станциях в 12 странах. В этот период существенно сократился как нижний уровень диапазона колебаний (до 0,5–0,7 нг/м^3 на станции Spitsbergen, Zeppelinfjell (NO0042G) (Норвегия)), так и верхний (максимальные значения среднегодовых концентраций свинца достигали на станции Stara Lesna (SK0004R) – 30,9 нг/м^3). Средняя по всем станциям концентрация составила в 1995 г. 11,0 нг/м^3, в 2000 г. – 8,2 нг/м^3. В 2001–2010 гг. в целом продолжался тренд к сокращению содержания свинца: осредненные по всем станциям концентрации сократились до 3,6 нг/м^3 в 2010 г.

В 2011–2013 гг. по Программе ЕМЕП измерения осуществлялись на 39–40 станциях в 18 странах. Замеренные среднегодовые концентрации составили от 0,08 до 9,2 нг/м^3. Средняя концентрация по всем станциям ЕМЕП составила 2,6–3,4 нг/м^3 [8–10]; общее сокращение среднегодового содержания за период с 1990 по 2013 г. составило 89 %, с 2000 по 2013 г. – 60 %.

Осложняет анализ трендов разное количество станций, выполняющих измерения в различные периоды, и разная полнота рядов наблюдений. В связи с этим дополнительно проанализированы данные станций, имеющих наиболее полные ряды измерений свинца.

Насчитывается 4 станции, имеющие непрерывный ряд наблюдений свинца в атмосферном воздухе с 1990 г.: Svratouch (CZ0001R), Westland (DE0001R), Kollumerwaard (NL0009R) и Banchory (GB0091R). Диапазон среднегодового содержания свинца в атмосферном воздухе на этих станциях составил в 1990 г. 6,7–41,5 нг/м^3; в 2013 г. – 1,2–4,9 нг/м^3; сокращение составило в среднем 86 % (рис. 2).

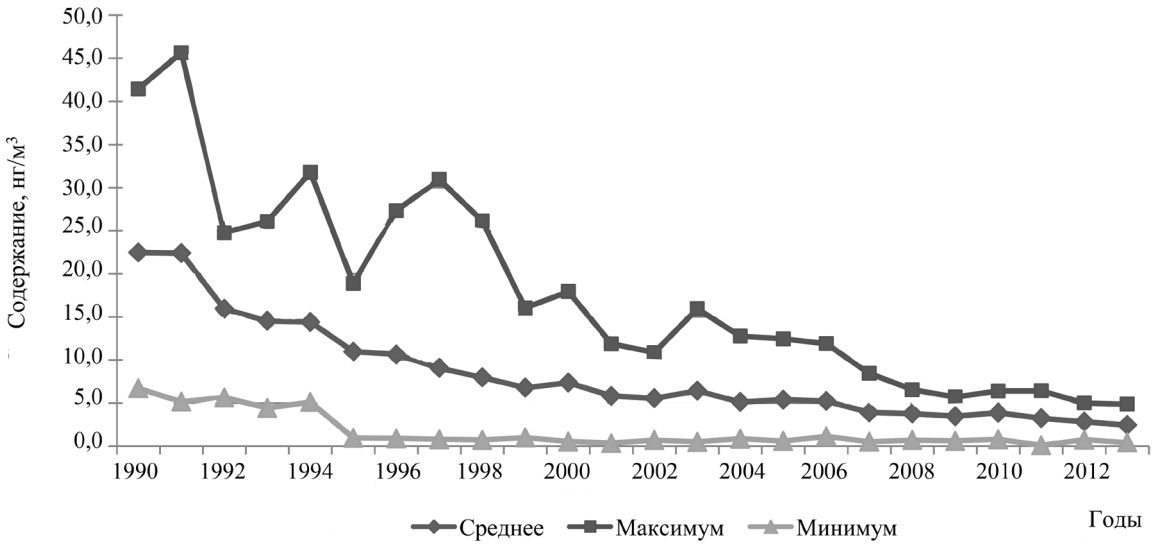


Рис. 2. Тренды среднегодового содержания свинца в атмосферном воздухе фоновых территорий Европы (по данным Программы ЕМЕП) [7]

Fig. 2. Trends of average annual lead concentration in the atmosperic air of background territories of Europe (by the data of EMEP Program) [7]

Насчитывается 13 станций, имеющих непрерывный ряд наблюдений с 2000 г. По данным этих станций, среднегодовое содержание свинца в атмосферном воздухе сократилось за период с 2000 по 2013 гг. на 65 %. Сокращение наблюдалось во всех странах, где проводились измерения. Темпы его несколько различались. Так, на станциях Германии среднее содержание свинца в воздухе сократилось за указанный период с 6,9 до 2,6 нг/м^3, Чехии – с 9,8 до 4,9 нг/м^3, Дании – с 4,9 до 1,8 нг/м^3, Финляндии – с 1,1 до 0,4 нг/м^3, Великобритании – с 2,1 до 1,2 нг/м^3, Латвии – с 15,5 до 2,3 нг/м^3.

В целом более высокие средние концентрации свинца в воздухе характерны в средней и южной частях Европы по сравнению с северной. Эта закономерность отмечена в литературе: так, согласно [8], наименьшие концентрации (менее 1,0 нг/м^3) характерны для северных стран, в то время как наиболее высокие уровни замерены в странах Бенилюкса и Венгрии, где концентрации находятся в диапазоне между 6 и 7 нг/м^3. Более интенсивное сокращение наблюдалось в странах с высокими средними концентрациями: Германии, Дании, Чехии, Литве.

Таким образом, тренды фоновых концентраций свинца в атмосферном воздухе Европы и Беларуси весьма сходны; общее сокращение среднегодовых концентраций за период с 1990 по 2013 г. составляет более 80 %, за период с 2000 по 2013 г. – более 60 %.

Свинец в атмосферном воздухе городов. С 2003 г. в Беларуси выполняется мониторинг свинца в атмосферном воздухе в городах: анализируются накопленные за месяц аэрозольные фильтры (20-минутный ручной отбор 2–3 раза в сутки). В 2003–2015 гг. мониторинг выполнялся на 27–33 станциях 19 городов.

Диапазон среднемесячных концентраций свинца в атмосферном воздухе городов Беларуси в 2003–2005 гг. составил 7,8–498,7 нг/м^3. Диапазон среднегодовых концентраций за указанный период – 14,8–223,8 нг/м^3. В 2007–2010 гг. среднемесячные концентрации свинца в атмосферном воздухе городов варьировали в диапазоне 1,3–773,5 нг/м^3, среднегодовые – в диапазоне 21,8–239,7 нг/м^3. Диапазон среднемесячных концентраций свинца в атмосферном воздухе городов Беларуси в 2011–2015 гг. – 0,6–462,9 нг/м^3. Диапазон среднегодовых концентраций составил за указанный период 5,1–174,1 нг/м^3 .

В целом характерны значительные вариации среднемесячных и среднегодовых концентраций, что осложняет выявление трендов. Однако для большинства городов он может быть описан как нисходящий. Средняя по всем постам концентрация свинца в воздухе составила в 2003 г. 75,7 нг/м^3, в 2013 – 25,4 нг/м^3, в 2015 – 28,1 нг/м^3. Таким образом, сокращение за 2003–2015 гг. составило 63 %.

Осредненная по станциям с наиболее полным рядом наблюдений (20 станций) средняя годовая концентрация свинца сократилась с 74,8 нг/м^3 в 2003 г. до 28,9 нг/м^3 в 2015 г. (сокращение на 61 %), максимальная месячная – со 136,6 до 53,5 нг/м^3 (сокращение на 61 %); таким образом, максимальные и средние годовые концентрации сокращаются с практически одинаковой скоростью (рис. 3).

По сравнению со среднегодовыми концентрациями в Березинском заповеднике, среднегодовое содержание свинца в воздухе городов в 2003–2005 гг. было выше в среднем более чем в 16 раз, в 2013–2015 гг. – в 11,4 раза; таким образом, можно отметить некоторое сокращение разрыва между средними фоновыми и городскими концентрациями свинца в воздухе.

В странах Европы мониторинг свинца в атмосферном воздухе проводится более 30 лет. Доступные в базе данных мониторинга атмосферного воздуха в Европе AirBase [9] результаты с 1982 г., однако до начала 2000-х количество станций было незначительным и сильно колебалось по годам. Кроме того, количество станций весьма различается по странам.

Анализ среднегодовых концентраций по базе данных AirBase [9] показал, что характерен большой разброс значений концентраций. Результаты измерений на станциях в таких странах, как Болгария, Греция, Мальта, Словения на 1–2 порядка выше, чем результаты измерений в Дании, Эстонии, Ирландии. В связи с этим сложно проследить общие тренды за весь период наблюдений. Сокращение концентраций выражено в Болгарии, Ирландии, Испании, Румынии, Нидерландах, Дании, Финляндии (табл. 1).

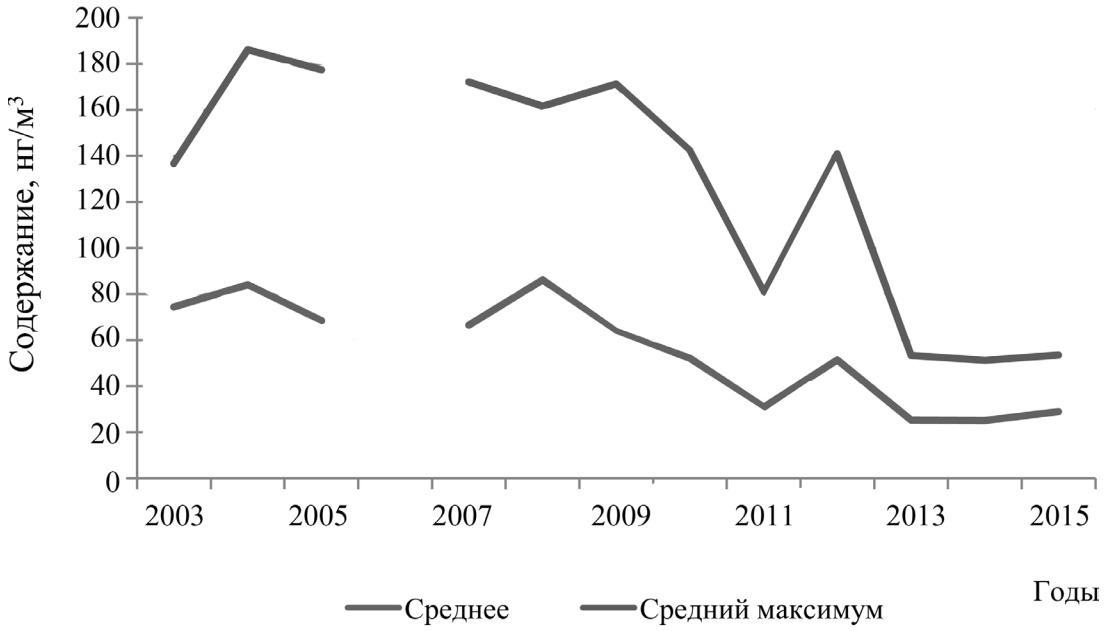


Рис. 3. Тренды содержания свинца в атмосферном воздухе городов Беларуси
Fig. 3. Trends of lead concentration in atmospheric air of cities of Belarus

Таблица 1. **Среднегодовое содержание свинца в атмосферном воздухе на станциях мониторинга качества атмосферного воздуха в Европе, нг/м^3 [9]**

Table 1. **Average annual lead concentration in atmospheric air at ambient air quality monitoring stations in Europe, ng/m^3 [9]**

Страна	Количество станций	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Нидерланды	3		10	10	11	8	7	7	6	8	8	7	8	7
Болгария	4	339	429	374	254	237	220	285	300	236	256	310	508	119
Польша	9					25	31	33	47	32	34	40	30	28
Дания	6	17	16	13	14	9	9	8	5	5	5	4	5	5

Так, для Нидерландов по трем станциям, проводящим измерения свинца в воздухе с 2001 г., можно отметить сокращение среднегодового содержания свинца с 10 до 7 нг/м^3. В Болгарии среднегодовое содержание свинца сократилось с 403 нг/м^3 в 1998 г. до 119 нг/м^3 в 2012 г; в Дании – с 17,0 в 2001 г. до 5,0 нг/м^3 в 2012 г. В Польше за период с 2004 по 2012 г. среднегодовые концентрации свинца не имели тренда. Можно также отметить, что средние замеренные концентрации свинца в воздухе на станциях Польши близки средним концентрациям в городах Беларуси: в 2010 г. средняя концентрация по данным 91 станции составила 32 нг/м^3, в 2011 г. по данным 79 станций – 27 нг/м^3, в 2012 г. по данным 94 станций – 24 нг/м^3.

Сравнение значений среднего содержания свинца в атмосферном воздухе в городах Беларуси и стран ЕС показало, что результаты измерений свинца в городах Беларуси укладываются в диапазон среднегодовых концентраций стран Европы. Однако необходимо учитывать методические различия мониторинга свинца в Беларуси и ЕС: в частности, в Беларуси измеряется содержание свинца в общей пыли, в ЕС, согласно требованиям Директив ЕС, свинец должен измеряться в ВЧ10, что не исключает возможные отклонения от этого требования, а также наличие других методических отличий [10, 11].

Тренды содержания свинца в атмосферном воздухе в США оцениваются исходя из динамики среднегодовой максимальной 3-месячной (размерность – как у национального стандарта качества

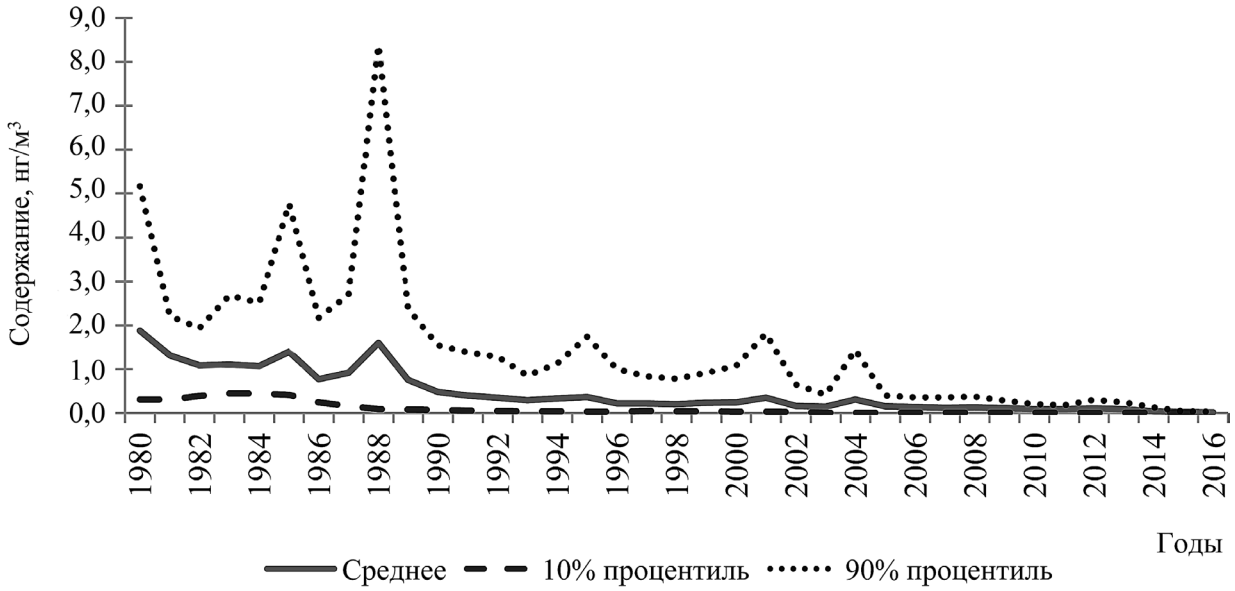


Рис 4. Тренды содержания свинца в атмосферном воздухе в США с 1980 по 2016 г. [12]
Fig. 4. Trends of lead concentration in atmospheric air in the USA from 1980 to 2016 [12]

атмосферного воздуха в отношении свинца) [12]. С 1980 по 2016 г. произошло сокращение содержания свинца на 99 % (по данным 7 станций) – с 1,88 до 0,018 мкг/м^3 (рис. 4). С 1990 по 2016 г. сокращение составило 99 % (по данным 18 станций) – с 1,68 до 0,022 мкг/м^3. С 2000 по 2016 г. сокращение составило 93 % (по данным 28 станций), с 2010 по 2016 г. – 77 % (по данным 108 станций).

Динамика сокращения концентраций свинца в атмосферном воздухе в США была весьма неравномерной; так, с 1993 по 1998 г. годовые максимумы сократились с 2,30 до 0,321 мкг/м^3. Примерно в этот же период (1991–1998 гг.) наблюдается и наиболее быстрое сокращение содержания свинца в атмосферном воздухе на станциях ЕМЕП. Из-за специфической размерности напрямую сопоставить замеренные концентрации в США и Европе затруднительно, однако можно говорить о более значительном сокращении содержания свинца в воздухе в США за описываемый период.

Тренды выбросов свинца. Тренды концентраций свинца в атмосферном воздухе зависят от динамики многих факторов, включая изменения антропогенных и вторичных выбросов, поступление с трансграничным и региональным переносом, изменения в землепользовании и т. д. Традиционно основное внимание уделяется при интерпретации трендов изменениям выбросов.

Выбросы свинца в Беларуси на протяжении большей части рассматриваемого периода сокращались: согласно отчетам в Программу ЕМЕП, они сократились с 794 т в 1990 г. до 46 т в 2000 г. и 8,4 т в 2015 г. Общее сокращение за период с 1990 до 2015 г. составило 99 %, с 2000 до 2015 г. – 81 %. Основное сокращение, происходившее с 1990 по 1996 г., связано с исключением из использования этилированного бензина; на этот источник в начале 1990-х приходилось более 90 % всех выбросов свинца [13].

В последние 30 лет произошло значительное сокращение выбросов свинца в Европе: так, в 28 странах ЕС (ЕС-28) выбросы свинца сократились с 23,142 тыс. т в 1990 г. до 5,037 тыс. т в 2000 г., 2,066 тыс. т в 2010 г. и 1,79 тыс. т в 2015 г. (рис. 5) [13]. Общее сокращение выбросов составило: с 1990 по 2015 г. –92 %, с 2000 по 2015 г. – 64 %.

Основная причина сокращения выбросов свинца – отказ от использования этилированного бензина, мероприятия по снижению выбросов в цветной и черной металлургии, пылегазооочистка на угольных электростанциях. Сокращение выбросов сопровождается снижением содержания свинца в атмосферном воздухе и атмосферных осадках.

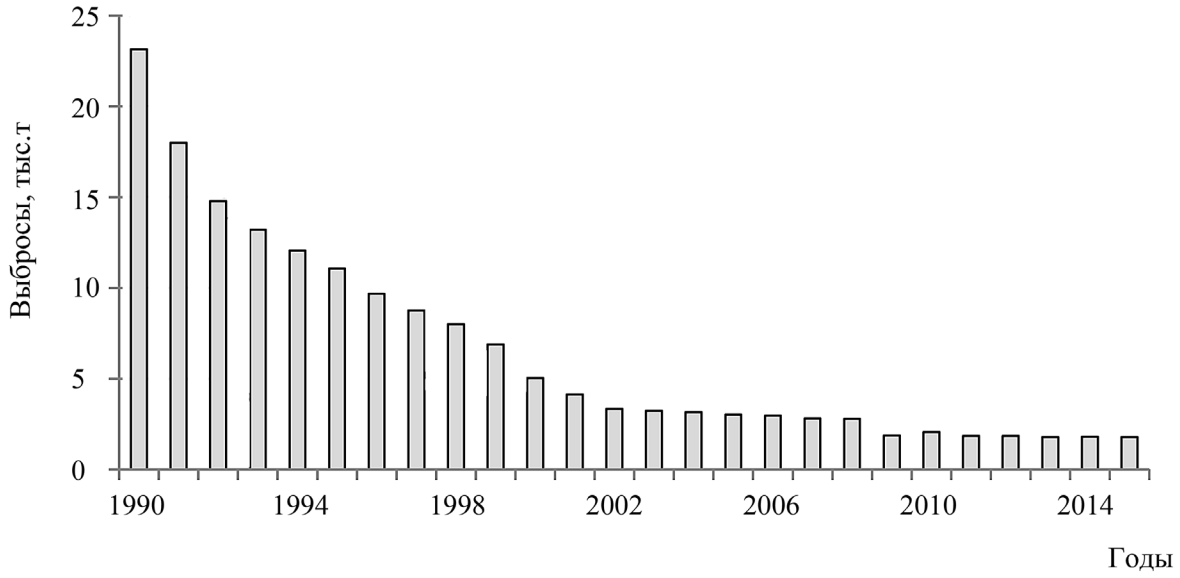


Рис. 5. Тренды выбросов свинца в странах ЕС (по данным WebDab) [13]

Fig. 5. Trends of lead emissions in EC (by data of WebDab) [13]

За период с 1970 по 2011 г. национальные выбросы свинца в США сократились с 200,4 тыс. т до 0,8 тыс. т [14–16]; к 2014 г. по данным Национальной инвентаризации выбросов (NEI) выбросы свинца сократились до 0,651 тыс. т (рис. 6). Таким образом, за период с 1980 до 2014 г. сокращение выбросов свинца в США составило 99 %, с 1990 по 2014 г. – 85,6 %, с 1998 по 2014 г. – 81,9 %. Главная причина сокращения выбросов (как и в Европе) – отказ от использования этилированного бензина в автомобильном транспорте. В настоящее время наиболее крупным источником выбросов является авиационный транспорт, где этилированный бензин по-прежнему используется.

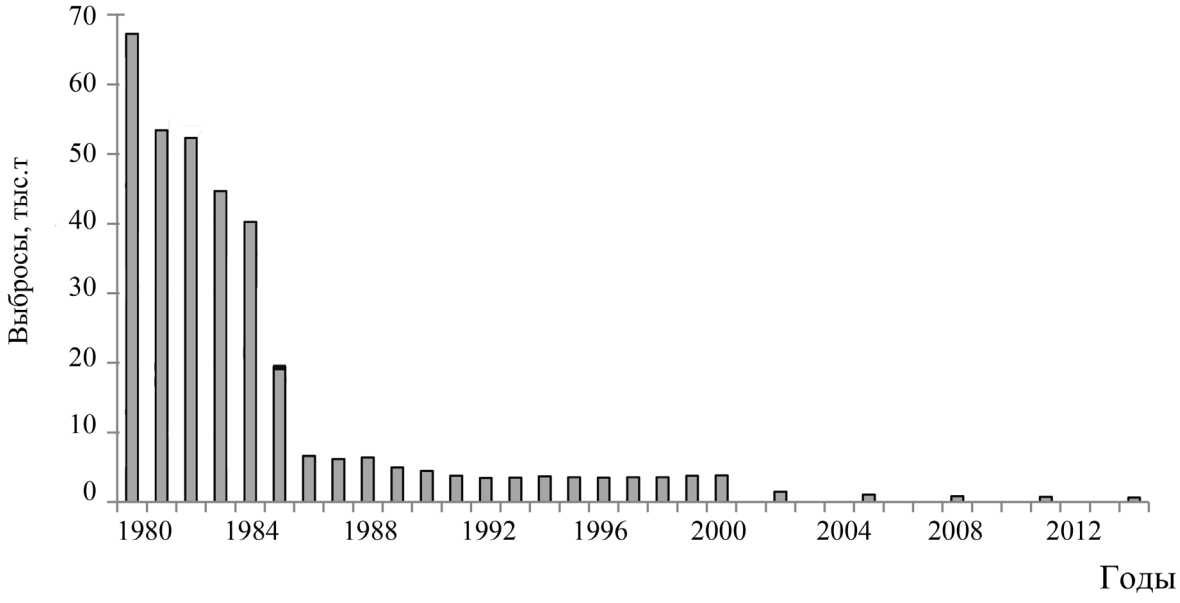


Рис. 6. Тренды выбросов свинца в США с 1980 по 2014 г. [14–16]

Fig. 6. Trends of lead emissions in USA from 1990 to 2014 [14–16]

Основное (по абсолютным значениям) сокращение выбросов свинца в США, в отличие от Европы, происходило в 1970–1980-е годы. Многолетний ход относительного сокращения содержания свинца в воздухе в США хорошо укладывается в многолетнюю динамику выбросов свинца в этой стране.

Обсуждение результатов. Применительно к свинцу можно отметить сходство основных тенденций изменения его содержания в атмосферном воздухе фоновых и городских территорий Беларуси, стран Европы и США, а также четкую связь с многолетней динамикой антропогенных выбросов этого загрязнителя.

Однако как в Беларуси, так и в Европе темпы сокращения содержания свинца в воздухе фоновых территорий в целом ниже скорости сокращения выбросов; еще более выражены эти различия для городов, в связи с чем, в частности, возникает проблема расхождения расчетных и замеренных концентраций свинца при моделировании его рассеяния и переноса в рамках Программы ЕМЕП.

Так, согласно расчетам Метеорологического синтезирующего центра «Восток» Программы ЕМЕП (МСЦ-В) с использованием дисперсионных моделей [17] (в настоящее время используется Региональная модель атмосферного переноса MSCE-HM, являющаяся трехмерной эйлеровой моделью), сокращение антропогенных выбросов свинца в 1990–2012 гг. привело к сокращению расчетных выпадений свинца почти на 90 %, однако реальное замеренное сокращение выпадений было меньше: общее сокращение содержания свинца в атмосферном воздухе Европы по данным моделирования составило за период 1990–2012 гг. 78 %, при этом за первую половину периода (1990–2001 гг.) сокращение составило 56 %, за вторую – 50 %. Для стран ЕС отмечено более значительное сокращение концентраций (80 %), и менее значительное – для стран Восточной Европы, Кавказа и Центральной Азии (ВЕКЦА) (76 %); в некоторых странах по результатам моделирования получен рост расчетных концентраций.

Сравнение замеренных и расчетных концентраций свинца для 19 станций ЕМЕП с длинным рядом наблюдений показало, что среднегодовое замеренное сокращение составляет около 9 % в год, расчетное – около 7 %; замеренные выпадения сокращаются примерно на 7 % в год, расчетные – на 8 %. Темпы сокращения более высоки в Западной Европе по сравнению с Восточной [17].

Проведенные в рамках Программы ЕМЕП исследования показали, что состояние воздушной среды Беларуси, как и многих других стран, атмосферные воздействия на почвы, воды, экосистемы в существенно большей степени определяются трансграничным поступлением загрязняющих веществ, чем выбросами от «собственных» источников. По оценкам Программы ЕМЕП, доля трансграничной составляющей в выпадениях свинца на территорию Беларуси в последние годы составляет около 57–67 %. Основной вклад в поступление свинца принадлежит странам-соседям: Польше, Украине, Российской Федерации. На территорию Беларуси годовой поток свинца составлял в 2000–2001 гг. 132 т/год; он сократился к 2015 г. до 51,4 т/год, при этом выпадения свинца от собственных источников не имели выраженного тренда, что не соответствует трендам выбросов свинца на территории Беларуси [18].

Одной из причин имеющихся различий трендов выбросов и концентраций свинца в атмосферном воздухе может быть недостаточная полнота и точность инвентаризаций выбросов свинца. По некоторым странам и в первую очередь СНГ информация о выбросах свинца весьма неполная. В частности, для Украины в WebDab [13] имеются официальные данные о выбросах свинца лишь за период с 2001 по 2015 г. Они сократились за этот период на 87 % (с 633 т в 2001 г. до 84 т в 2015 г.). Для Российской Федерации доступны данные о выбросах свинца за период с 1990 по 2006 г. (сократились на Европейской территории России (ЕТР) за это время на 90 % – с 3591 т в 1990 г. до 355 т в 2006 г.) (табл. 2). Тренд выбросов свинца в некоторых странах, в частности в Польше, сильно отличается от общеевропейского. Для моделирования переноса и рассеяния свинца в рамках Программы ЕМЕП Центр по инвентаризации и проектирования выбросов выполняет заполнение пробелов в рядах выбросов [19]. Однако при сопоставлении полученных результатов с ранее выполненными экспертными оценками выбросов свинца [20] в некоторых случаях возникают сомнения в их обоснованности.

Таблица 2. **Тренды выбросов свинца в некоторых странах Европы за период 1990–2015 гг. по данным [13, 19], тыс. т**

Table 2. **Trends of lead emissions in some countries of Europe from 1990 to 2015 [13, 19], thous, t**

Страна / Год	1990	1995	2000	2005	2010	2015
Беларусь	0,794	0,147		0,050	0,070	0,0084
Германия	2,250	0,712	0,403	0,286	0,220	0,220
Франция	4,296	1,478	0,282	0,172	0,135	0,111
Великобритания	2,892	1,535	0,155	0,109	0,064	0,065
Литва	0,150	0,092	0,007	0,004	0,005	0,004
Латвия	0,262	0,144	0,156	0,170	0,164	0,003
Польша	0,586	0,590	0,470	0,492	0,528	0,508
ЕТР	3,591	2,426	2,352	0,355	0,0321[1] /0,184[2]	0,211[2]
Украина	3,878[2]	2,417[2]	0,633[3]	0,304	0,159	0,084

[1]Данные на 2009 г. [2]Экспертные оценки [17]. [3]Данные на 2001 г.

Отмечается [17, 19], что различия между замеренными концентрациями свинца и расчетными значениями могут быть обусловлены также значительным вкладом других, помимо антропогенных, источников поступления свинца в атмосферу, сокращение поступления от которых было существенно меньше. Уровни загрязнения атмосферного воздуха свинцом обусловлены как первичными антропогенными выбросами в атмосферу, а также природными и вторичными выбросами, вклад которых к настоящему времени плохо изучен. Хотя первичные выбросы свинца повсеместно снижаются вследствие предпринятых мер по ограничению выбросов, роль вторичных выбросов может возрастать и они могут даже доминировать [19].

В частности, наряду с первичными антропогенными выбросами свинец выделяется в атмосферу в результате ветровой повторной суспензии пыли, выделения морской соли, вулканической активности, лесных пожаров и биогенных выбросов [21, 22]. Антропогенные выбросы свинца в атмосферу в течение длительного периода приводят к долговременному накоплению осажденного свинца и увеличению его содержания в верхнем слое почв, водных объектов и т. д. Таким образом, ветровая ресуспензия свинца с поверхностей наземных и водных сред может в значительной степени способствовать загрязнению атмосферного воздуха и частично компенсировать возможную недооценку антропогенных выбросов [23]. Оценки повторной суспензии свинца, используемые в настоящее время для оценки загрязнения воздуха, характеризуются значительной неопределенностью. Для улучшения оценки вторичных выбросов необходима детальная информация о современных концентрациях свинца в верхнем горизонте почв.

Выводы. Свинец может быть отнесен к поллютанатам, регулирование атмосферных выбросов которых наиболее успешно. Об этом свидетельствуют наблюдаемые во многих странах нисходящие тренды содержания свинца в атмосферном воздухе и атмосферных осадках, коррелирующиеся с трендами выбросов свинца в атмосферу. Однако наблюдаются, особенно в последнее десятилетие, различия в трендах антропогенных выбросов свинца и его концентраций (замеренных и расчетных) в атмосферном воздухе, которые могут быть связаны как с недостатками инвентаризации выбросов свинца, так и с наличием неучтенных антропогенных источников, вторичных и природных источников и другими факторами. Для объяснения наблюдаемых различий необходимы дополнительные исследования.

Благодарности. Выражаю признательность Государственному учреждению «Центр по гидрометеорологии, контролю радиоактивного загрязнения и мониторингу окружающей среды» за предоставленные данные мониторинга свинца в атмосферном воздухе Беларуси.

Acknowledgments. Author is grateful to the State Institution “Center for Hydro-Meteorology, Radioactive Pollution Control and Environmental Monitoring” for the provided data on lead monitoring in the atmospheric air of Belarus.

Список использованных источников

1. Toxicological profile for lead / U. S. Department of Health and Human Services. – Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1999. – 640 p.

2. Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe // Official Journal of the European Union. – 2008. – L. 152. – 44 p.

3. Air Quality Guidelines for Europe / World Health Organization Regional Office for Europe Copenhagen. – Second Edition. – World Health Organization, 2000. –288 p. – (WHO Regional Publications, European Series, № 91).

4. National ambient air quality standards for lead. [Electronic resource]. – Mode of access: https://www.epa.gov/lead-air-pollution/national-ambient-air-quality-standards-naaqs-lead-pb. – Date of access: 26.10.2017.

5. Slootweg, J. Progress in the modelling of critical thresholds and dynamic modelling, including impacts on vegetation in Europe: CCE Status Report 2010 / J. Slootweg, P. Maximilian, J. Hettelingh. – Netherlands, National Institute for Public Health and the Environment, 2010. – 8 p.

6. Protocol to the 1979 Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution on heavy metals with amendments adopted at the 31st session of the Executive Body. – United Nations, 2013. – 40 p.

7. EBAS database. [Electronic resource]. – Mode of access: http://ebas.nilu.no. – Date of access: 25.10.2017.

8. Aas, W. Heavy metals and POP measurements 2013. EMEP/CCC-Report 3/2015 / W. Aas, P. Bohlin-Nizzetto. – Kjeller, Norway: Norwegian Institute for Air Research, 2015. – 145 p.

9. AirBase – The European air quality database [Electronic resource]. – Mode of access: //https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/aqereporting-2. – Date of access: 25.10.2017.

10. Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air // Official Journal. – 2005. – L 23. – P. 3–16.

11. Guerreiro, C. Air quality status and trends in Europe / C. Guerreiro, V. Foltescu, F.de Leeuw // Atmospheric Environment. – 2014. – Vol. 98. – P. 376–384. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.09.017

12. National Trends in Lead Levels. [Electronic resource]. – Mode of access: https://www.epa.gov/air-trends/lead-trends. – Date of access: 25.10.2017.

13. WebDab – EMEP database [Electronic resource]. – Mode of access: http://www.ceip.at/ms/ceip_home1/ceip_home/webdab_emepdatabase. – Date of access: 26.04.2018.

14. National Air Pollutant Emission Trends, 1900 – 1998 EPA-454/R-00-002. March 2000. [Electronic resource]. – Mode of access: https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/2000ETJA.PDF?Dockey=2000ETJA.PDF. – Date of access: 25.10.2017.

15. National Air Quality and Emissions Trends Report Special studies. 2003 Special Studies Edition.EPA 454/R-03-005 [Electronic resource]. – Режим доступа: https://www.epa.gov/sites/production/files/2017–11/documents/trends_report_2003.pdf. – Date of access: 25.10.2017.

16. Report on the Environment Lead Emissions [Electronic resource]. – Mode of access: https://www.epa.gov/roe. – Date of access: 25.10.2017.

17. Air pollution trends in the EMEP region between 1990 and 2012. EMEP/CCC-Report 1/2016 / Norwegian Institute for Air Research. – Kjeller, Norway, 2016. – 105 p.

18. EMEP-MSCE data of heavy metals for the EMEP region. [Electronic resource]. – Mode of access: http://www.msceast.org/index.php/pollution-assessment/emep-domain-menu/data-hm-pop-menu. – Date of access: 26.04.2018.

19. Joint CEIP/MSC-E technical report on emission inventory improvement for heavy metals modeling: EMEP Technical Report 01/2017 / O. Travnikov [et al.]. – Vienna, 2017. – 43 p.

20. Estimation of Heavy Metal Emission Fluxes on the Territory of the NIS / S. Kakareka [et al.] // Atmospheric Environment. – 2004. – Vol. 38, N. 40. – P. 7101–7109. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.03.079

21. Nriagu, J. O. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals / J. O. Nriagu // Nature. – 1989. – Vol. 338, N. 6210. – P. 47–49. https://doi.org/10.1038/338047a0

22. Pacyna, J. M. Global Budgets of Trace Metal Sources / J. M. Pacyna, M. T. Scholtz and Y.-F. Li // Environmental Reviews. – 1995. – Vol. 3, N. 2. – P. 145–159. https://doi.org/10.1139/a95-006

23. Re-suspension of lead contaminated urban soil as a dominant source of atmospheric lead in Birmingham, Chicago, Detroit and Pittsburgh, USA / M. A. S. Laidlaw [et al.] // Atmospheric Environment. – 2012. – Vol. 49. – P. 302–310. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.11.030

References

1. U. S. Department of Health and Human Services. *Toxicological profile for lead*. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 1999. 640 p.

2. Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe. *Official Journal of the European Union,* 2008, L 152. 44 p.

3. *Air Quality Guidelines for Europe / World Health Organization Regional Office for Europe Copenhagen. (WHO Regional Publications, European Series, № 91.* Second Ed. World Health Organization, 2000. *288* p.

4. *National ambient air quality standards for lead*. Available at: https://www.epa.gov/lead-air-pollution/national-ambient-air-quality-standards-naaqs-lead-pb (Accessed 26 October 2017).

5. Slootweg J., Maximilian P., Hettelingh J. *Progress in the modelling of critical thresholds and dynamic modelling, including impacts on vegetation in Europe. CCE Status Report 2010.* Hettelingh. – Netherlands, National Institute for Public Health and the Environment, 2010. 8 p.

6. *Protocol to the 1979 Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution on heavy metals with amendments adopted at the 31st session of the Executive Body.* United Nations, 2013. 40 p.

7. *EBAS database.* Available at: http://ebas.nilu.no (Accessed 20 October 2017).

8. *Aas W., Bohlin-Nizzetto P. Heavy metals and POP measurements 2013. EMEP/CCC-Report 3/2015.* Kjeller, Norway, Norwegian Institute for Air Research, 2015. 145 p.

9. *AirBase – The European air quality database*. Available at: https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/aqereporting-2 (Accessed 25 October 2017).

10. Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. *Official Journal,* 2005, L 23, pp. 3–16.

11. Guerreiro C. B. B., Foltescu V., Leeuw F. Air quality status and trends in Europe. *Atmospheric Environment*, 2014, vol. 98, pp. 376–384. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.09.017

12. *National Trends in Lead Levels.* Available at: https://www.epa.gov/air-trends/lead-trends (Accessed 25 October 2017).

13. *WebDab – EMEP database.* Available at: http://www.ceip.at/ ms/ceip_home1/ceip_home/webdab_emepdatabase (Accessed 26 April 2018).

14. *National Air Pollutant Emission Trends*, *1900–1998*. EPA-454/R-00-002. March 2000. Available at: https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/ 2000ETJA.PDF?Dockey=2000ETJA.PDF (Accessed 25 October 2017).

15. *National Air Quality and Emissions Trends Report Special studies. 2003 Special Studies Edition*. EPA 454/R-03-005. Available at: https://www.epa.gov/sites/production/files/2017–11/documents/trends_report_2003.pdf (Accessed 25 October 2017).

16. *Report on the Environment Lead Emissions*. Available at: https://www.epa.gov/roe (Accessed 25 October 2017).

17. *Air pollution trends in the EMEP region between 1990 and 2012*. EMEP/CCC-Report 1/2016., Kjeller, Norway, Norwegian Institute for Air Research, 2016. 105 p.

18. *EMEP-MSCE data of heavy metals for the EMEP region*. Available at: http://www.msceast.org/index.php/pollution-assessment/emep-domain-menu/data-hm-pop-menu(Accessed 26 April 2018).

19. Travnikov O., Ilyin I., Rozovskaya O., Tista M., Wankmueller R. *Joint CEIP/MSC-E technical report on emission inventory improvement for heavy metals modeling.* Technical Report CEIP 1/2017. Vienna, 2017. 43 p.

20. *Kakareka* S., Gromov. S., Pacyna J., Kukharchyk T. Estimation of *Heavy Metal* Emission Fluxes on the Territory of the NIS. *Atmospheric Environment*, 2004, vol. 38, no. 40, pp. 7101–7109. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.03.079

21. Nriagu J. O. *A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. Nature,* 1989, vol. 338, no. 6210, pp. 47–49. https://doi.org/10.1038/338047a0

22. Pacyna J. M., Scholtz M. T., Li Y.-F. *Global Budgets of Trace Metal Sources. Environmental Reviews,* 1995, vol. 3, no. 2, pp. 145–159. https://doi.org/10.1139/a95-006

23. Laidlaw M. A. S., Zahran S., Mielke H. W., Taylor M. P., Filippelli G. M. *Re-suspension of lead contaminated urban soil as a dominant source of atmospheric lead in Birmingham, Chicago, Detroit and Pittsburgh, USA. Atmospheric Environment,* 2012, vol. 49, pp. 302–310. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.11.030

Информация об авторе

Какарека Сергей Витальевич – доктор техн. наук, доцент, зав. лаб. трансграничного загрязнения, Институт природопользования, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220114, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sk001@yandex.ru

Information about the author

Sergey V. Kakareka – D. Sc. (Engineering), Assistant Professor, Head of the Laboratory, Institute of Nature Management, National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skorina Str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sk001@yandex.ru

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

УДК 667.63
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-478-486

Поступила в редакцию 19.12.2017
Received 19.12.2017

В. В. Комарь, Н. В. Кулинич, Н. П. Крутько

Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВЫХ ЭПОКСИ-ПОЛИЭФИРНЫХ КРАСОК, СОДЕРЖАЩИХ УСКОРИТЕЛИ ОТВЕРЖДЕНИЯ

Аннотация. В результате исследования установлен характер влияния ускорителей отверждения (гетероциклический амин и цинксодержащий ускоритель) на структуру, физико-механические и защитные свойства покрытий на основе порошковых эпокси-полиэфирных композиций. Введение ускорителей в состав композиций влияет на глубину и скорость процесса отверждения пленкообразователей и обеспечивает возможность снижения температуры отверждения. Установлено, что применение гетероциклического аминного ускорителя более эффективно, чем цинксодержащего ускорителя. Для композиций, содержащих гетероциклический амин, наблюдается снижение времени гелеобразования и повышение комплекса физико-механических и защитных характеристик покрытий, которые оценивались по стойкости покрытий к статическому воздействию 3 %-ного раствора хлорида натрия. Показано, что изменения защитных свойств покрытий в зависимости от состава коррелируют со структурными параметрами полимерной пленки и обусловлены формированием пространственной структуры полимера с различной плотностью поперечных связей. Применение смесей исследованных ускорителей отверждения приводит к росту плотности пространственной сетки полимера, что обеспечивает высокие защитные свойства покрытий к действию агрессивных электролитов за счет снижения проницаемости агрессивных сред в материал покрытий. За 5000 ч испытаний не наблюдается очагов подпленочной коррозии и нарушения сплошности покрытий (пузыри, отслаивание, сморщивание, растрескивание) в сравнении с базовыми составами, не содержащими ускорители.

Ключевые слова: эпокси-полиэфирные порошковые краски, ускорители отверждения, время гелеобразования, тангенс угла диэлектрических потерь, структура, защитные свойства.

Для цитирования. Комарь, В. В. Защитные покрытия на основе порошковых эпокси-полиэфирных красок, содержащих ускорители отверждения / В. В. Комарь, Н. В. Кулинич, Н. П. Крутько // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 4. – С. 478–486. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-478-486

V. V. Komar, N. V. Kulinich, N. P. Krutko

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

STRUCTURE AND PROTECTIVE PROPERTIES OF EPOXY-POLYESTER POWDER COATINGS CONTAINING CURING ACCELERATORS

Abstract. As a result of the study, the effect of curing accelerators (heterocyclic amine and zinc-containing accelerator) on the structure, physico-mechanical and protective properties of coatings based on powder epoxy-polyester compositions was established. The introduction of accelerators into the compositions affects the depth and speed of the curing process of film formers and provides the possibility to reduce the curing temperature. It has been established that the use of heterocyclic amine accelerator is more effective than a zinc-containing catalyst. For compositions containing heterocyclic amine, a decrease in gel time and an increase in the complex of physico-mechanical and protective characteristics of the coatings are observed, which were evaluated for the resistance of the coatings to the static action of a 3 % solution of sodium chloride. It is shown that changes in the protective properties of coatings, depending on the composition, correlate with the structural parameters of the polymer film and are due to the formation of the spatial structure of the polymer with different cross-link density. The use of mixtures of the investigated curing accelerators leads to an increase in the density of the polymer spatial network. This provides high

© Комарь В. В., Кулинич Н. В., Крутько Н. П., 2018

protective properties of coatings to the action of aggressive electrolytes by reducing the permeability of corrosive media into the coating material. For 5000 hours of testing there are no pockets of corrosion under a film and no significant disruption of the continuity of the coatings (bubbles, peeling, wrinkling and cracking) in comparison with the basic compositions that do not contain accelerators.

Keywords: Epoxy-polyester powder coatings, curing accelerators, gel time, tangent of the dielectric loss angle, structure, protective properties

For citation. Komar V. V., Kulinich N. V., Krutko N. P. Structure and protective properties epoxy-polyester powder coatings containing curing accelerator. *Vestsi Natsyyanal' nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navyk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol. 54, no. 4, pp. 478–486 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-478-486

Введение. Самым распространенным видом порошковых лакокрасочных материалов (ЛКМ) являются эпокси-полиэфирные (или гибридные) порошковые краски. Эпокси-полиэфирные порошковые краски получают на основе смеси пленкообразователей: эпоксидных и высокомолекулярных полиэфирных смол, содержащих свободные концевые карбоксильные группы, обеспечивающие образование пространственной сетки при взаимодействии с эпоксидными группами. Отверждение протекает в основном при температуре 180 °С. Массовое соотношение эпоксидной и полиэфирной смол может изменяться от 60:40 до 10:90. Точное соотношение определяется исходя из конкретной области применения покрытий. В сравнении с покрытиями на основе эпоксидных порошковых красок, эпокси-полиэфирные покрытия стойки к перегреву при отверждении и имеют более высокую атмосферостойкость (обладают меньшей тенденцией к мелению и более высокой устойчивостью к пожелтению). Основной недостаток покрытий на основе эпокси-полиэфирных красок в сравнении с эпоксидными – это более низкая стойкость к воздействию растворителей и низкие антикоррозионные свойства.

Для ускорения и снижения температуры отверждения эпокси-полиэфирных красок используют либо высокореакционные полиэфиры, либо ускорители отверждения (соединения цинка, третичные амины, фосфаты и фосфиты и др.) [1].

Цель данной работы – исследование условий формирования, структуры и свойств покрытий на основе эпокси-полиэфирных композиций, содержащих ускорители отверждения.

Материалы и методы испытаний. Для исследования использовали эпокси-полиэфирные композиции при соотношении эпоксидного олигомера (ЭО) к полиэфирной смоле 30:70. Композиции получали методом экструзионного смешения компонентов в расплаве с использованием двухшнекового экструдера. В качестве пленкообразующих использовали бинарные смеси эпоксидного олигомера и насыщенного полиэфира с концевыми карбоксильными группами с различной температурой стеклования (*Tg*). Характеристики используемых пленкообразователей представлены в табл. 1.

Таблица 1. **Характеристики бинарных смесей эпоксидного олигомера и полиэфирного насыщенного полиэфира**

Table 1. **Characteristics of binary mixtures of epoxy oligomer and polyester saturated polyester**

Образец	Эпоксидный олигомер			Карбоксилсодержащий насыщенный полиэфир		
	марка	эпоксидный эквивалентный вес, г/экв	температура стеклования, °С	марка	кислотное число, мг КОН/г	температура стеклования, °С
1, 2, 5, 7	D.E.R. 663 UE	740–800	51	Crylcoat 1771–3	30–36	56
6	Eposir 7168 PG	650–720	49	Sirales PE 8421	32–40	54
3, 4	Eposir 7168 PG	650–720	49	Sirales PE 8440	32–40	65

В качестве наполнителя в составе композиций использовали смесь диоксида титана и синтетического микробарита (бланфикса), в качестве ускорителей процесса отверждения – цинксодержащий ускоритель (К1) и аминный гетероциклический ускоритель (К2), содержащий подвижный атом водорода, применение которого, как было показано ранее [2], позволяет снизить температуру отверждения порошковых полиэфирных красок на 20 °С.

Время гелеобразования измеряли на приборе гель-тестер GT 16 по стандарту ГОСТ ИСО 8130.6 [3], твердость покрытий по Бухгольцу на приборе Elcometer 3095 – ГОСТ 22233 [4], прочность при ударе на приборе У-2М – ГОСТ 4765 [5], прочность покрытий при растяжении на приборе

Elcometer – ГОСТ 29309 [6], адгезию методом решетчатых надрезов – ГОСТ 15140 [7]. Оценку защитных свойств покрытий проводили весовым методом при погружении покрытий в раствор хлорида натрия. Оценку внешнего вида покрытий после испытаний проводили по ГОСТу 9.407 [8]. Коэффициент сорбции хлорида натрия рассчитывали по ГОСТу 12020 [9]. Тангенс угла диэлектрических потерь покрытий определяли по ГОСТу 22372 [10].

Результаты и их обсуждение. Для исследования использовали порошковые эпокси-полифирные композиции со средним размером частиц d_{50} – 40мкм. Мелкая фракция (до 10 мкм) не превышала 5–6 %.

Эффективность действия ускорителей оценивали по времени гелеобразования порошковых композиций и изменению физико-механических свойств покрытий, отвержденных при различных температурах (табл. 2.). Как следует из данных табл. 2., с увеличением температуры отверждения наблюдается уменьшение времени гелеобразования. Введение ускорителей также приводит к снижению времени гелеобразования в сопоставлении с базовыми составами красок, причем в большей мере это наблюдается для композиций, содержащих гетероциклический аминный ускоритель К2 (образцы 2, 4). Время гелеобразования для порошковых композиций на основе насыщенных полиэфиров с более высокой температурой стеклования Tg = 65 °С (образцы 3, 4) ниже, чем для композиций на основе полиэфира с Tg = 56 °С (образцы 1, 2). Из сопоставления физико-механических показателей покрытий на основе образцов 1, 2 и 3, 4 следует, что введение К2 в состав композиций приводит к повышению прочности на удар при отверждении покрытий при более низкой температуре (170 °С).

Таблица 2. **Влияние ускорителей на технологические свойства порошковых композиций и физико-механические свойства покрытий, отвержденных при различных температурах**

Table 2. **Influence of curing accelerators on technological properties of powder compositions and physical and mechanical properties of coatings cured at different temperatures**

Номер образцов	Температура, °С	1	2	3	4	5	6	7
Тип /содержание катализатора, мас. %	–	0	К2/0,6	0	К2/0,6	К1/3,0	К1+К2/3,0+1,2	К1+К2/3,0+1,2
Время гелеобразования,	160	470	370	408	–	370	405	360
	170	440	320	382	315	305	330	280
	180	335	235	315	215	220	205	195
Прочность при ударе, см	160	50	60	50	60	70	40	40
	170	90	100	100	110	100	50	50
	180	100	110	120	120	100	60	70
Прочность при растяжении, мм	160	–	–		–	–	–	5,1
	170	11	12	13,2	13,8	6,1	5,14	5,5
	180	11,2	13	13,4	14	8,2	6,0	7,0
Прочность при изгибе, мм	180	1	1	1	1	1	3	3
Твердость по Бухгольцу, усл. ед.	160	–	–		–	100	100	–
	170	91	95	100	100	105	105	95
	180	95	100	100	100	111	105	105
Адгезия, балл	–	1	1	1	1	1	1	1

Следует отметить, что использование смесей ускорителей К1 и К2 (образцы 6, 7) приводит к снижению прочности покрытий на удар и прочности при растяжении, что, возможно, связано с формированием достаточно жесткой сетчатой структуры полимера, обусловленной высокой концентрацией К2. При снижении концентрации К2 прочностные показатели увеличиваются. Из сопоставления физико-механических показателей покрытий, отвержденных при различных температурах, можно сделать вывод, что введение ускорителей в состав композиций позволяет снизить температуру отверждения до 170 °С.

Как известно [11–13], тангенс угла диэлектрических потерь является чувствительным параметром, характеризующим процесс отверждения полимерных композиционных материалов. Резкое увеличение tg δ на кривых tg δ = $f(T)$ с повышением температуры обусловлено размяг-

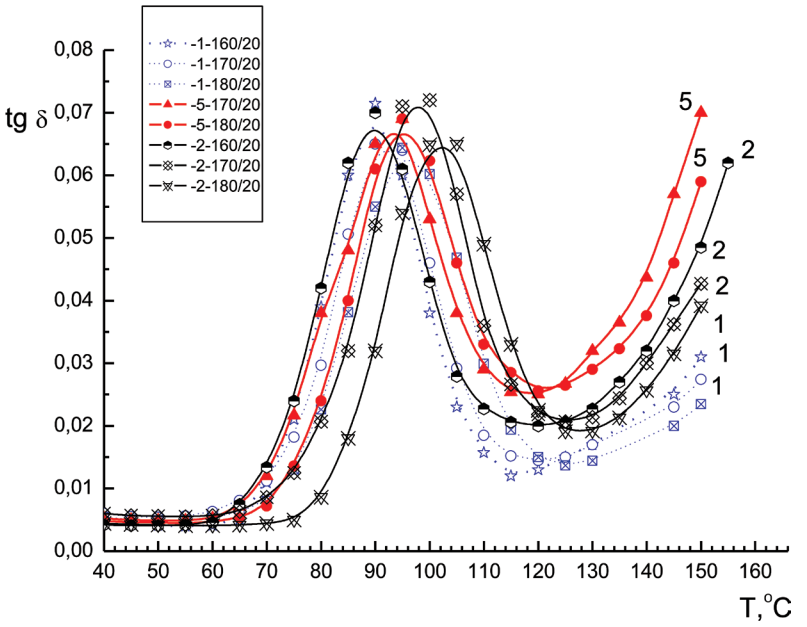


Рис. 1. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь покрытий на основе базового состава (*1*), содержащих ускорители К1 (*5*) и К2 (*2*). Номера образцов соответствуют номерам табл. 1, 2. Температура и время отверждения указаны в обозначениях к кривым

Fig. 1. Temperature dependences of the tangent of the dielectric loss angle of coatings based on the base composition (*1*) containing K1 (*5*) and K2 (*2*) accelerators. The sample numbers correspond to the numbers of tables 1, 2. The temperature and time of curing are indicated in the designations of the curves

чением покрытий, сдвиг кривых tg δ = *f*(*T*) в сторону больших температур свидетельствует о более высокой теплостойкости покрытий и соответственно о более высокой плотности сшивки сетчатой структуры полимера. Авторы работы [11] указывают на хорошую корреляцию между температурами размягчения $T_р$, определенным по кривым tg δ = *f*(*T*) и термомеханическим кривым.

Для оценки структуры отвержденных покрытий были измерены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (tg δ). Характеристикой теплостойкости материала служила температура размягчения (стеклования), которую определяли в точке пересечения касательных, проведенных к кривой температурной зависимости на втором участке подъема величины tg δ на кривых tg δ = *f*(*T*)

На рис. 1 представлены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь покрытий, отвержденных при различных температурах, для базового состава, не содержащего ускорителей (кривые *1*) и покрытий, содержащих ускорители К2 (кривые *2*) и К1 (кривые *5*). В качестве пленкообразователей использовали эпоксидный олигомер D.E.R. 663 UE и карбоксилсодержащий насыщенный полиэфир Crylcoat 1771–3 (табл. 1). Следует отметить, что на кривых tg δ = *f*(*T*) наблюдаются максимумы в низкотемпературной области 60–90 °С, которые, согласно [14], можно отнести к подвижности больших кинетических агрегатов – узлов физической сетки. При введении в состав композиций ускорителей К1 и К2 наблюдается сдвиг кривых в сторону более высоких температур, что свидетельствует о более высокой теплостойкости покрытий и соответственно о более высокой плотности сшивки сетчатой структуры полимера в сравнении с базовыми составами. Из сопоставления температур размягчения ($T_р$), определенных по данным рис. 1, следует, что применение гетероциклического аминного ускорителя К2 более эффективно, чем цинксодержащего ускорителя К1. Покрытия, содержащие К2, имеют более высокую теплостойкость и соответственно более высокую плотность поперечных связей сетчатой структуры полимера, чем покрытия, содержащие К1 (табл. 3). При этом для образцов, содержащих К2, величина $T_р$, соответствующая $T_р$ для базового образца № 1, отвержденного при 180 °С, достигается при меньшей температуре отверждения (160 °С).

Таблица 3. **Влияние ускорителей на температуру размягчения покрытий**

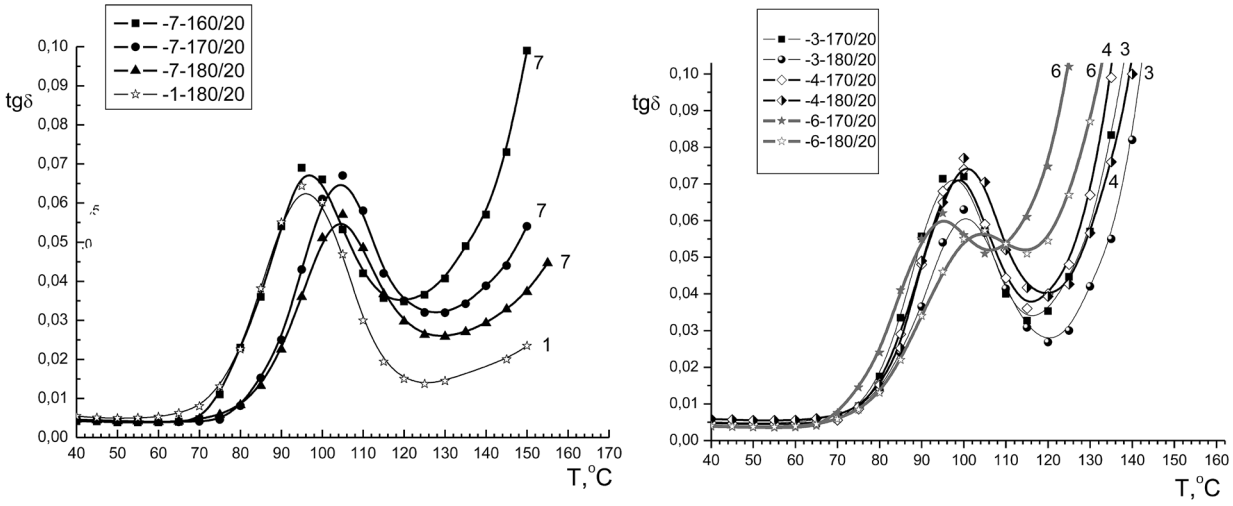
Table 3. **Effect of accelerators on the softening temperature of coatings**

Образец	Термовременные режимы отверждения, °С/мин		
	160/20	170/20	180/20
1	120	122	127
2	128	132	134
5	–	124	129
7	128	134	138

Примечание. Номера образцов соответствуют номерам табл.1 и 2.

В случае применения смеси ускорителей при отверждении покрытий в интервале температур 170–180 °С также наблюдается увеличение температур размягчения покрытий, а также сдвиг максимумов в низкотемпературной области от 94 °С (кривые *1*–180/20 и *7*–160/20) до 106 °С (кривые *7*–170/20, *7*–180/20), что, согласно [15], свидетельствует о росте плотности сетчатой структуры полимера и средней молярной массы цепей между узлами сетки (рис. 2, *а*, табл. 3).

На рис. 2, *б* представлены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь покрытий, отличающиеся от вышерассмотренных, молекулярными характеристиками используемых пленкообразователей. В качестве пленкообразователей (табл. 1) использовали эпоксидный олигомер Eposir 7168 PG и карбоксилсодержащие насыщенные полиэфиры Sirales PE 8440 (*Tg* = 65 °С) и Sirales PE 8421 (*Tg* = 56 °С). Как видно из данных рис. 2, *b*, в случае применения полиэфира с более высокой молекулярной массой (*Tg* = 65 °С), введение ускорителя К2 (кривые *4*) практически не влияет на теплостойкость покрытий в сравнении с базовым составом (кривые *3*), не содержащим К2. При равных термовременных режимах отверждения не наблюдается изменения $T_р$ для образцов *3* и *4*, что, по-видимому, обусловлено полным отверждением покрытий в данных условиях. При использовании полиэфира с более низкой температурой стеклования (*Tg* = 56 °С) наблюдается уменьшение относительной теплостойкости покрытий (кривые *6*), что свидетельствует о формировании структуры полимера с меньшей плотностью поперечных связей.



a *b*

Рис. 2. Влияние смеси ускорителей (*а*) и температуры стеклования полиэфира (*b*) на температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь. Номера образцов соответствуют номерам табл. 1, 2. Температура и время отверждения указаны в обозначениях к кривым

Fig. 2. Influence of the accelerator mixture (*a*) and the glass transition temperature of the polyester (*b*) on the temperature dependences of the dielectric loss tangent. The sample numbers correspond to the numbers of tables 1, 2

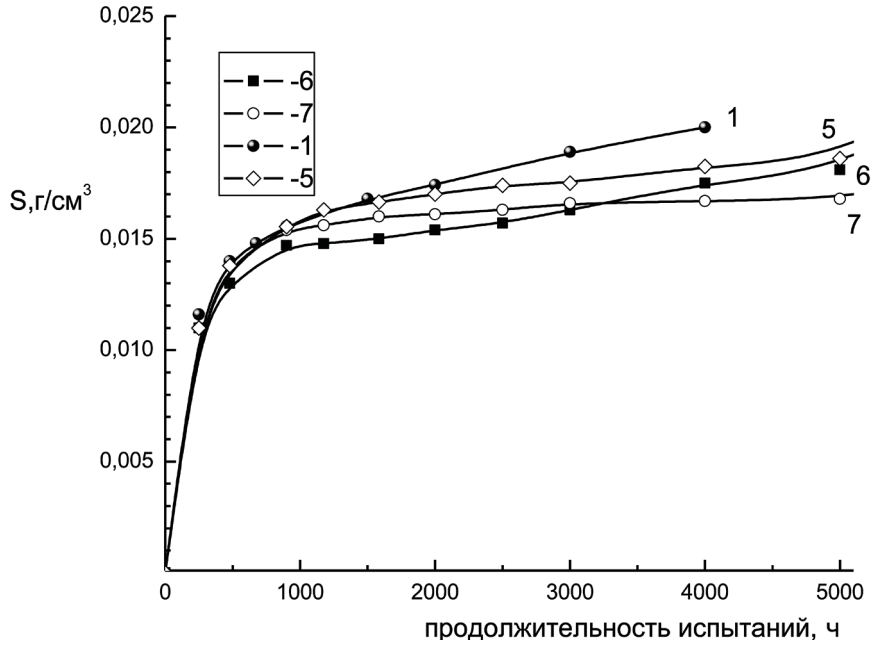


Рис. 3. Зависимость коэффициента сорбции 3 %-ного раствора хлорида натрия (*S*)от продолжительности испытаний. Номера образцов соответствуют номерам табл. 1, 2

Fig. 3. Sorption coefficient of a 3 % solution of sodium chloride (*S*) versus test duration. The sample numbers correspond to the numbers of tables 1, 2

Для оценки защитных свойств покрытий исследована стойкость покрытий, содержащих ускорители отверждения, к действию 3 %-ного раствора хлорида натрия. На рис. 3 представлено изменение коэффициента сорбции *S* от длительности испытаний. Как следует из данных рис. 3, до 2000 ч экспозиции покрытий в растворе хлорида натрия величина *S* для всех покрытий практически одинакова. С ростом длительности испытаний (после достижения равновесных значений сорбции) для образцов 1, 5, 6 наблюдается монотонное увеличение коэффициента сорбции хлорида натрия. Это, возможно, связано с протеканием в покрытиях изменений, обусловленных формированием полимолекулярных слоев сорбированной воды и соли в структуре полимерной пленки [16]. Для покрытий на основе базового состава, не содержащих ускоритель, наблюдается более высокий рост коэффициента сорбции хлорида натрия, чем для покрытий, содержащих ускорители. Наблюдаемые изменения диффузионных свойств коррелируют с рассмотренными выше данными по изучению структуры покрытий, и обусловлены формированием пространственной структуры полимера с различной частотой поперечных связей. Покрытия, структура которых характеризуется более высокой плотностью поперечных связей (рис. 2, *а*, кривая *7*) имеют более высокие барьерные свойства: коэффициент сорбции раствора хлорида натрия практически не изменяется от 1000 до 5000 ч испытаний. С увеличением длительности испытаний наблюдается нарушение целостности покрытий за счет незначительного образования пузырей, в большей мере для образцов, не содержащих ускорителей отверждения. Возникновение пузырей обусловлено как ослаблением прочности адгезионных связей на поверхности границы раздела (металл – покрытие) за счет внедрения молекул раствора на границу раздела, так различной активностью паров по обе стороны покрытия, а также наличием на границе раздела осмотически активных водорастворимых веществ. Несмотря на наличие пузырей, для всех образцов на поверхности металла после удаления покрытий не наблюдалось следов подпленочной коррозии. Результаты оценки защитных свойств покрытий, согласно [8], приведены в табл. 4. На основе сопоставления физико-механических характеристик покрытий можно отметить, что за 5000 ч испытаний в растворе хлорида натрия наблюдается достаточно высокая сохранность прочностных характеристик и адгезии.

Таблица 4. **Оценка защитных свойств покрытий после испытаний в 3 %-ном растворе хлорида натрия**

Table 4. **Evaluation of the protective properties of coatings after testing in 3 % solution of sodium chloride**

Номера образцов	1	2	3	5	6	7
Тип/содержание катализатора, мас. %	0	К2/0,6	0	К1/3,0	К1+К2/ 3,0+1,2	К1+К2/ 3,0+1,2
Толщина покрытия, мкм	105	107	95	90	100	100
Площадь разрушения, % / Оценка защитных свойств покрытий						
2000 ч	0,11/П1(S4)	0/П0	0/П0	0/П0	0/П0	0/П0
3000 ч	0,11/П1(S4)	0/П0	0,09/П1(S4)	0/П0	0/П0	0/П0
5000 ч	0,15/П1(S4),	0,05/П1(S4)	0,5/П1(S4)	0,2/П1(S4)	0/П0	0/П0
Прочность на удар*, см	100/40	100/70	100/70	100/50	60/40	70/40
Прочность при растяжении по Эриксену*, мм	11,2/4,6	13/7,2	13,4/7,2	8,2/7,0	6,0/5,0	7,0/5,0
Твердость по Бухгольцу,* усл.ед.	95//77	100/100	100/95	111/105	105/100	105/100
Адгезия,* балл	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1

Примечание. *В числителе указаны показатели до испытаний, в знаменателе после испытаний.

Заключение. В интервале температур 160–180 °С исследован процесс отверждения эпокси-полиэфирных порошковых композиций, содержащих ускорители отверждения. В результате исследования установлено влияние типа ускорителя и молекулярных характеристик используемых пленкообразователей на структуру, температуру стеклования отвержденных покрытий, скорость процесса отверждения, физико-механические и защитные свойства покрытий. Применение в бинарной смеси пленкообразователей эпоксидного олигомера и полиэфира с более низкой молекулярной массой приводит к формированию структуры полимера с меньшей плотностью поперечных связей. Показано, что введение ускорителей в состав композиций обеспечивает возможность снижения температуры отверждения (в сравнении с базовыми составами) до 170 °С. Установлено, что применение гетероциклического аминного ускорителя К2 более эффективно, чем цинксодержащего ускорителя К1: для композиций, содержащих гетероциклический амин К2 , наблюдается снижение времени гелеобразования и повышение физико-механических характеристик покрытий. Покрытия на основе порошковых композиций, содержащих ускоритель К2, имеют более высокую теплостойкость и соответственно более высокую плотность поперечных связей сетчатой структуры полимера, чем покрытия, содержащие К1. Применение смесей исследованных ускорителей приводит к росту частоты пространственной сетки полимера, что обеспечивает высокие защитные свойства покрытий к действию агрессивных электролитов за счет снижения проницаемости агрессивных сред в материал покрытий.

Список использованных источников

1. Яковлев, А. Д. Порошковые краски / А. Д. Яковлев. – Л.: Химия, 1978. – 216 с.

2. Влияние ускорителя на структуру и свойства антикоррозионных покрытий на основе порошковых полиэфирных красок / В. В. Комарь [и др.] // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: материалы X Междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 15–16 окт. 2013г. – Минск: Беларус. навука, 2014. – С. 165–171.

3. ГОСТ ИСО 8130.6-2002. Краски порошковые. Определение времени желатинизации термореактивных порошковых красок при заданной температуре. Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2003. – 3 с.

4. ГОСТ 22233-2001. Профили прессованные из алюминиевых сплавов для светопрозрачных ограждающих конструкций: техн. условия. – Минск: Минсктиппроект, 2004. – 26 с. – (Межгосударственный стандарт).

5. ГОСТ 4765-73. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе. – М.: Изд-во стандартов, 1994. – 8 с.

6. ГОСТ 29309-92. Покрытия лакокрасочные. Определение прочности при растяжении. - М.: ИПК изд-во стандартов, 2004. – 8 с.

7. ГОСТ 15140-78. Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии. – М.: Стандартинформ, 2009. – 12 с.

8. ГОСТ 9.407-2015. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Метод оценки внешнего вида. – Минск: Госстандарт, 2016. – 39 с.

9. ГОСТ 12020-72. Пластмассы. Методы определения стойкости к действию химических сред. – М.: ИПК изд-во стандартов, 1997. – 24 с.

10. ГОСТ 22372-77. Материалы диэлектрические. Методы определения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в диапазоне частот от 100 до 5×10 в ст. 6 Гц. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1977. – 28 с.

11. Диэлектрические свойства эпоксидных компаундов / С. Н. Антонов [и др.] // Пластические массы. – 1967. – № 2 – С. 37–38.

12. Касатонов, И. С. Метод контроля процесса отверждения полимерных композитов по диэлектрическим характеристикам / И. С. Касатонов // Вопросы современной науки и практики. – 2012. – № 1. – С. 353–357.

13. Влияние наполнения на диэлектрические и деформационные свойства эпоксидных покрытий / Ф. М. Смехов [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1973. – № 6. – С. 31–33.

14. Чернин, И. З. Эпоксидные полимеры и композиции / И. З. Чернин, Ф. М. Смехов, Ю. В. Жердев. – М.: Химия, 1982. – 232 с.

15. Фабуляк, Ф. Г. Исследование молекулярной подвижности в поверхностных слоях полиуретанов / Ф. Г. Фабуляк, Ю. С. Липатов // Высокомол. соед. Сер. А. – 1970. – Т. 12, № 4. – С. 738–741.

16. Манин, В. Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации / В. Н. Манин, А. Н. Громов. – Л.: Химия, 1980. – 248 с.

References

1. Yakovlev A. D. *Powder paints*. Leningrad, Chemistry Publ., 1978. 216 p. (in Russian).

2. Komar V. V., Pohodina T. A., Ovseyenko L. V. Influence of the accelerator on the structure and properties of anticorrosive coatings based on polyester powder paints. *Energo- i materialosberegayushchie ekologicheski chistye tekhnologii: materialy X Mezhdunar. nauch.- tekhn. konf., Grodno, 15–16 okt. 2013g.* [Energy and material-saving environmentally friendly technologies: materials X International Scientific and Technical Conference, Grodno, October 15–16, 2013]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ, 2014, pp. 165–171 (in Russian).

3. State Standard ISO 8130.6-2002. *Powder paints. Determination of jellification time of thermosetting powder paints at a given temperature*. Minsk, Interstate Council for Standardization, Metrology and Certification, 2003. 3 p. (in Russian).

4. State Standard 22233-2001. *Alluminium alloy extruded sections for translucent envelopes. General specifications.* Minsk, Minsktipproekt Publ., 2004. 26 p. (in Russian).

5. State Standard 4765-73. *Paint and lacquer materials. Method for determination of impact resistance.* Moscow, Standards publishing house, 1994. 8 (in Russian).

6. State Standard 29309-92. *Paint coatings. Determination of tensile strength*. Moscow, Standards publishing house, 2004. 8 p. (in Russian).

7. State Standard 15140-78. *Paintwork materials. Methods for determination of adhesion*. Moscow, Standartinform Publ., 2009. 12 p. (in Russian).

8. State Standard 9.407-2015.*Unified system of corrosion and ageing protection. Paint coatings. Method of appearance rating.* Minsk, Gosstandart Publ., 2016. (in Russian).

9. State Standard 12020-72. *Plastics. Testing methods of plastics resistance to chemical substances*. Moscow, Publishing house of standards, 1997. 24 p. (in Russian).

10. State Standard 22372-77. *Dielectric materials. Methods of determination of permittivity and power factor within a frequency range of 100 to 5×10 in 6 Hz*. Moscow, State committee of the USSR on standards, 1977. 28 p. (in Russian).

11. Antonov S. N., Gurman I. M, Kovrgina V. V., Dielectric properties of epoxy compounds. *Plasticheskie massy* [Plastic materials], 1967, no. 2, pp. 37–38 (in Russian).

12. Kasatonov I. S. Method for controlling the curing process of polymer composites based on dielectric charachteristics. *Voprosy sovremennoy nauki i praktiki = Problems of Contemporary Science and Practice. Vernadsky University*, 2012, no. 1, pp. 353–357 (in Russian).

13. Smehov F. M. Influence of filling on the dielectric and deformation properties of epoxy coatings. *Lakokrasochnie materialy I ikh primenenie = The Russian Coatings Journal*, 1973, no. 6, pp. 31–33 (in Russian).

14. Chernin I. Z., Smehov F. M., Zherdev Yu. V. *Epoxy polymers and compositions*. Moscow, Chemistry Publ., 1982. 232 p. (in Russian).

15. Fabulyak F. G., Lipatov Yu. S. Investigation of molecular mobility in surface layers of polyurethanes. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya. Seriya A = Polymer Science. Series A*, 1970, vol. 12, no. 4, pp.738–741 (in Russian).

16. Manin V. N., Gromov A. N. Physicochemical resistance of polymer materials under operating conditions. Leningrad, Chemistry Publ., 1980. 248 p. (in Russian).

Информация об авторах

Комарь Валентина Васильевна – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kvv@igic.bas-net.by

Кулинич Наталья Владимировна – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Крутько Николай Павлович – академик, д-р хим. наук, зав. отделом, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

Information about the authors

Valentina V. Komar – Ph. D. (Chemisry), Leading Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kvv@igic.bas-net.by

Natallia V. Kulinich – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Nikolai P. Krutko – Academician, D. Sc. (Chemistry), Head of the Department, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

АГЛЯДЫ

REVIEWS

УДК 504.06
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-487-504

Поступила в редакцию 16.02.2018
Received 16.02.2018

Т. И. Кухарчик

Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПЕНООБРАЗОВАТЕЛИ ДЛЯ ТУШЕНИЯ ПОЖАРОВ: ПРОИЗВОДСТВО, ПРИМЕНЕНИЕ, ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ

Аннотация. Обобщена информация о производстве и использовании фторсодержащих пенообразователей, предназначенных для пенного тушения пожаров с участием нефтепродуктов и других легковоспламеняющихся жидкостей, и экологических последствиях. Показано, что использование при их производстве поли- и/или перфторированных соединений привело к появлению в окружающей среде большой группы опасных химических веществ, в том числе перфтороктановой сульфоновой кислоты (ПФОС), пентадекафтороктановой кислоты (ПФОК), перфторгексановой сульфоновой кислоты (ПФГСК). Приведены общие сведения о фторсодержащих пенообразователях, их производителях и маркировках, свойствах, возможных объемах производства и применения в глобальном масштабе. Показано, что применение фторсодержащих пенообразователей при тушении пожаров, а также во время учебных тренировок приводит к непосредственному поступлению ПФОС, ПФОК и других фторсодержащих соединений в окружающую среду. Обсуждаются результаты исследований, выполненных в различных странах ЕС, Норвегии, США, Канаде и Австралии, свидетельствующие о высоких концентрациях ПФОС, ПФОК и других фторсодержащих соединений в подземных и поверхностных водах, а также в почвах. Наиболее высокие уровни загрязнения выявлены в местах применения фторсодержащих пенообразователей. Показана опасность поступления фторсодержащих соединений в организм человека с загрязненной питьевой водой и продуктами питания.

Ключевые слова: фторсодержащие пенообразователи, пожаротушение, перфтороктановая сульфоновая кислота (ПФОС), пентадекафтороктановая кислота (ПФОК), стойкие органические загрязнители, загрязнение окружающей среды

Для цитирования. Кухарчик, Т. И. Фторсодержащие пенообразователи для тушения пожаров: производство, применение, экологические последствия / Т. И. Кухарчик // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, №4. – С. 487–504. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-487-504

T. I. Kukharchyk

Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

FLUORINATED FIRE-FIGTHING FOAMS: MANUFACTURE, APPLICATIONS, ECOLOGICAL CONSEQUENCES

Abstract. Information on the production and use of fluorine-containing foaming agents intended for foam extinguishing of fires with oils and other flammable liquids as well as ecological consequences are reviewed in the article. It is shown that poly- and/or perfluorinated compounds usage for fire-fighting foam production led to the emergence of a large group of hazardous chemicals in the environment, including perfluorooctane sulfonic acid (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorohexane sulfonic acid (PFHxS). General information about fluorine-containing foaming agents, their manufacturers and labelling, properties, possible volumes of production and application on a global scale are given. It is shown that the use of fire-fighting foam to extinguish fires, as well as during training, leads to direct discharges of PFOS, PFOA and other fluorine-containing compounds into the environment. The results of studies carried out in various EU countries, Norway, the USA, Canada and Australia, which testify to high concentrations of PFOS, PFOA and other fluoride-containing compounds in groundwater and surface waters as well as in soils, are discussed. The highest levels of contamination are found in the sites

© Кухарчик Т. И., 2018

where fluorine-containing foaming agents are used. The danger of fluoride-containing compounds entering the human body with contaminated drinking water and food products is shown.

Keywords: fluorine-containing foaming agents, fire fighting, perfluorooctane sulfonic acid (PFOS), pentadecafluorooctanoic acid (PFOA), persistent organic pollutants, environmental pollution

For citation. Kukharchyk, T. I. Fluorinated fire-figthing foams: manufacture, applications, ecological consequences. Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series, 2018, vol. 54, no. 4, pp. 487–504 (In Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-487-504

Введение. Фторсодержащие пенообразователи, зарекомендовавшие себя как эффективные препараты для оперативного тушения пожаров при горении нефтепродуктов и других видов легковоспламеняющихся жидкостей, на протяжении почти двух десятилетий рассматриваются с точки зрения их негативного воздействия на природные экосистемы и здоровье человека. Применение таких пенообразователей, содержащих в составе полностью (пер-) или частично (поли-) фторированные соединения, привело к появлению в окружающей среде большой группы опасных химических веществ, в том числе перфтороктановой сульфоновой кислоты (ПФОС), пентадекафтороктановой кислоты (ПФОК), перфторгексановой сульфоновой кислоты (ПФГСК) и других. К настоящему времени получены доказательства негативного воздействия указанных веществ на здоровье человека, обусловленные их токсичностью и способностью к биоаккумуляции. Установлено, что содержащиеся в пенообразователях фторсодержащие ПАВ при поступлении в окружающую среду не деградируют, накапливаются в живых организмах и являются токсичными [1–3].

В настоящее время ПФОС, ПФОК и другие фторсодержащие соединения обнаруживаются практически повсеместно в различных компонентах природной среды, в том числе в биотических компонентах и организме человека. Однако наиболее высокие уровни загрязнения поверхностных и подземных вод, донных отложений и почв выявлены в местах тушения пожаров, а также как результат проведения испытаний/тренировок на военных базах, в аэропортах и на других объектах [4–8 и др.]. При этом высокие концентрации ПФОС, ПФОК, ПФГСК и других фторсодержащих соединений сохраняются в компонентах природной среды даже спустя десятилетия после прекращения применения пенообразователей. Кроме того, загрязнение окружающей среды зафиксировано в случаях применения пенообразователей, не содержащих ПФОС и ПФОК в коммерческих продуктах; их появление в компонентах природной среды явилось следствием деградации прекурсоров указанных соединений, которые считались безопасными. Во многих странах ЕС, США и Австралии выполнены исследования и получены доказательства поступления ПФОС, ПФОК и других опасных веществ в организм человека с питьевой водой, оказавшейся загрязненной вследствие применения фторсодержащих пенообразователей [9].

Осознание опасности ПФОС и ПФОК привело к значительному ограничению их производства и прекращению применения для получения фторсодержащих пенообразователей. ПФОС, ее соли и перфтороктановый сульфонилфторид включены в Стокгольмскую конвенцию о СОЗ в 2009 г. [10]. ПФОК, ее соли и родственные ПФОК соединения в октябре 2017 г. на 13-м заседании Комитета по рассмотрению СОЗ рекомендованы Конференции Сторон для включения в Приложение А или В [11]. С 2017 г. как кандидаты в СОЗ рассматриваются ПФГСК, ее соли и родственные ПФГСК соединения [12].

Однако несмотря на принимаемые меры, проблемы предотвращения поступления фторсодержащих соединений в окружающую среду с пенообразователями сохраняют актуальность. С одной стороны, это связано с продолжающимся использованием имеющихся запасов пенообразователей, произведенных в разные годы с разными фторсодержащими ПАВ, с другой – со способностью к трансформации фтортеломеров в более токсичные соединения по сравнению с исходными техническими продуктами (с образованием ПФОС, ПФОК, ПФГСК и других веществ).

В Беларуси и России производятся и используются фторсодержащие пенообразователи, однако сведения о них очень ограничены и касаются лишь некоторых их свойств [13–16]. Данных о содержании ПФОС, ПФОК, других фторсодержащих соединений в технических смесях и в компонентах природной среды нет.

Все это свидетельствует об актуальности обобщения доступной информации о производстве и составах фторсодержащих пенообразователей в разных странах, а также уровнях и особен-

ностях загрязнения компонентов природной среды пер- и полифторированными соединениями в местах применения пенообразователей.

Информационной основой данной работы явились научные публикации, справочная информация, документы и отчеты Секретариата Стокгольмской конвенции о СОЗ, Организации экономического сотрудничества и развития (OECD), Европейского химического агентства (ECHA), сайты предприятий и компаний – поставщиков продукции, другая доступная информация.

Общие сведения о фторсодержащих пенообразователях. Пенное тушение пожаров с использованием фторсодержащих пленкообразующих пенообразователей признано одним из самых эффективных способов их ликвидации на объектах, связанных с возгоранием нефтепродуктов или других горючих жидкостей. Различают фторсодержащие водные, спиртоустойчивые, фторпротеиновые и спиртоустойчивые фторпротеиновые пенообразователи. Все они относятся к пенообразователям целевого назначения и применяются для тушения пожаров с участием больших объемов легковоспламеняющихся жидкостей (пожары класса B) или некоторых видов твердых материалов (пожары класса A) [7, 17, 18]. Фторсодержащие пенообразователи используются также для подслойного тушения пожаров, с подачей пены в резервуары.

Пенные растворы на основе фторсодержащих пенообразователей не тонут после разрушения пены, а образуют на поверхности топлива пленку, которая изолирует его от горючих паров, препятствует окислению и вторичному возгоранию. Пер- и полифторированные поверхностно-активные вещества (ПАВ), применяемые при производстве пенообразователей, снижают поверхностное натяжение и способствуют образованию устойчивой пленки при высоких температурах. Эти свойства пер- и полифторированных ПАВ обеспечиваются за счет прочности фторуглеродных связей в молекуле.

Перфторированные (полностью) и полифторированные (частично) ПАВ – синтетические вещества, производство которых осуществлялось с помощью метода электрохимического фторирования и теломеризации; используемая аббревиатура для обозначения данных веществ – ПФАВ (в англоязычной литературе – PFASs). В перечне фторированных ПАВ, которые применялись для производства фторсодержащих пенообразователей, выделяются две группы соединений: перфторкарбоксилаты (англоязычная аббревиатура – PFCAs) и перфторсульфонаты (PFSAs) [19–22]. Перфторкарбоксилаты включают пентадекафтороктановую кислоту (ПФОК), хотя собственно ПФОК не применялась для производства пенообразователей. Применялись так называемые прекурсоры ПФОК, или родственные ПФОК соединения, которые способны к образованию ПФОК при деградации. Среди перфторсульфонатов выделяются перфтороктановая сульфоновая кислота (ПФОС) и перфторгексановая сульфоновая кислота (ПФГСК). К фторированным ПАВ относятся также фтортеломеры с различной длиной углеродной цепи, которые нашли широкое применение при производстве пенообразователей.

Производители и марки продукции. Впервые фторсодержащие пенообразователи, получившие название Light Water (Легкая вода), были запатентованы в 1960-х годах в США; их промышленное производство осуществлялось компанией 3M [23]. Данная компания оставалась единственным в мировом масштабе производителем фторсодержащих пенообразователей до середины 1973 г. [24]. Впоследствии такие пены производились во многих странах и регионах [19, 25–28]; среди известных компаний-производителей в США выделяются следующие (в скобках приведены марки фторсодержащих пенообразователей): 3M Company (Light Water, FC-203, 206, 600, 602), Ansul Fire Protection (Ansul, Ansulite), National Foam Systems, Inc. (Aer-O-Water, Universal), Angus Fire Anmour (Tridol, Petrosel, Alcoseal, Niagara, FR-70), Chemguard (Chemguard AFFF, Ultraguard), Buckeye (Buckeye), Dynax Corparation (Dynax), Fire Service Plus, Inc. В Европе производителями фторсодержащих пенообразователей являются: в Германии – Dr. Richard Sthamer (Moussol APS, Foamusse, Sthamer), в Швеции – Fomtec (Fomtec), в Норвегии – Solberg (Arctic Foam), в Швейцарии – Chemours (Forafac, Capstone), в Великобритании – Tyco Park (Towalex, Komet Extract, Expyrol) и Oil Technics (Aberdine Foam), во Франции – Kidde; имеются компании также в Италии, Испании и других странах. В Индии производство фторсодержащих пенообразователей осуществляется компаниями Integrated Fire Protection (Unilight AR), Amprex Safety Solution (Amprex AFFF Foam), в Китае – Langchao Fire, Shenzhen Winan Industrial Development, Xiamen Eastex, Yunlong RRE Equipment, Zhengzhou Yuheng Industry и многими другими.

В России производство фторсодержащих пенообразователей было начато гораздо позже: только в 1984 г. состоялись испытания спиртового пенообразователя ФОРЭТОЛ; имеются данные о разработке «Пленкообразующего» и «Универсального» пенообразователей, хотя из-за низкой эффективности их производство осуществлялось недолго [29]. С 1990-х годов появилась возможность использовать импортное сырье, на основе которого начали производиться различные марки пенообразователей. Согласно [15, 30], в последние годы для производства пенообразователей используются Fofarac и NOVEC. Выпускаемые виды фторсодержащих пенообразователей включают: ПО-РЗФ, ПО-6А3F, Меркуловский, Заполярный, Аквафом и др.

К фторсодержащим пенообразователям, сертифицированным на территории Республики Беларусь, относится «Барьер пленкообразующий», который производится в Беларуси на ООО «Сплендор». Как и в России, для производства данного пенообразователя используются зарубежные фторированные ПАВ [14].

Приведенный перечень наименований продукции и производителей не является исчерпывающим, он лишь свидетельствует о разнообразии первых и многочисленности вторых. Следует принимать во внимание также и те обстоятельства, что компании-производители имеют представительства во многих странах, а возможности торговых отношений практически не ограничены. Этим объясняется глобальный характер распространения фторсодержащих пенообразователей. Например, в Австралии используется продукция компании 3М, США [31]; в России – фторсодержащие пенообразователи от производителей Германии, Швеции, Франции, США и др. [32].

Состав и свойства фторсодержащих пенообразователей. Фторсодержащие пенообразователи представляют собой водные концентраты, которые помимо фторированных ПАВ, содержат другие ингредиенты, такие как растворители, углеводородные ПАВ, стабилизирующие, бактерицидные, противокоррозионные и др. добавки [13, 18, 23, 27, 33]. Содержание воды в пенообразователях варьирует от 68 до 93 %, растворителей – от 3 до 25 %, углеводородных ПАВ – от 2 до 12 %, фторированных ПАВ – от 1 до 5 %, других добавок – от менее 1 до 1,5 % [27]. По данным [34], для продления срока службы пенообразователей в них добавляют такие компоненты, как гликолевые эфиры и этилен или пропиленгликоли.

Наибольший интерес с точки зрения последствий применения и поступления загрязняющих веществ в окружающую среду представляют именно фторированные ПАВ. Вместе с тем, что касается идентификации пенообразователей, содержащих ПФОС, ПФОК или другие пер- и полифторированные ПАВ, то на основании их маркировок это сделать не представляется возможным. По сути, аббревиатура AFFF (Aqueous Film Forming Foam), принятая еще в 1960-е годы, или в русскоязычной терминологии «фторсодержащие» является основным индикатором принадлежности пенообразователей к фторсодержащим.

Получение информации о содержании конкретных соединений в пенообразователях проблематично в связи длительным периодом их производства, наличием большого перечня производителей, а также в связи с коммерческой тайной производимой продукции. Так, компания 3М в период с 1965 по 1975 г. использовала перфторированные карбоксилаты, с 1975 по 2001 г. – перфторированные сульфонаты (ПФОС) и родственные соединения [20]. С 1970-х годов начали широко применяться фтортеломеры с различной длиной углеродной цепи. В период с 2000 по 2002 г. компания 3М на добровольных началах прекратила производство фторсодержащих пленкообразующих пенообразователей, что было обусловлено опасностью ПФОС и ПФОК для природных экосистем и здоровья человека. Однако не все компании присоединились к этой программе; кроме того, продолжали использоваться уже имеющиеся запасы пер- и полифторированных соединений. В работе [35] указано, что в Китае продолжается производство таких пен на основе ПФОС.

Ограничения, коснувшиеся ПФОС, привели к необходимости поиска экологически безопасных альтернатив, способных в то же время поддерживать качество пенообразователей на нужном уровне по эффективности пожаротушения. Что касается фтортеломеров, то поскольку они также сильно фторированы, то многие соединения, так же как ПФОС и ПФОК, оказались устойчивыми к разложению и способными к биоаккумуляции [34]. Некоторые соединения деградируют в окружающей среде с образованием ПФОС, ПФОК или родственных им соединений.

В последние годы в качестве альтернативы начали применяться модифицированные фторированные (или полифторированные) фтортеломеры, зачастую представляющие собой смеси фторированных ПАВ с различными добавками. Результаты эколого-гигиенических характеристик ряда современных фторсодержащих пенообразователей, представляющих собой смеси фторированных ПАВ, алкилсульфата натрия и других добавок (например, Forafac® 1157N, FiniflamA3F и др.) показали, что они уступают по эффективности тушения пожаров, но представляют опасность с точки зрения фитотоксичности и остаются неразлагаемыми [16].

К настоящему времени установлено, что на практике применялись и применяются как короткоцепочные фтортеломеры (C6:2), так и их смеси C8/C6 [21]. Переход исключительно на короткоцепочные фтортеломеры типа C6 сдерживается недостаточно высокой эффективностью пенообразователей на их основе и необходимостью увеличения расходных материалов до 20 % [36]. Согласно [22], на рынке наиболее распространены смеси фторированных ПАВ с длиной углеродной цепи в диапазонах C8-14 и C4-8 (вероятно, этим также могут быть обусловлены их наличие в составах пенообразователей). Общее же количество поли- и/или перфторированных соединений, имеющих номер CAS, превышает 2000 наименований; предполагается, что имеется еще около 2000 соединений, не имеющих номера CAS. Это существенно осложняет их идентификацию, выявление, мониторинг и регулирование.

Согласно обобщению [36], в настоящее время имеется один производитель в США и два в Европе, чьи продукты изготовлены с использованием короткоцепочных фтортеломеров. Большинство же производителей, включая ряд крупных, приняли сознательное решение использовать смесь фтортеломеров C8/C6. В частности, фтортеломерные ПАВ (CAS 70 969-47-0, C8-C20-γ-ω-перфтор теломер тиолы с акриламидом) продолжают использовать, несмотря на значительный потенциал воздействия на окружающую среду; при такой длине углеродной цепи (C8-C20) возможно образование ПФОК, при этом чем длиннее цепь, тем токсичнее продукты распада.

Следует подчеркнуть, что количественные данные о содержании поли- и/или перфторированных соединений в пенообразователях немногочисленны. Судя по имеющейся информации, верхний предел содержания ПФОС и ПФОК ограничен 3 %, нижний находится на уровне 1 % [37, 38]. Содержание фтора варьирует в более широком диапазоне (0,36–8,42 %), что связывают с различиями процессов производства фторированных ПАВ (электрохимического фторирования и теломеризации), а также требованиями к пенообразователям в зависимости от их назначения [25, 28]. Согласно [27], в ПАВ, полученных на основе электрохимического фторирования, на 30–60 % содержится больше фтора, чем в продукции на основе фтортеломеризации.

В последние годы активно развиваются исследования, направленные на изучение состава пленкообразователей разных производителей и совершенствовании химико-аналитических процедур для улучшения идентификации опасных веществ в окружающей среде [39–41].

Так, по результатам исследований в Швеции в 2014 г., которые включали отбор и химико-аналитические исследования 8 различных типов пленкообразователей, были зафиксированы поли- и/или перфторированные соединения во всех пробах [40, 42]. В отдельных пробах содержание перфторгексановой кислоты (PFHxA, C6) достигало 14 мг/кг, фтортеломерной сульфоновой кислоты (6: 2 FTS) – 10 мг/кг. Биоаккумулирующие перфторированные кислоты (C l 7) и перфторированные сульфоновые кислоты обнаруживались реже и в значительно меньших концентрациях (10–100 мкг/кг). На основании полученных результатов сделано заключение, что в торговых марках пенообразователей не использовались перфторированные соединения с длиной цепи C8, которые приводят к появлению ПФОС или ПФОК. Однако их присутствие может быть обусловлено примесями или перекрестным загрязнением ранее использовавшихся продуктов.

По результатам анализа 9 различных пенных концентратов во Франции были зафиксированы 3 соединения пер- и полифторированых алкильных соединений (ПФАВ) в высоких концентрациях (от 22,5 до 3188 мг/л) [41]. Всего были идентифицированы тринадцать соединений ПФАВ. При этом каждая пена представляла собой смесь по меньшей мере двух классов рассматриваемых веществ.

В работе [28] приведены данные о результатах исследований проб пенообразователей семи компаний, которые были произведены в период с 1984 по 2011 г. и продолжают использоваться на военных объектах в США. Общее количество отобранных проб – 74. Было установлено, что

в пенах обнаруживается 10 различных классов фторхимических соединений, которые включают анионные, катионные и амфотерные ПАВ с длиной перфторалкильной цепи от 4 до 12.

Исследования в Канаде [43] показали, что фтортеломер меркаптоалкиламидосульфонат (Fluorotelomermercaptoalkylamido sulfonate – 6:2 FTSAS) был обнаружен во всех проанализированных пенообразователях (F-500, Tridol S3 %, Anslite 3 % AFFF-DC-3, Niagara 1-3 и Ansul Ansulite ARC); указано, что ранее он был обнаружен в пенообразователях типа Forafac 1157, F-500, Niagara 1-3, and Tridol S. 6:2 FTSAS). Опасность его присутствия связывают со способностью к образованию в окружающей среде стойких перфторированных алкильных кислот (перфторалкилкарбоксилатов) при деградации [8, 43, 44], хотя вопросы воздействия на живые организмы и здоровье человека продолжают обсуждаться [45]. На стойкость фторсодержащих ПАВ, используемых в России, указано в ряде работ [15, 16].

Объемы применения и пути поступления в окружающую среду. Общие объемы производства фторсодержащих пенообразователей неизвестны, так же как неизвестны и общие накопленные их запасы. Имеющиеся оценки для отдельных стран свидетельствуют о достаточно значительных их количествах. Так, по данным [27, 46], в США в 2004 г. было выявлено около 9,9 млн галлонов (или 37,5 тыс. $м^3$) фторсодержащих пенообразователей, из которых примерно половина приходилась на долю ПФОС-содержащих. В 2011 г. ПФОС-содержащие пенообразователи составляли около 2 млн галлонов или 7,5 тыс. $м^3$. В странах ЕС имеющиеся запасы пенообразователей оценены в 22,2 тыс. т, в которых ПФОС может составлять 122 т [26]. В Великобритании запасы пенообразователей составляют примерно 2,44 тыс. т, в Норвегии – 1,7 тыс. т [26, 47]. В Японии запасы концентрированных пенообразующих составов, содержащих ПФОС, составляют около 21,0 тыс. т, из которых около 11,4 содержат ПФОС, а в остальных 9,6 тыс. т – производные ПФОС [35]. По данным [21], в целом в пределах Азиатско-Тихоокеанского региона на долю ПФОС-содержащих пенообразователей приходится 30–40 % от их общего объема.

Данных об объемах фторсодержащих пенообразователей в странах СНГ нет. Согласно [48], в России ежегодные закупки пенообразователей целевого назначения (т.е. фторсодержащих) несколько превышают 3,0 тыс. т; ожидается, что в перспективе они вырастут до 15 тыс. т.

Учитывая сферу назначения пенообразователей, сложно ожидать точных данных об объемах их применения и поступления в окружающую среду. Считается, что общие исторические поступления перфторкарбоксилатов в почву и воду в глобальном масштабе от использования фторированных пенообразователей на основе ПФАВ варьируют от 50 до 100 т [20]. Что касается производных ПФОС, то их объемы поступления за период 1970–2002 гг. оцениваются в 9150 т.

Оценки для ряда Североевропейских стран свидетельствуют, что ежегодные поступления ПФОС и ПФОК в окружающую среду могут варьировать от килограммов до тонн. Например, объем их поступления в Норвегии в 2002 г. оценивается в 5–7 т [47]. В Финляндии с пленкообразующими пенообразователями в поверхностные воды в период 2005–2011 гг. ежегодно поступали 90–142 кг ПФОС и 5–8 кг ПФОК, в почву 30–48 кг ПФОС и 14–22 кг ПФОК [49]. В гораздо больших объемах возможно поступление опасных веществ при аварийных ситуациях, наподобие произошедшей в 2000 г. в международном аэропорту в Торонто, штат Огайо, когда в окружающую среду попало 22,0 тыс. л пенообразователей [50].

По сути, выявление запасов фторсодержащих пенообразователей является необходимым этапом для оценки поступления содержащихся в них загрязняющих веществ в окружающую среду; в этом смысле первый опыт зарубежных стран и полученные результаты могут быть положены в основу последующих региональных или глобальных инвентаризаций.

Уровни загрязнения окружающей среды в результате применения фторсодержащих пенообразователей. Использование пен на основе фторсодержащих пенообразователей при тушении пожаров, а также во время учебных тренировок приводит к непосредственному поступлению содержащихся в них ПФОС, ПФОК и других фторсодержащих соединений в окружающую среду. По сути, весь объем пенообразователей в результате их применения оказывается в окружающей среде. Поскольку они поступают с большим количеством воды (соотношение воды и пенообразователей может варьировать от 94 : 6 до 99 : 1 соответственно), то имеются предпосылки распро-

странения опасных веществ в подземные и поверхностные воды. Даже разовое применение фторсодержащих пенообразователей может привести к загрязнению компонентов природной среды, хотя наибольшие уровни характерны для мест многократного их использования, а также при аварийных ситуациях, сопровождающихся разливами непосредственно концентратов.

Как известно, основными объектами применения фторсодержащих пенообразователей являлись и являются военные базы, аэропорты, нефтеперерабатывающие предприятия, нефтехранилища, буровые платформы [7]. В частности, применение фторсодержащих пенообразователей для тушения пожаров в аэропортах (гражданских и военных) регулировалось на национальном уровне в США, Великобритании, Норвегии и др. странах, где были разработаны стандарты их применения [25]. По данным [23], 75 % фторсодержащих пенообразователей в США используются на объектах военной промышленности, оставшиеся 25 % – на предприятиях нефтепереработки и нефтехимии, в аэропортах гражданской авиации.

О последствиях применения пен для окружающей среды долгое время ничего не было известно. В 1999 г. появились результаты исследования подземных вод в США, отобранных на учебном полигоне и участке аварийного разлива пенообразователей [4]. За прошедшее время во многих странах, помимо США, (Великобритании, Германии, Норвегии, Швеции, Австралии, Франции и других) проведены исследования для оценки масштабов загрязнения и последствий, которые особенно активизировались в последнее десятилетие [5–7, 9, 21, 36, 50–57].

Некоторые из опубликованных результатов замеренных концентраций ПФОС, ПФОК или других соединений в местах применения фторсодержащих пенообразователей приведены в табл. 1.

Как уже отмечалось, ПФАВ – группа синтезированных химических веществ, не встречающихся в естественных условиях. Между тем в настоящее время они относятся к загрязняющим

Таблица 1. **Содержание пер- и полифторированных соединений в компонентах природной среды в местах применения фторсодержащих пенообразователей**

Table 1. **The content of per- and polyfluorinated compounds in the environment at the sites of fluorinated fire-fighting foam utilization**

Объект исследования	Тип субстрата	Вещество	Концентрация, единица измерения	Источник
Учебные полигоны на военно-морских и военно-воздушных базах в двух штатах, США (через 7–10 лет после применения пен)	Подземные воды	ПФАВ	125–7090 мкг/л	[4]
Военно-воздушная база в штате Мичиган, США, испытательный полигон (1950-е – 1993)	Подземные воды	Сумма четырёх ПФАВ (включая ПФОС)	3–120 мкг/л	[51]
Аэропорт в Торонто, Канада; аварийная утечка (22,0 тыс. л пены), 2000 г.	Поверхностные воды	Сумма ПФАВ	< 10–17000 мкг/л	[50]
Военные базы, Австралия	Поверхностные воды	ПФОК	0,01–1,74 мкг/л	[57]
	Подземные воды	ПФОК	< 0,02–22,6 мкг/л	
Военная авиационная база, Австралия	Подземные воды (63 пробы)	ПФОК	н.о.–45,5 мкг/л	[58]
	Поверхностные воды (25 проб)	ПФОК	н.о.-15,5 мкг/л	
Дания, 8 объектов	Подземные воды	ПФАВ	до 1,0 мкг/л и более	[54]
Аэропорт Гардермуена вблизи Осло, Норвегия	Почвы	Перфтор-карбоксилаты, включая ПФОК	4 мкг/кг	[36]
	Почва	ПФОС	959 мкг/кг	
Военный аэропорт и его окрестности в Стокгольме, Швеция, учебный полигон до 1994 г.	Почва	ПФОС	2,18–8520 мкг/кг	[6]
	Почва	ПФОК	< 0,12–287 мкг/кг	
	Поверхностные воды	Сумма ПФАВ	н.о.–0,08 мкг/л	
	Подземные воды	Сумма ПФАВ	0,74–51,0 мкг/л	

Продолжение табл. 1

Объект исследования	Тип субстрата	Вещество	Концентрация, единица измерения	Источник
Нефтехранилище, США (2014, 2015 г.)	Подземные воды	Сумма 13 ПФАВ, включая и ПФОК	4,3–5,4 мкг/л	[41]
		ПФОС	0,46–0,56 мкг/л	
		ПФОК	0,09 мкг/л	
Гражданский аэропорт, США, 2014	Подземные воды	ПФОС	0,02–0,06 мкг/л	
		ПФОК	0,005–0,02 мкг/л	
Учебный полигон вблизи аэропорта Арланда, Швеция	Поверхностные воды (канал)	ПФОК	0,21 мкг/л	[5]
		ПФОС	2,34 мкг/л	
	оз. Хальмсьон (2009–2013 гг.)	Сумма четырех ПФАВ, включая ПФОС и ПФОК	0,14–0,35 мкг/л	
Учебный полигон вблизи предприятия по производству пенообразователей, Норвегия	Поверхностные воды, ручей	ПФОС	68,9 мкг/л	[36]
Учебный полигон для тренировок по пожаротушению вблизи бухты Росерсберг, Швеция (2001-2002 г.)	Донные отложения	ПФОС	0,05–6,5 мкг/кг	[19]
	Поверхностные воды	ПФОС	0,03–2,1 мкг/л	
	Подземные воды	ПФОК	< 0,001–0,09 мкг/л	
Военные базы и учебные полигоны (Ревидже, Сандо, Розенберг и Скоувед); использование пенообразователей (1985-2003 гг.)	Подземные воды	ПФОС	до 910 мкг/л	[53]
Учебный полигон в Тулинге, Швеция	Подземные воды	ПФОС	до 42,2 мкг / л	[6]
		ПФОК	до 4,5 мкг/л	
Учебный полигон, штат Квинсленд, Австралия	Подземные воды	ПФОС	< 0,17–14 мкг/л	[9]

веществам, имеющим глобальный характер распространения. В районах же применения фторсодержащих пенообразователей зафиксированы высокие концентрации ПФОС, ПФОК или суммы ПФАВ. Например, содержание ПФОС в поверхностных водах в районе испытательного полигона вблизи предприятия по производству пенообразователей (Норвегия) достигает 68,9 мкг/л [36]. Максимальное из представленных в таблице значений для суммы ПФАВ (17000 мкг/л) зафиксировано в пробах воды, отобранных в районе аэропорта в Торонто (Канада), как следствие аварийных утечек пенообразователей [50]. Приведенные данные свидетельствуют о многократном превышении фоновых значений, которые по данным [20], оцениваются в 0,1–10 нг/л. В воде Канадских арктических озер концентрация ПФОК составила 0,6–17 нг/л [59], в воде Великих озер (США) – от менее 2 до 59 нг/л [60]. Также на уровне нанограмм на литр зафиксировано содержание ПФОС в поверхностных водах ряда водоемов Европейского региона: от менее 0,02 до 56 нг/л [60].

В подземных водах концентрации загрязняющих веществ достаточно высоки: например, содержание ПФОС составило 42,2 мкг/л в районе учебного полигона, Швеция [6] и 910 мкг/л в районе военных баз в Норвегии [53] , ПФОК – 45,5 мкг/л в районе военной авиабазы в Австралии [58]. Экстремально высокие концентрации суммы ПФАВ в подземных водах выявлены в районах военных баз в США: до 7090 мкг/л [4]. По данным [51], на испытательном полигоне, где пены применялись в период с 1950-х по 1993 г., максимальные значения составили 120 мкг/л. Для сравнения отметим, что содержание ПФОС в подземных водах в ряде Европейских стран вне локальных источников загрязнения находится в диапазоне от менее 2 до 22 нг/л, ПФОА – от 1 до 4 нг/л [60].

Полученные значения существенно превышают нормативы для питьевых вод, установленные в разных странах. Например, в США нормативное значение суммы ПФОС и ПФОК принято на уровне 70 нг/л [52], в Австралии для суммы ПФОС и ПФГСК в качестве временной нормы

используется значение 0,5 мкг/л [9]. По данным [54], предельные значения 12 пер- и полифторированных алкильных веществ (ПФАВ), включая ПФОК и ПФОС, для питьевой воды, установленной в Дании, составляет 0,1 мкг/л.

Одним из важнейших результатов исследований является доказательство того, что во многих случаях именно наличие прекурсоров в пенообразователях привело к загрязнению подземных водах ПФОС и ПФОК [7, 36, 41]. На примере ряда объектов показано, что содержание перфторированных карбоксилатов и сульфонатов выше в подземных водах и почвах, чем в любых известных рецептурах пенообразователей с маркировкой AFFF. Это означает, что значительная часть прекурсоров, высвобождаемых при применении пенообразователей, превращалась в перфторированные карбоксилаты и сульфонаты.

Несомненный интерес представляют также результаты исследований, выполненных на объектах с различной продолжительностью использования фторсодержащих пенообразователей [4, 6, 51]. Сохраняющиеся высокие концентрации ФПАВ в различных компонентах природной среды в местах, где пенообразователи не применялись 10 и более лет, подтверждают устойчивость фторсодержащих соединений в окружающей среде. На примере исследований в районе аэропорта в Швеции показано отсутствие трендов снижения концентраций пер- и полифторалкильных соединений в поверхностных водах с 2009 по 2013 г. [5]. В работе [55] показано, что концентрации ПФОК уменьшаются только из-за диффузии и разбавления при миграции в водоносных горизонтах.

Применение фторсодержащих пенообразователей приводит также к накоплению ФПАВ в почвах. Максимальные зафиксированные уровни ПФОС в почвах достигают 8520 мкг/кг в районе военного аэропорта вблизи Стокгольма, Швеция [6]. В почве аэропортов вблизи Осло концентрация ПФОС составила 959 мкг/кг, что почти в 10 раз выше, чем на удаленной территории [54].

Как и следовало ожидать, различия в уровнях загрязнения почв ПФОС и ПФОК, как и природных вод, обусловлены разными факторами, включая историю применения пен и периодичность их применения [6]. Отмечается неравномерность распределения ПФОС и ПФОК в почвогрунтах по вертикальному профилю, что может быть связано с различными условиями инфильтрации, помимо объемов и времени поступления пен. На учебном полигоне, где пенообразователи использовались регулярно на протяжении 15 лет (1970–1985 гг.), наиболее высокие концентрации ПФОС характерны до глубины 2 м, где они составляют 2720 мкг/кг (табл. 2). Даже на глубине 3 м их концентрация остается 138 мкг/кг, что многократно превышает установленные нормативы (в Дании, например, для 12 соединений ПФАВ – 0,4 мкг/кг, в Нидерландах для ПФОС – 2,3 мкг/кг) [54].

Таблица 2. **Распределение ПФОС и ПФОК в почвогрунтах по вертикальному разрезу на участках бывшего военного аэродрома в Швеции, мкг/кг [6]**

Table 2. **The distribution of PFOS and PFOA in vertical soil profiles at the sites of the former military airfield in Sweden, mkg/kg [6]**

Глубина отбора, м	Основной учебный полигон		Учебный полигон по напалму (с зажигательными смесями)		Старая пожарная станция	
	ПФОС	ПФОК	ПФОС	ПФОК	ПФОС	ПФОК
0–0,5	8520	219	20,2	1,11	7,12	0,16
0,5–1,0	5220	234	41,4	0,86	63,2	0,98
1,0–1,5	3960	287	64,96	1,13	69,9	0,33
1,5–2,0	2720	212	91,3	1,51	85,7	1,37
2,0–2,5	118	5,89	140	1,12	7,2	0,22
2,5–3,0	138	6,98	126	1,25	2,6	0,22
3,0–3,5	–	–	71,6	1,35	2,2	k 0,12
3,5–4,0	–	–	6,6	0,51	9,96	2,95

Представленные выше данные и краткий их анализ касается лишь некоторых аспектов загрязнения окружающей среды ПФАВ. Следует отметить, что за последние годы наметился существенный прогресс в химико-аналитическом обеспечении выполнения исследований и идентификации фторсодержащих соединений как в технических смесях (пенообразователях), так и в различных матрицах [7, 28, 41].

Последствия загрязнения окружающей среды и необходимость регулирования. Поиск и анализ доступных источников показал, что проблеме загрязнения окружающей среды пер- и полифторированными соединениями в экономически развитых странах уделяется значительное внимание. К настоящему времени получены достаточно достоверные корреляции между высокими уровнями содержания ПФАВ в поверхностных или подземных водах и почвах, а также биотических компонентах и фактами поступления фторсодержащих пенообразователей при их разливах и/или использовании [4, 28, 50, 51, 56, 61].

Повышенный интерес к локальным источникам воздействия, к которым относятся объекты с применением фторсодержащих пенообразователей, связан с обеспокоенностью поступления опасных веществ в подземные воды, предназначенные для питьевого водоснабжения. Судя по публикациям последних лет, рассматриваются различные аспекты последствий загрязнения окружающей среды ПФАВ [9, 41, 52, 53, 62, 63]. В США ПФАВ включены в Программу мониторинга нерегулируемых загрязняющих веществ (UCMR3) Агентства по охране окружающей среды; по результатам исследований 2013–2015 гг. установлено, что из 66 общественных водозаборов, которыми пользуются около 6 миллионов жителей США, как минимум, одна проба превышает установленные нормы для ПФОС и ПФОК. По итогам широкомасштабных работ в Австралии выявлено 36 участков, которые имеют или подозреваются в наличии остатков перфторированных соединений в результате использования фторсодержащих пенообразователей [58]. Во Франции по результатам выполненных исследований и полученных оценок закрыты некоторые источники водоснабжения в связи с высокими концентрациями ПФАВ [41, 52]. В 2011 г. в связи с высокими концентрациями ПФОС были закрыты некоторые скважины по водоснабжению в Таллинге, Швеция; в 2012 г. в Упсале для снижения загрязнения подземных вод установлены угольные фильтры [53, 63].

Опасность распространения соединений ПФАВ с загрязненными подземными водами в случае их использования для сельскохозяйственных целей связана с аккумуляцией загрязняющих веществ в почвах и последующим их поступлением в растениеводческую и животноводческую продукцию [9]. На основании экспериментальных исследований и моделирования подтверждены негативные последствия применения фторсодержащих пен, выражающиеся в накоплении ПФАВ в организме человека (сыворотке крови) при потреблении рыбы из озер, подвергшихся воздействию пенообразователей [62, 64].

К настоящему времени в ряде стран приняты и реализуются меры, направленные на снижение негативного воздействия ПФОС и ПФОК [11, 35, 65–67]. Во многих странах на законодательном уровне запрещено производство и использование ПФОС/ПФОК для пен в соответствии с Директивой 2006/122 / ЕС и решениями Стокгольмской конвенции о СОЗ. В Австралии разработаны рекомендации и принимаются наилучшие доступные меры по регулированию применения пен, сбору сточных вод, предотвращению загрязнения окружающей среды [31]. Указанные меры не являются исчерпывающими; данный вопрос заслуживает отдельного рассмотрения.

Заключение. Выполненный обзор литературных источников позволяет заключить следующее:

– к фторсодержащим пенообразователям, подлежащим регулированию, в первую очередь относятся запасы «старых» пенообразователей, потенциально содержащих ПФОС и/или ПФОК;

– возможность образования опасных пер- и полифторированных соединений из прекурсоров, которые присутствуют в производимых в настоящее время пенообразователях, свидетельствует о сохраняющейся опасности их поступления в окружающую среду и организм человека;

– потенциальными объектами применения фторсодержащих пенообразователей являются предприятия нефтепереработки, нефтехранилища, гражданские и военные аэропорты, другие военные объекты; являясь точечными источниками с точки зрения поступления загрязняющих

веществ в окружающую среду, такие объекты оказывают влияние на прилегающие территории вследствие способности ПФАВ мигрировать с поверхностными и подземными водами;

– наиболее высоких уровней загрязнения природных компонентов следует ожидать в местах применения фторсодержащих пенообразователей при пожаротушении, а также на испытательных/тренировочных полигонах; при этом необходимо принимать во внимание исторические аспекты применения фторсодержащих пенообразователей;

– накопленные данные свидетельствуют о необходимости рассмотрения максимально доступного спектра загрязняющих веществ, которые могут быть следствием процессов деградации и превращений сложных по структуре фторорганических соединений;

– необходима постановка и развитие исследований в Беларуси, направленных на изучение содержания пер- и полифторированных соединений в компонентах природной среды, выявление мест использования фторсодержащих пенообразователей, оценку опасности загрязнения окружающей среды.

Список использованных источников

1. Revised Draft. Hazard Assessment of Perfluorooctanoic Acid and its Salts [Electronic resource] / U. S. Environmental Protection Agency Office of Pollution Prevention and Toxics Risk Assessment Division. – 2002. – Mode of access. http://fluoridealert.org/wp-content/pesticides/pfoa.epa.nov.4.2002.pdf

2. Results of Survey on Production and Use of PFOS, PFAS and PFOA, Related Substances and Products/Mixtures Containing these Substances [Electronic resource] // OECD Environment, Health and Safety Publications. Series on Risk Management. – 2004. – № 19. – Mode of access: http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=env/jm/mono%282005%291&doclanguage=en. – Date of access: 02.12.2017.

3. Analysis of the risks arising from the industrial use of Perfuorooctanoic acid (PFOA) and Ammonium Perfluorooctanoate (APFO) and from their use in consumer articles. Evaluation of the risk reduction measures for potential restrictions on the manufacture, placing on the market and use of PFOA and APFO: Final Report. 2010 [Electronic resource]. – Mode of access: https://ec.europa.eu/docsroom/documents/13037/attachments/1/translations/en/renditions/pdf. – Date of access: 18.11.2017.

4. Moody, C. A. Determination of Perfluorocarboxylates in Groundwater Impacted by Fire-Fighting Activity / C. A. Moody, J. A. Field // Environmental Science and Technology. – 1999. – Vol. 33, № 16. – P. 2800–2806. https://doi.org/10.1021/es981355+

5. Stockholm Arlanda Airport as a source of per- and polyfluoroalkyl substances to water, sediment and fish / L. Ahrens [et al.] // Chemosphere. – 2015. – № 129. – P. 33–38. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.136

6. Historical usage of aqueous film forming foam: A case study of the widespread distribution of perfluoroalkyl acids from a military airport to groundwater, lakes, soils and fish / M. Filipovic [et al.] // Chemosphere. – 2015. Vol. 129. – P. 39–45. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.005

7. Persistence of Perfluoroalkyl Acid Precursors in AFFF-Impacted Groundwater and Soil / E. F. Houtz [et al.] // Environmental Science & Technology. – 2013. – Vol. 47, № 15. – P. 8187–8195. https://doi.org/10.1021/es4018877

8. The structure of the fire fighting foam surfactant Forafac®1157 and its biological and photolytic transformation products/ M. K. Moe [et al.] // Chemosphere. – 2012. – Vol. 89, № 7. – P. 869–875. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.05.012

9. Fate and redistribution of perfluoroalkyl acids through AFFF-impacted groundwater / J. Bräunig [et al.] // Science of the Total Environment. – 2017. – Vol. 596–597. – P. 360–368. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.095

10. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs). Text and Annexes. – 2009 [Electronic resource]. – Mode of access: http://www.wipo.int/wipolex/ru/treaties/text.jsp?file_id=194846. – Date of access: 10.11.2017.

11. UNEP/POPS/POPRC. 13/7/Add.2. Доклад Комитета по рассмотрению стойких органических загрязнителей о работе его тринадцатого совещания. Добавление. Оценка регулирования рисков в отношении пентадекафтороктановой кислоты (КАС № 335-67-1, ПФОК, перфтороктановая кислота), ее солей и родственных ПФОК составов [Электронный ресурс] / Комитет по рассмотрению стойких органических загрязнителей. Тринадцатое совещание. Рим, 17-20 октября 2017 года. – Режим доступа: http://chm.pops.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-POPRC.13-7-Add-2.Russian.pdf

12. UNEP/POPS/POPRC. 13/4. Предложение о включении перфторгексановой сульфоновой кислоты (КАС №: 355-46-4, ПФГСК), ее солей и родственных ПФГСК составов в приложения A, B и/или C к Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях. Записка секретариата [Электронный ресурс] / Комитет по рассмотрению стойких органических загрязнителей. Тринадцатое совещание. Рим, 17–20 октября 2017 года. Режим доступа: http://www.pops.int/TheConvention/POPsReviewCommittee/Meetings/POPRC13/Overview/tabid/5965/ctl/Download/mid/18462/Default.aspx?id=41&ObjID=24663

13. Исследование коррозионной активности пенообразующих составов для тушения пожаров/ О. Д. Навроцкий [и др.] // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация. – 2010. – № 1. – С. 98–105.

14. Лахвич, В. В. Исследование свойств пленкообразующих пенообразователей для тушения горючих жидкостей / В. В. Лахвич, Г. И. Вариков // Вестник Командно-инженер. ин-та МЧС Респ. Беларусь. – 2014. – № 1 (19). – С. 73–81.

15. Бочаров, В. В. Пенообразователи для тушения пожаров на основе перфторированных ПАВ. Оценка их биоразлагаемости и возможных методов утилизации / В. В. Бочаров, М. В. Раевская // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2014. – Т.19. – Вып. 5. – С. 1384–1387.

16. Бочаров, В. В. Исследование эколого-гигиенических характеристик пенообразователей для пожаротушения легковоспламеняющихся жидкостей и выбор продуктов с минимальными экологическими рисками для окружающей среды / В. В. Бочаров, М. В. Раевская // Научные ведомости БелГУ. Сер. Естественные науки. – 2016. – Т. 37, № 25. – С. 88–93.

17. Инструкция о порядке применения пенообразователей для тушения пожаров [Электронный ресурс]: утв. Постановлением М-ва по чрезвычайным ситуациям Респ. Беларусь, 24.06.2009, № 32. – Режим доступа: http://www.pravo.by/pdf/2009-209/2009-209(043-057).pdf

18. Порядок применения пенообразователей для тушения пожаров. Рекомендации [Электронный ресурс]: утв. МЧС России, 27.08.2007. – Режим доступа: https://penoobrazovateli.ru/primenenie.pdf

19. Perfluoroalkylated acids and related compounds (PFAS) in the Swedish environment: Chemistry, Sources, Exposure [Electronic resource] / U. Järnberg, K. Holmström, B. van Bavel, A. Kärrman. – 2007. – Mode of access: https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:657980/FULLTEXT01.pdf. – Date of access: 05.12.2016.

20. Sources, Fate and Transport of Perfluorocarboxylates / K. Prevedouros [et al.] // Environmental Science and Technology. – 2006. – Vol.40. – N1.– P. 32–44. https://doi.org/10.1021/es0512475

21. Seow, J. Fire Fighting Foams with Perfluorochemicals – Environmental Review. Final Version [Electronic resource] / J. Seow ; Department of Environment and Conservation Western Australia // Hemmingfire.com. – 2013. – Mode of access: http://www.hemmingfire.com/news/fullstory.php/aid/1713/Fire_Fighting_ Foams_with_Perfluorochemicals. – Date of access: 05.01.2018.

22. Occurrence and use of highly fluorinated substances and alternatives. Report from a government assignment [Electronic resource] / KEMI. Swedish Chemicals Agency. – Arkitektkopia, Stockholm, 2015. – Mode of access: https://www.kemi.se/global/rapporter/2015/report-7-15-occurrence-and-use-of-highly-fluorinated-substances-and-alternatives.pdf. – Date of access: 05.05.2017.

23. Moody, C. A. Perfluorinated surfactants and the environmental implications of their use in fire-fighting foams / C. A. Moody, J. A. Field // Environmental Science and Technology. – 2000. – № 34. – P. 3864–3870. https://doi.org/10.1021/es991359u

24. FAQs Regarding PFASs Associated with AFFF Use at U. S. Military Sites [Electronic resource] / J. Field, C. Higgins, R. Deeb, J. Conder ; Developed for the Environmental Security Technology Certification Program (ESTCP). – 2017. – Mode of access: http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/1044126.pdf. – Date of access: 05.01.2018.

25. Analysis of Test Criteria for Specifying Foam Fire-fighting for Aircraft Rescue and Firefighting: DOT/FAA/ST-94/04. Final report[Electronic resource]. – 1994. – Mode of access: http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a286381.pdf. – Date of access: 20.11.2016.

26. Perfluorooctane Sulphonate. Risk Reduction Strategy and Analysis of Advantages and Drawbacks: Final Report [Electronic resource] / Department for Environment, Food and Rural Affairs and the Environment Agency for England and Wales. – RPA in association with BRE Environment, 2004. – Mode of access:http://docplayer.net/25485180-Rpa-in-association-with-bre-environment-perfluorooctane-sulphonate-risk-reduction-strategy-and-analysis-of-advantages-and-drawbacks.html

27. Estimated Quantities of Aqueous Film Forming Foam (AFFF) in the United States [Electronic resource] / Fire Fighting Foam Coalition. – Arlington, 2004. – Mode of access: http://chm.pops.int/TheConvention/POPsReviewCommittee/Meetings/POPRC7/POPRC7Followup/RequestsforinformationRequestsforcommentsbyPOPRC7IWGs/CommentsonPFOS-inopenapplications/tabid/2746/ctl/Download/mid/8994/Default.aspx?id=11&ObjID=14392 – Date of access: 24.11.2016.

28. Place, B. J. Identification of Novel Fluorochemicals in Aqueous Film-Forming Foams (AFFF) Used by the US Military/ B. J. Place, J. A. Field // Environmental Science and Technology. – 2012. – Vol. 46, № 13. – P. 7120–7127. https://doi.org/10.1021/es301465n

29. Теплов, Г. С. Пенное пожаротушение: история и перспективы / Г. С. Теплов // Пожарная безопасность. – 2012. – № 2. – С. 106–119.

30. Тендитный, И. В. Пенообразователь – значит Нижегородский / И. В. Тендитный // Пожарная безопасность. – 2011. – № 5(55). – С. 90–92.

31. Colville, S. Environmental Issues Associated with Defence Use of Aqueous Film Forming Foam (AFFF) [Electronic resource] / S. Colville, N. McCarron; Environmental Stewardship, Environment, Heritage and Risk Branch. – 2003. – Mode of access: http://www.defence.gov.au/FOI/Docs/Disclosures/387_1415_Document.pdf

32. Импортные пенообразователи в России [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.penoobrazovateli.ru/index.php?menu=28. – Дата доступа: 20.11.2016.

33. Pabon, M. J. Fluorinated surfactants: synthesis, properties, effluent treatment / M. J. Pabon, J. M. Corpart // Journal of Fluorine Chemistry. 2002, vol.114, no 2, pp. 149–156. https://doi.org/10.1016/S0022-1139(02)00038-6

34. The Future of Aqueous Film Forming Foam (AFFF): Performance Parameters and Requirements [Electronic resource] / R. S. Sheinson [et al.]. – Mode of access: https://www.nist.gov/sites/default/files/documents/el/fire_research/R0201327.pdf. – Date of access: 24.11.2016.

35. UNEP/POPS/POPRC. 3/20/Add.5. Доклад Комитета по рассмотрению стойких органических загрязнителей о работе его третьего совещания. Добавление Оценка регулирования рисков, связанных с перфтороктановым сульфонатом [Электронный ресурс] / Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях. Комитет по рассмотрению стойких органических загрязнителей. Третье совещание. Женева, 19–23 ноября 2007 года. – Режим доступа: https://docplayer.ru/80232799-Sc-unep-pops-poprc-3-20-add-5.html

36. Per- and polyfluorinated substances in the Nordic Countries: Use, occurence and toxicology / S. Posner [et al.]. – Nordic Council of Ministers, 2013. https://doi.org/10.6027/tn2013-542

37. Guidance for the Inventory of Perfluorooctane Sulfonic Acid (PFOS) and related Chemicals under the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants [Electronic resource]. – 2012. – Mode of access: http://chm.pops.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-GUID-NIP-2012-PFOS-Inventory.En.pdf. – Date of access: 12.09.2017.

38. Background document to the Opinion on the Annex XV dossier proposing restrictions on Perfluorooctanoic acid (PFOA), PFOA salts and PFOA-related substances [Electronic resource] / European Chemicals Agency. – 2015. – Mode of access: https://echa.europa.eu/documents/10162/13641/rest_pfoa_draftbd_en.pdf. – Date of access: 20.11.2016.

39. D'Agostino, L. A. Identification of novel fluorinated surfactants in aqueous film forming foams and commercial surfactant concentrates / L. A. D'Agostino, S. A. Mabury // Environmental Science and Technology. – 2014. – Vol. 48, №1. – P. 121–129. https://doi.org/10.1021/es403729e

40. Chemical Analysis of Selected Fire-Fighting Foams on the Swedish Market 2014 [Electronic resource] / Swedish Chemicals Agency, KEMI. – Stockholm, 2015. – Mode of access: https://www.kemi.se/global/pm/2015/pm-6-15.pdf. – Date of access: 18.11.2017.

41. Per- and polyfluoroalkyl substances in firefighting foam concentrates and water samples collected near sites impacted by the use of these foams / X. Dauchy [et al.] // Chemosphere. – 2017. – Vol. 183. – P. 53–61. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.056

42. Study of environmental and human health impacts of firefighting agents. A technical report [Electronic resource] / A. Kärrman [et al.]. – Sweden: Örebro University, 2016. – Mode of access: https://oru.diva-portal.org/smash/get/diva2:1068268/FULLTEXT01.pdf. – Date of access: 04.11.2017.

43. Organic fluorine content in aqueous film forming foams (AFFFs) and biodegradation of the foam component 6:2 fluorotelomermercaptoalkylamido sulfonate (6:2 FTSAS) / B. Weiner [et al.] // Environmental Chemistry. – 2013. – vol. 10, №6. – P. 486−493. https://doi.org/10.1071/en13128

44. 6-2 Fluorotelomer alcohol aerobic biodegradation in soil and mixed bacterial culture/ J. Liu // Chemosphere. – 2010. – vol. 78, №4. – P. 437–444. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.10.044

45. UNEP/POPS/POPRC. 12/11/Add.2. Доклад Комитета по рассмотрению стойких органических загрязнителей о работе его двенадцатого совещания. Добавление. Характеристика рисков: пентадекафтороктановая кислота (КАС №335-67-1, ПФОК, перфтороктановая кислота), ее соли и родственные ПФОК составы [Электронный ресурс] / Комитет по рассмотрению стойких органических загрязнителей. Двенадцатое совещание, Рим, 19–23 сентября 2016 года. – Режим доступа: http://chm.pops.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-POPRC. 12-11-Add.2.Russian.docx

46. Estimated Inventory of PFOS-based Aqueous Film Forming Foam (AFFF). 2011 update to the 2004 report entitled "Estimated Quantities of Aqueous Film Forming Foam (AFFF) in the United States" [Electronic resource] / Fire Fighting Foam Coalition, Inc. – Arlington, 2011– Mode of access: http://chm.pops.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-POPRC13FU-SUBM-PFOA-FFFC-3-20180112.En.pdf. – Date of access: 20.11.2016.

47. UNEP/POPS/POPRC. 2/17/Add.5. Доклад Комитета по рассмотрению стойких органических загрязнителей о работе на его втором совещании Дополнение. Характеристика рисков по перфтороктановому сульфонату [Электронный ресурс] / Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях. Комитет по рассмотрению стойких органических загрязнителей. Второе совещание. Женева, 6–10 ноября 2006 года.– Режим доступа: http://chm.pops.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-POPRC. 2-17-Add.5.Russian.pdf

48. Брусничкин, Г. Д. Обзор рынка пенообразователей для тушения пожаров / Г. Д. Брусничкин, Е. Н. Новожилов // Пожаровзрывобезопасность. – 2004. – №5. – С. 47–48.

49. Mehtonen, J. Identification of sources and estimation of inputs/impacts on the Baltic Sea, Summary Report Finland [Electronic resource] / J. Mehtonen, P. Munne, M. Verta. – 2012.– Mode of access: http://www.cohiba-project.net/publications/en_GB/publications/_files/87107384988993099/default/FI%20WP4%20National%20report%20FINAL.pdf. – Date of access: 20.11.2017.

50. Monitoring Perfluorinated Surfactants in Biota and Surface Water Samples Following an Accidental Release of Fire-Fighting Foam into Etobicoke Creek / C. A. Moody [et al.] // Environmental Science and Technology. – 2001. – Vol. 36, №4. – P. 545–551. https://doi.org/10.1021/es011001+

51. Occurrence and persistence of perfluorooctanesulfonate and other perfluorinated surfactants in groundwater at a fire-training area at Wurtsmith Air Force Base, Michigan, USA / C. A. Moody [et al.] // Journal of Environmental Monitoring. – 2003. – Vol. 5, №2. – P. 341–345. https://doi.org/10.1039/b212497a

52. Detection of Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) in U. S. Drinking Water Linked to Industrial Sites, Military Fire Training Areas, and Wastewater Treatment Plants / C. H. Xindi // Environmental Science and Technology Letters. – 2016. – Vol. 3, N 10. – P. 344–350. https://doi.org/10.1021/acs.estlett.6b00260

53. A review of contamination of surface-, ground-, and drinking water in Sweden by perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) / S. Banzhaf [et al.] // Ambio. – 2017. – Vol. 46, №3. – P. 335–346. https://doi.org/10.1007/s13280-016-0848-8

54. Perfluoroalkylated substances: PFOA, PFOS and PFOSA. Evaluation of health hazards and proposal of a health based quality criterion for drinking water, soil and ground water: Environmental Project No 1665 [Electronic resource] / The Danish Environmental Protection Agency. – 2015. – Mode of access: http://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2015/04/978-87-93283-01-5.pdf. – Date of access: 02.12.2017.

55. Stage 3 Risk Assessment and Remediation Design at Army Aviation Centre Oakey Remediation Action Plan – Perfluorocarbons in Groundwater, Department of Defence[Electronic resource]. – Parsons Brinckerhoff, 2013. – Mode of access: http://www.defence.gov.au/id/_Master/docs/Oakey/0207AACOakey2013EI2-RAP-PFOSGroundwater-PBJun2013.pdf. – Date of access: 04.01.2018.

56. De Solla, S. R. Highly elevated levels of perfluorooctane sulfonate and other perfluorinated acids found in biota and surface water downstream of an international airport / S. R. De Solla, A. O. De Silva, R. J. Letcher // Environment International. – 2012. – Vol. 39, № 1. – P. 19–26. https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.09.011

57. LaSalle, J. L. Defence Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) Environmental Management Preliminary Sampling Program: Final Report [Electronic resource] / J. L. LaSalle. – September 2016. – Mode of access: http://www.defence.gov.au/Environment/PFAS/docs/General/PSPReports/PSPTownville.pdf. – Date of access: 07.12.2017.

58. Stage 2C Environmental Site Assessment, Army Aviation Centre Oakey. Executive Summary [Electronic resource] / Department of Defence. – AECOM Australia Pty Ltd., 2016. – Mode of access: http://www.defence.gov.au/id/_Master/docs/Oakey/0207AACOakeyEI2-2016Stage2C-ESAFullReport.pdf. – Date of access: 04.01.2018.

59. Perfluorinated and Polyfluorinated Compounds in Lake Food Webs from the Canadian High Arctic / G. Lescord [et al.] // Environmental Science and Technology. – 2015. – Vol. 49, № 5. – P. 2694–2702. https://doi.org/10.1021/es5048649

60. Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food chain / European Food Safety Authority (EFSA) // EFSA Journal. – 2008. – Vol. 6, № 7. https://doi.org/10.2903/j.efsa.2008.653

61. Long-term environmental fate of perfluorinated compounds after accidental release at Toronto airport / E. Awad [et al.] // Environmental Science and Technology. – 2011. – Vol. 45, № 19. – P. 8081–8089. https://doi.org/10.1021/es2001985

62. Exposure to per- and polyfluoroalkyl substances through the consumption of fish from lakes affected by aqueous film-forming foam emissions – A combined epidemiological and exposure modeling approach. The Saminor 2 Clinical Study / H. Solrunn [et al.] // Environment International. – 2016. – Vol. 94. – P. 272–282. https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.05.030

63. Influence of contaminated drinking water on perfluoroalkyl acid levels in human serum – A case study from Uppsala, Sweden / I. Gyllenhammar [et al.] // Environmental Research. – 2015. – № 140. – P. 673–683. https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.05.019

64. Identification, Tissue Distribution, and Bioaccumulation Potential of Cyclic Perfluorinated Sulfonic Acids Isomers in an Airport Impacted Ecosystem/ Y. Wang [et al.] // Environ. Sci. Technol. – 2016. – Vol. 50, № 20. – P. 10923−10932. https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01980

65. Directive 2006/122/EC of the European Parliament and of the Council 12.12.2006 amending for the 30th time Council Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (perfluorooctane sulfonates) [Electronic resource]: Standard EEC/2006/122 / European Union/Commission (EU/EC), December 27, 2006. – Mode of access: https://standards.globalspec.com/std/1606115/eu-ec-eec-2006-122.

66. Environmentally Responsible Use of Fluorinated Fire-Fighting Foam [Electronic resource]. – German Federal Agency, UBA, 2013.– Mode of access: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/fluorinated_fire-fighting_foams_schaumloeschmittel_engl._version_25.6.2013.pdf. – Date of access: 15.09.2017.

67. Perfluorooctanoic acid (PFOA) – main concerns and regulatory developments in Europe from an environmental point of view / L. Vierke, C. Staude, A. Biegel-Engler, W. Drost, C. Schulte // Environmental Sciences Europe. – 2012. – Vol. 24, № 1. – P. 1–16 https://doi.org/10.1186/2190-4715-24-16

References

1. *Revised Draft. Hazard Assessment of Perfluorooctanoic Acid and its Salts.* U.S. Environmental Protection Agency Office of Pollution Prevention and Toxics Risk Assessment Division, 2002. Available at:http://fluoridealert.org/wp-content/pesticides/pfoa.epa.nov.4.2002.pdf

2. Results of Survey on Production and Use of PFOS, PFAS and PFOA, Related Substances And Products/Mixtures Containing These Substances. *OECD Environment, Health and Safety Publications. Series on Risk Managemen,* 2004, no. 19. Available at: http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=env/jm/mono%282005%291&doclanguage=en. (accessed 2 December 2017).

3. *Analysis of the risks arising from the industrial use of Perfuorooctanoic acid (PFOA) and Ammonium Perfluorooctanoate (APFO) and from their use in consumer articles. Evaluation of the risk reduction measures for potential restrictions on the manufacture, placing on the market and use of PFOA and APFO. Final Report.* 2010 Available at: https://ec.europa.eu/docsroom/documents/13037/attachments/1/translations/en/renditions/pdf. (accessed 18 November 2017).

4. Moody C. A., Field J. A. Determination of Perfluorocarboxylates in Groundwater Impacted by Fire-Fighting Activity. *Environmental Science and Technology,* 1999, vol. 33, no.16, pp. 2800–2806. https://doi.org/10.1021/es981355+

5. Ahrens L., Norström K., Viktor T., Cousins A. P., Josefsson S. Stockholm Arlanda Airport as a source of per- and polyfluoroalkyl substances to water, sediment and fish. *Chemosphere*, 2015, no. 129, pp. 33–38. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.136

6. Filipovic M., Woldegiorgis A., Norström K., Bibi M., Lindberg M., Österås A.-H. Historical usage of aqueous film forming foam: A case study of the widespread distribution of perfluoroalkyl acids from a military airport to groundwater, lakes, soils and fish. *Chemosphere,* 2015, vol. 129, pp. 39–45. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.005

7. Houtz E. F., Higgins C. P., Field J. A., Sedlak D. L. Persistence of Perfluoroalkyl Acid Precursors in AFFF-Impacted Groundwater and Soil. *Environmental Science & Technology,* 2013, vol. 47, no. 15, pp. 8187–8195. https://doi.org/10.1021/es4018877

8. Moe M. K., Huber S., Svenson J., Hagenaars A., Pabon M., Trümper M., Berger U., Knapen D., Herzke D. The structure of the fire fighting foam surfactant Forafac®1157 and its biological and photolytic transformation products. *Chemosphere,* 2012, vol. 89, no. 7, pp. 869–875. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.05.012

9. Bräunig J., Baduel C., Heffernan A., Rotander A., Donaldson E.c, Mueller J. F. Fate and redistribution of perfluoroalkyl acids through AFFF-impacted groundwater. *Science of the Total Environment,* 2017, vol. 596–597, pp. 360–368. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.095

10. *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs) Text and Annexes*. 2009. Available at: http://www.wipo.int/wipolex/ru/treaties/text.jsp?file_id=194846. (accessed 10 November 2017).

11. UNEP/POPS/POPRC.13/7/Add.2. *Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its thirteenth meeting. Risk management evaluation on pentadecafluorooctanoic acid (CAS No: 335-67-1, PFOA, perfluorooctanoic acid), its salts and PFOA-related compounds.* Persistent Organic Pollutants Review Committee. Thirteenth meeting. Rome, 17-20 October 2017. Available at: http://chm.pops.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-POPRC.13-7-Add-2.Russian.pdf. (in Russian).

12. UNEP/POPS/POPRC.13/4. *Proposal to list perfluorohexane sulfonic acid (CAS No: 355-46-4, PFHxS), its salts and PFHxS-related compounds in Annexes A, B and/or C to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Note by the Secretariat*. Persistent Organic Pollutants Review Committee. Thirteenth meeting. Rome, 17-20 October 2017. Available at: http://www.pops.int/TheConvention/POPsReviewCommittee/Meetings/POPRC13/Overview/tabid/5965/ctl/Download/mid/18462/Default.aspx?id=41&ObjID=24663 (in Russian).

13. Navrotskii O. D., Zanevskaya Yu. V., Emel'yanov V. K., Vas'kovich T. S. A study of the corrosive activity of foam-forming compounds for extinguishing fires. *Chrezvychainye situatsii: preduprezhdenie i likvidatsiya* [Emergency prevention and liquidation], 2010, no. 1, pp.98-105 (in Russian).

14. Lakhvich V. V., Varikov G. I. Investigation of the properties of film-forming foaming agents for extinguishing flammable liquids. *Vestnik Komandno-inzhenernogo instituta MChS Respubliki Belarus'* [Bulletin of the Command-Engineering Institute of the Ministry of Emergency Situations of the Republic of Belarus], 2014, no. 1 (19), pp. 73–81 (in Russian).

15. Bocharov V. V., Raevskaya M. V. Aqueous film forming foam contained perfluorinated surfactants. assessment of their biodegradability rate and investigation of utilization methods. *Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya Estestvennye i tekhnicheskie nauki = Tambov University Reports. Series Natural and Technical Sciences,* 2014, vol. 19, is. 5, pp. 1384–1387 (in Russian).

16. Bocharov V. V., Raevskaya M. V. Research of ecological and hygienic of aqueous film forming foam agents and detection of the products with the minimum environmental risks. *Nauchnye vedomosti BelGU. Ser. Estestvennye nauki = Belgorod State University Scientific Bulletin. Natural Sciences,* 2016, vol. 37, no. 25, pp. 88–93 (in Russian).

17. *Instruction on the use of foaming agents for fire extinguishing:* approved by the Decree of the Ministry for Emergency Situations of the Republic of Belarus, 24.06.2009, № 32. Available at: : http://www.pravo.by/pdf/2009-209/2009-209(043-057).pdf (in Russian).

18. *The procedure for application of foaming agents to fire extinguishing. Recommendations:* approved by MES of Russian Federation, 27.08 2007. Available at: https://penoobrazovateli.ru/primenenie.pdf. (in Russian).

19. Järnberg U., Holmström K., van Bavel B., Kärrman A. *Perfluoroalkylated acids and related compounds (PFAS) in the Swedish environment: Chemistry, Sources, Exposure*. 2007 Available at: https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:657980/FULLTEXT01.pdf. (accessed 05 December 2016).

20. Prevedouros K., Cousins I. T., Buck R. C., Korzeniowski S. H. Sources, Fate and Transport of Perfluorocarboxylates. *Environmental Science and Technology*, 2006, vol. 40, no. 1, pp. 32–44. https://doi.org/10.1021/es0512475

21. Seow J. *Fire Fighting Foams with Perfluorochemicals – Environmental Review. Final Version*. Department of Environment and Conservation Western Australia, 2013. Available at: http://www.hemmingfire.com/news/fullstory.php/aid/1713/Fire_Fighting_ Foams_with_Perfluorochemicals (accessed 05 Yanuary 2018).

22. KEMI. Swedish Chemicals Agency. *Occurrence and use of highly fluorinated substances and alternatives. Report from a government assignment.* Arkitektkopia, Stockholm, 2015. Available at: https://www.kemi.se/global/rapporter/2015/report-7-15-occurrence-and-use-of-highly-fluorinated-substances-and-alternatives.pdf. (accessd 05 May 2017).

23. Moody C. A., Field J. A. Perfluorinated surfactants and the environmental implications of their use in fire-fighting foams. *Environmental Science and Technology,* 2000, no. 34, pp. 3864–3870. https://doi.org/10.1021/es991359u

24. Field J., Higgins C., Deeb R., Conder J. *FAQs Regarding PFASs Associated with AFFF Use at U. S. Military Sites.* Developed for the Environmental Security Technology Certification Program (ESTCP), 2017. Available at: http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/1044126.pdf. (accessed 5 Yanuary 2018).

25. *Analysis of Test Criteria for Specifying Foam Fire-fighting for Aircraft Rescue and Firefighting. DOT/FAA/ST-94/04. Final report*. 1994. Available at:: http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/1044126.pdf. (accessed 20 November 2016).

26. Department for Environment, Food and Rural Affairs and the Environment Agency for England and Wales. *Perfluorooctane Sulphonate. Risk Reduction Strategy and Analysis of Advantages and Drawbacks: Final Report*. RPA in association with BRE Environment, 2004. Available at:. http://docplayer.net/25485180-Rpa-in-association-with-bre-environment-perfluorooctane-sulphonate-risk-reduction-strategy-and-analysis-of-advantages-and-drawbacks.html

27. Fire Fighting Foam Coalition. *Estimated Quantities of Aqueous Film Forming Foam (AFFF) in the United States*. Arlington, 2004. Available at: http://chm.pops.int/TheConvention/POPsReviewCommittee/Meetings/POPRC7/POPRC7Followup/Requestsforinformation/RequestsforcommentsbyPOPRC7IWGs/CommentsonPFOSinopenapplications/tabid/2746/ctl/Download/mid/8994/Default.aspx?id=11&ObjID=14392 (accessed 24 November 2016).

28. Place B. J., Field J. A. Identification of Novel Fluorochemicals in Aqueous Film-Forming Foams (AFFF) Used by the US Military. *Environmental Science and Technology,* 2012, vol. 46, no. 13, pp. 7120–7127. https://doi.org/10.1021/es301465n

29. Teplov G. S. Foam extinguishment: history and prospects. *Pozharnaya bezopasnost = Fire Safety,* 2012, no. 2, pp. 106–119 (in Russian).

30. Tenditnyi I. V. Foaming agent - means Nizhny Novgorod. *Pozharnaya bezopasnost = Fire Safety,* 2011, no. 5, pp. 90–92 (in Russian).

31. Colville S., McCarron N. *Environmental Issues Associated With Defence Use Of Aqueous Film Forming Foam (AFFF)*. Environmental Stewardship, Environment, Heritage and Risk Branch, 2003. Available at: http://www.defence.gov.au/FOI/Docs/Disclosures/387_1415_Document.pdf.

32. *Imported foaming agents in Russia*. Available at: http://www.penoobrazovateli.ru/index.php?menu=28. – Date of access: 20.11.2016.

33. Pabon M. J., Corpart J. M. Fluorinated surfactants: synthesis, properties, effluent treatment. *Journal of Fluorine Chemistry,* 2002, vol. 114, no 2, pp. 149–156. https://doi.org/10.1016/S0022-1139(02)00038-6

34. Sheinson R. S., Williams B. A., Green C., Fleming J. W., Anleitnera R., Ayersa S., Maranghidesa A., Barylski D. *The Future of Aqueous Film Forming Foam (AFFF): Performance Parameters and Requirements*. 2002 Available at: https://www.nist.gov/sites/default/files/documents/el/fire_research/R0201327.pdf. (accessed 24 November 2016).

35. UNEP/POPS/POPRC.3/20/Add.5. *Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its third meeting. Addendum. Risk management evaluation on perfluorooctane sulfonate*. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Persistent Organic Pollutants Review Committee. Third meeting. Geneva, 19–23 November. 2007. Available at: https://docplayer.ru/80232799-Sc-unep-pops-poprc-3-20-add-5.html (in Russian).

36. Posner S., Roos, S., Brunn Poulsen P., Jörundsdottir H. Ó., Gunnlaugsdottir H., Trier X., Jensen S. *Per and polyfluorinated substances in the Nordic Countries: Use, occurence and toxicology*. Nordic Council of Ministers, 2013. https://doi.org/10.6027/tn2013-542

37. *Guidance for the Inventory of Perfluorooctane Sulfonic Acid (PFOS) and related Chemicals under the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants*. 2011. Available at: http://chm.pops.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-GUID-NIP-2012-PFOS-Inventory.En.pdf. (accessed 12 September 2017).

38. European Chemicals Agency. *Background document to the Opinion on the Annex XV dossier proposing restrictions on Perfluorooctanoic acid (PFOA), PFOA salts and PFOA-related substances*. 2015 Available at: http://echa.europa.eu/documents/10162/fa20d0e0-83fc-489a-9ee9-01a68383e3c0. (accessed 20 November 2016).

39. D'Agostino L. A., Mabury S. A. Identification of novel fluorinated surfactants in aqueous film forming foams and commercial surfactant concentrates. *Environmental Science and Technology*, 2014, vol. 48, no. 1, pp. 121–129. https://doi.org/10.1021/es403729e

40. Swedish Chemicals Agency, KEMI. *Chemical Analysis of Selected Fire-Fighting Foams on the Swedish Market 2014*. Stockholm, 2015. Available at: https://www.kemi.se/global/pm/2015/pm-6-15.pdf. (accesse 18 November 2017).

41. Dauchy X., Boiteux V., Bach C., Rosin C., Munoz J.-F. Per- and polyfluoroalkyl substances in firefighting foam concentrates and water samples collected near sites impacted by the use of these foams. *Chemosphere*, 2017, vol. 183, pp. 53–61. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.056

42. Kärrman A., Bjurlid F., Hagberg J., Ricklund N., Larsson M., Stubleski J., Hollert H. *Study of environmental and human health impacts of firefighting agents. A technical report*. Örebro University, Sweden, 2016. Available at: https://oru.diva-portal.org/smash/get/diva2:1068268/FULLTEXT01.pdf (accessed 04 November 2017).

43. Weiner B., Yeung L. W. Y., Marchington E. B., D'Agostino L. A., Mabury S. A. Organic fluorine content in aqueous film forming foams (AFFFs) and biodegradation of the foam component 6:2 fluorotelomermercaptoalkylamido sulfonate (6:2 FTSAS). *Environmental Chemistry,* 2013, vol. 10, no. 6, pp. 486−493. https://doi.org/10.1071/en13128

44. Liu J., Wang N., Szostek B., Buck R. C., Panciroli P. K., Folsom P. W., Sulecki L. M., Bellin C. A. 6-2 Fluorotelomer alcohol aerobic biodegradation in soil and mixed bacterial culture. *Chemosphere,* 2010, vol. 78, no. 4, pp. 437–444. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.10.044

45. UNEP/POPS/POPRC.12/11/Add.2. *Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its twelfth meeting. Addendum. Risk profile on pentadecafluorooctanoic acid (CAS No: 335-67-1, PFOA, perfluorooctanoic acid), its salts and PFOA-related compounds*. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Persistent Organic Pollutants Review Committee. Twelfth meeting. Rome, 19–23 September 2016. Available at: http://chm.pops.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-POPRC.12-11-Add.2.Russian.docx. (in Russian).

46. *Estimated Inventory of PFOS-based Aqueous Film Forming Foam (AFFF). 2011 update to the 2004 report entitled "Estimated Quantities of Aqueous Film Forming Foam (AFFF) in the United States"*. Fire Fighting Foam Coalition, Inc. Arlington, 2011 Available at: http://chm.pops.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-POPRC13FU-SUBM-PFOA-FFFC-3-20180112.En.pdf. (accessed 20 November 2016).

47. UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.5.*Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its second meeting. Addendum. Risk profile on perfluorooctane sulfonate*. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Persistent Organic Pollutants Review Committee. Second meeting. Geneva, 6–10 November 2006. Available at: http://chm.pops.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-POPRC.2-17-Add.5.Russian.pdf. (in Russian).

48. Brusnichkin G. D., Novozhilov E. N. *Market overview of foaming agents for fire extinguishing. Pozharovzryvobezopasnost = Fire and explosion safety,* 2004, no. 5, pp. 47–48 (in Russian).

49. Mehtonen J., Verta M., Munne P. *Summary report Finland - Identification of sources and estimation of inputs/impacts on the Baltic Sea*. 2012. Available at: http://www.cohiba-project.net/publications/en_GB/publications/_files/87107384988993099/default/FI%20WP4%20National%20report%20FINAL.pdf. (accessed 20 November 2017).

50. Moody C. A., Martin J. W., Kwan W. C., Muir D. C. G., Mabury S. A. Monitoring Perfluorinated Surfactants in Biota and Surface Water Samples Following an Accidental Release of Fire-Fighting Foam into Etobicoke Creek. *Environmental Science and Technology,* 2001, vol. 36, no. 4, pp. 545–551. https://doi.org/10.1021/es011001+

51. Moody C. A., Hebert G. N., Strauss S. H., Field J. A. Occurrence and persistence of perfluorooctanesulfonate and other perfluorinated surfactants in groundwater at a fire-training area at Wurtsmith Air Force Base, Michigan, USA. *Journal of Environmental Monitoring,* 2003, vol. 5, no. 2, pp. 341–345. https://doi.org/10.1039/b212497a

52. Xindi C. H., Andrews D. Q., Lindstrom A. B., Bruton T. A., Schaider L.l A., Grandjean P., Lohmann R., Carignan C. C., Blum A., Balan S. A., Higgins C. P., Sunderland E. M. Detection of Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) in U.S. Drinking Water Linked to Industrial Sites, Military Fire Training Areas, and Wastewater Treatment Plants. *Environmental Science and Technology Letters,* 2016, vol. 3, no. 10, pp. 344–350. https://doi.org/10.1021/acs.estlett.6b00260

53. Banzhaf S., Filipovic M., Lewis J., Sparrenbom C. J., Barthel R. A review of contamination of surface-, ground-, and drinking water in Sweden by perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs). Ambio, 2017, vol. 46, no.3, pp. 335–346. https://doi.org/10.1007/s13280-016-0848-8

54. The Danish Environmental Protection Agency. *Perfluoroalkylated substances: PFOA, PFOS and PFOSA. Evaluation of health hazards and proposal of a health based quality criterion for drinking water, soil and ground water. Environmental Project No 1665*. 2015 Available at: http://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2015/04/978-87-93283-01-5.pdf. (accessed 02 December 2017).

55. *Stage 3 Risk Assessment and Remediation Design at Army Aviation Centre Oakey Remediation Action Plan – Perfluorocarbons in Groundwater*. Department of Defence. Parsons Brinckerhoff, 2013. Available at: http://www.defence.gov.au/id/_Master/docs/Oakey/0207AACOakey2013EI2-RAP-PFOSGroundwater-PBJun2013.pdf. (accessed 04 Yanuary 2018).

56. De Solla S. R., De Silva A. O., Letcher R. J. Highly elevated levels of perfluorooctane sulfonate and other perfluorinated acids found in biota and surface water downstream of an international airport. *Environment International,* 2012, vol. 39, no. 1, pp. 19–26. https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.09.011

57. LaSalle. J. L. *Defence Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) Environmental Management Preliminary Sampling Program: Final Report*. September 2016. Available at: http://www.defence.gov.au/Environment/PFAS/docs/General/PSPReports/PSPTownville.pdf. (accessed 07 December 2017).

58. *Stage 2C Environmental Site Assessment, Army Aviation Centre Oakey. Department of Defence*. AECOM Australia Pty Ltd., 2016. Available at: http://www.defence.gov.au/id/_Master/docs/Oakey/0207AACOakeyEI2-2016Stage2C-ESAFullReport.pdf. (accessed 04Yanuary 2018).

59. Lescord G. L., Kidd K. A., De Silva A. O., Williamson M., Spencer C., Xiaowa Wang, Muir D. C.G. Perfluorinated and Polyfluorinated Compounds in Lake Food Webs from the Canadian High Arctic. *Environmental Science and Technology,* 2015, vol. 49, no. 5, pp. 2694–2702. https://doi.org/10.1021/es5048649

60. European Food Safety Authority (EFSA). 60. Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food chain. *EFSA Journal,* 2008, vol. 6, no. 7. https://doi.org/10.2903/j.efsa.2008.653

61. Awad E., Zhang X., Bhavsar S. P., Petro S., Crozier P. W., Reiner E. J., Fletcher R., Tittlemier S. A., Braekevelt E. Long-term environmental fate of perfluorinated compounds after accidental release at Toronto airport. *Environmental Science and Technology,* 2011, vol. 45, no. 19, pp. 8081–8089. https://doi.org/10.1021/es2001985

62. Hansen S., Vestergren R., Herzke D., Melhus M., Evenset A., Hanssen L., Brustad M., Sandanger T. M. Exposure to per- and polyfluoroalkyl substances through the consumption of fish from lakes affected by aqueous film-forming foam emissions – A combined epidemiological and exposure modeling approach. The Saminor 2 Clinical Study. *Environment International,* 2016, vol 94, pp. 272–282. https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.05.030

63. Gyllenhammar I., Berger U., Sundström M., McCleaf P., Eurén K., Eriksson S., Ahlgren S., Lignell S., Aune M., Kotova N., Glynn A. Influence of contaminated drinking water on perfluoroalkyl acid levels in human serum – A case study from Uppsala, Sweden. *Environmental Research,* 2015, no. 140, pp. 673−683. https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.05.019

64. Wang Y., Vestergren R., Shi Y., Cao D., Lin Xu, Yaqi Cai, Xiaoli Zhao, Fengchang Wu. Identification, Tissue Distribution, and Bioaccumulation Potential of Cyclic Perfluorinated Sulfonic Acids Isomers in an Airport Impacted Ecosystem. *Environmental Science & Technology,* 2016., vol. 50, no. 20, pp. 10923−10932. https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01980

65. Standard EEC/2006/122. *Directive 2006/122/EC of the European Parliament and of the Council 12.12.2006 amending for the 30th time Council Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (perfluorooctane sulfonates).* Available at: https://standards.globalspec.com/std/1606115/eu-ec-eec-2006-122

66. *Environmentally Responsible Use of Fluorinated Fire-Fighting Foam.* German Federal Agency, UBA, 2013. Available at: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/fluorinated_fire-fighting_foams_schaumloeschmittel_engl._version_25.6.2013.pdf. (accessed 15 September 2017).

67. Vierke L., Staude C., Biegel-Engler A., Drost W., Schulte C. Perfluorooctanoic acid (PFOA) – main concerns and regulatory developments in Europe from an environmental point of view. *Environmental Sciences Europe*, 2012, vol. 24, no. 1, pp. 1–16. https://doi.org/10.1186/2190-4715-24-16

Информация об авторе

Кухарчик Тамара Иосифовна – д-р геогр. наук, гл. науч. сотрудник, Институт природопользования, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220114, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tkukharchyk@gmail.com

Information about the author

Tamara I. Kukharchyk – D. Sc. (Geography), Leading researcher, Institute for Nature Management, National Academy for Sciences of Belarus (10, F. Skorina Str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tkukharchyk@gmail.com

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ВУЧОНЫЯ БЕЛАРУСІ
BELARUSIAN SCIENTISTS

РАДЗІМ ГАЎРЫЛАВІЧ ГАРЭЦКІ
(Да 90-годдзя з дня нараджэння)



7 снежня 2018 года спаўняецца 90 гадоў Радзіму Гаўрылавічу Гарэцкаму – акадэміку Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі, замежнаму члену Расійскай акадэміі навук, доктару геолага-мінералагічных навук, прафесару, заслужанаму дзеячу навукі, лаўрэату Дзяржаўнай прэміі СССР і Дзяржаўнай прэміі БССР, Прэміі Расійскай АН імя акадэміка М. С. Шацкага і Прэміі НАН Беларусі і Сібірскага аддзялення РАН імя акадэміка В. А. Капцюга, акадэміку-заснавальніку Міжнароднай акадэміі экалогіі і Міжнароднай акадэміі навук Еўразіі, сябру Амерыканскага геафізічнага саюза, аднаму з «Выдатных людзей 20-га стагоддзя», паводле спіса Міжнароднага біяграфічнага цэнтра Кембрыджа.

Бацька Радзіма Гарэцкага – Гаўрыла Іванавіч быў адным з заснавальнікаў Беларускай акадэміі навук, маці Ларыса Восіпаўна Парфяновіч-Гарэцкая – вучоны аграном, як і Гаўрыла Іванавіч скончыла Ціміразеўскую сельскагаспадарчую акадэмію ў Маскве. У 1930 г. акадэмік Гаўрыла Гарэцкі, як і яго брат, вядомы пісьменнік Максім Гарэцкі, быў арыштаваны, што надоўга прадвызначыла вандроўнае жыццё сям'і за межамі Беларусі і нялёгкае дзяцінства Радзіма Гаўрылавіча. Яму давялося вучыцца ў 13 школах у розных гарадах і пасёлках. У 1947 г. ён паступіў на геолагаразведачны факультэт Маскоўскага нафтавага інстытута імя І. М. Губкіна, які скончыў у 1952 г. і быў запрошаны А. Л. Яншыным на працу ў Геалагічны інстытут Акадэміі навук СССР (ГІН).

Ужо першыя даследаванні Р. Г. Гарэцкага ў Заходнім Казахстане і Сярэдняй Азіі пад кіраўніцтвам акадэмікаў М. С. Шацкага і А. Л. Яншына дазволілі вырашыць некаторыя важныя пытанні агульнай і рэгіянальнай тэктонікі, стратыграфіі, палеанталогіі, літалогіі, геалогіі нафтавых і газавых радовішчаў. Разам з акадэмікам А. Л. Яншыным Р. Г. Гарэцкі зрабіў грунтоўны ўнёсак у развіццё метадаў тэктанічных даследаванняў, вынікі гэтых даследаванняў апублікаваныя ў сумеснай фундаментальнай працы «Тектонический анализ мощностей» (1960), у якой, насуперак пануючым уяўленням, сцвярджалася значнае пашырэнне ў геалагічным мінулым некампесаванага прагінання, захаванасць старажытнага эразійнага рэльефу, глыбакаводных адкладаў.

1950–1960-я гады ў геалогіі вызначыліся сцвярджэннем парадыгмы новай глабальнай тэктонікі (тэктонікі пліт) і яе важнай часткі – вучэння аб маладых платформах, і Радзім Гаўрылавіч асаблівую ўвагу надае даследаванням маладых платформ. У 1969 г. ён атрымаў вучоную ступень доктара геолага-мінералагічных навук за працу «Тектоника молодых платформ Евразии», а ў 1972 г. выходіць яго манаграфія з той жа назвай. У кнізе вылучаны асаблівасці геалагічнай будовы і развіцця маладых платформ як адметнай катэгорыі тэктанічных элементаў літасферы і ў якасці тэктонатыпу абрана Цэнтральна-Еўразійская платформа, а Туранская пліта – як тэктонатып маладых пліт. Даследаванне маладых платформ дазволіла выявіць тэктанічныя заканамернасці размяшчэння многіх карысных выкапняў, што забяспечыла адкрыццё ў 1965 г. новага газаноснага раёна ў Прыараллі па рэкамендацыі Р. Г. Гарэцкага і яго калег.

У гэты ж час Р. Г. Гарэцкі ўдзельнічае ў рабоце па падрыхтоўцы матэрыялаў у некаторыя тамы «Геологии СССР». Асабліва складанай аказалася праца над XXI томам «Западный Казахстан».

Разам з А. Л. Яншыным (рэдактар тома), В. С. Жураўлёвым, А. Е. Шлезінгерам, казахскімі геолагамі і іншымі калегамі ўпершыню была сістэматызавана геалогія вялізнай тэрыторыі, з разнастайнымі па геалагічнай будове раёнамі і пашыранымі ў іх пародамі ад дакембрыю да сучаснасці, з дадаткам «Геологической карты Западного Казахстана» М 1:500 000 (1970).

Стварэнне тэктанічных карт займае важнае месца ў працы Р. Г. Гарэцкага. У 1968–1975 гг. ён намеснік старшыні Рэдакцыйнай камісіі па апрабацыі і зацвярджэнні геолага-геафізічных карт нафтагазаносных раёнаў тэрыторыі СССР М 1:1 000 000. За ўдзел у стварэнні «Тектонической карты Евразии» (М 1:5 000 000) і манаграфію «Тектоника Евразии» яму разам з другімі вучонымі ГІНа на чале з А. Л. Яншыным у 1969 г. прысуджана Дзяржаўная прэмія СССР.

За час працы ў ГІНе (1952–1971 гг.) у Радзіма Гаўрылавіча ў поўнай меры выявіўся і развіўся талент вучонага і арганізатара. Працавітасць, звычка да напружанай работы, выдатныя веды па спецыяльнасці, адказнасць за даверауную справу, дабрасумленнасць і лёгкі характар – лагодны ў адносінах з людзьмі, але цвёрды ў прынцыповых момантах – спрыялі поспехам і надалі аўтарытэт у калектыве.

У 1971 г. прэзідэнт АН БССР акадэмік М. А. Барысевіч запрашае Р. Г. Гарэцкага на працу ў Мінск, ў Інстытут геахіміі і геафізікі АН БССР, дзе ўжо працаваў яго бацька Гаўрыла Іванавіч Гарэцкі. У снежні гэтага ж года Радзім Гаўрылавіч вяртаецца на Радзіму і ўзначальвае створаны ў інстытуце аддзел агульнай і рэгіянальнай тэктонікі. У хуткім часе Р. Г. Гарэцкі становіцца прызнаным лідэрам тэктанічнай школы Беларусі і Прыбалтыкі, што выявілася і ў працы, арганізаванай ім Камісіі па тэктоніцы Беларусі і Прыбалтыкі Міжведамаснага тэктанічнага камітэта СССР (1972–1991). У 1972 г. Р. Г. Гарэцкі выбіраецца членам-карэспандэнтам АН БССР. Пад яго кіраўніцтвам разгарнулася праца па абагульненні велізарнага фактычнага матэрыялу па тэктоніцы, назапашанага геолагамі па тэрыторыі Беларусі, Прыбалтыкі і заходніх абласцей Расіі. У выніку ў 1976 г. была апублікавана Тэктанічная карта Беларусі і сумежных тэрыторый М 1:500 000 і манаграфія «Тектоника Беларуси». Быў прапанаваны новы метад складання тэктанічных карт паводле раянавання тэрыторыі па ўзросце галоўнага этапу фарміравання платформавых структур. У манаграфіі ўпершыню апісаны будова і этапы развіцця структур фундамента і чахла захаду СССР, вырашаліся некаторыя актуальныя праблемы тэктонікі старажытных платформ і тэктанічныя заканамернасці размяшчэння карысных выкапняў. За стварэнне Тэктанічнай карты Беларусі і манаграфіі «Тектоника Беларуси» Радзім Гаўрылавіч з групай вучоных і геолагаў-практыкаў у 1978 г. быў адзначаны Дзяржаўнай прэміяй БССР.

Новы этап у навукова-арганізацыйнай дзейнасці Р. Г. Гарэцкага пачаўся з 1977 г., калі яго выбралі правадзейным членам (акадэмікам) АН БССР, і ён быў прызначаны дырэктарам Інстытута геахіміі і геафізікі АН БССР, якім кіраваў 16 гадоў, пакуль не стаў віцэ-прэзідэнтам Акадэміі навук Беларусі.

Важнае месца ў дзейнасці Р. Г. Гарэцкага занялі сумесныя праекты з замежнымі геолагамі, супрацоўніцтва з якімі ён распачаў яшчэ ў ГІНе з вывучэння палеазаід Еўразіі. Асабліва плённым такое супрацоўніцтва было ў 1975–1986 гг. па праекце № 86 Міжнароднай праграмы геалагічнай карэляцыі (МПГК) «Усходне-Еўрапейская платформа (паўднёва-заходні край)». Распрацоўка гэтай актуальнай праблемы патрабавала сінтэзу геалагічных матэрыялаў аб будове і развіцці велізарнай тэрыторыі Еўропы ў межах амаль 20 краін і тэктанічных структур ад бартоў Балтыйскай сінеклізы, Беларускай антэклізы, Украінскага шчыта і Дабруджы на ўсходзе да варысцыйскіх збудаванняў Сярэдняй Еўропы і каледанід Англіі на захадзе, уключна з акваторыяй Паўночнага мора. Р. Г. Гарэцкі – адзін з кіраўнікоў гэтага праекта – узначаліў даследаванні на тэрыторыі СССР і непасрэдна кіраваў тэктанічным напрамкам праекта. Адзін з асноўных вынікаў гэтай работы – складанне і выданне «Тэктанічнай карты паўднёва-заходняй ускраіны Усходне-Еўрапейскай платформы» М 1:1 500 000 (галоўны рэдактар Р. Г. Гарэцкі). Праведзеныя даследаванні далі магчымасць паглыбіць уяўленні аб тэктоніцы Еўропы і скласці комплекс літолага-палеагеаграфічных карт Заходняй і Цэнтральнай Еўропы.

Развіваючы вучэнне аб платформах, Р. Г. Гарэцкі асаблівую ўвагу надаў галоўным структурам – аўлакагенам, сінеклізам, антэклізам, зонам перыкратонных апусканняў. У спецыяльных працах была выканана класіфікацыя сінекліз і антыкліз, раскрыты асаблівасці іх развіцця. Разам

з С. В. Клушыным ён упершыню паказаў галоўную ролю лістрычных разломаў у будове і развіцці Прыпяцкага палеарыфта, а разам з іншымі калегамі – праблему лістрычнай тэктонікі платформ наогул. Вялікае значэнне вучоны надае інтэрпрэтацыі геафізічных матэрыялаў, вывучэнню глыбіннай будовы і геадынамікі платформ, іх сейсматэктанічнаму раянаванню. Вынікам гэтых мэтанакіраваных даследаванняў стала выданне пры ўдзеле і навуковым рэдагаванні Р. Г. Гарэцкага шэрагу манаграфій, сярод якіх «Тектоника Припятского прогиба» (1979), «Палеотектоника Белоруссии» (1983), «Геофлюидодинамика и нефтеобразование» (1997), «Геофизические поля и динамика тектоносферы» (2002) і інш.

Значныя практычныя вынікі даследавання маладых і старажытных платформ палягаюць у высокай абгрунтаванасці на іх аснове навуковага прагнозу такіх карысных выкапняў, як нафта і газ, калійныя і каменныя солі, аалітавыя жалезныя руды, вуголле, падземныя пітныя воды і расолы і інш. У 1985 г. Р. Г. Гарэцкі ўзнагароджаны Прэзідыумам АН СССР прэміяй імя акадэміка М. С. Шацкага за серыю работ па тэме «Тектоника осадочного чехла платформенных областей Евразии». У 2004 г. разам з калектывам вучоных Беларусі і Сібіры стаў лаўрэатам прэміі імя акадэміка В. А. Капцюга, прысуджанай Сібірскім аддзяленнем РАН і НАН Беларусі.

Вывучэнне Прыпяцкага саляроднага басейна сумесна з В. З. Кіслікам, Э. А. Высоцкім, Н. С. Пятровай і іншымі спецыялістамі дазволіла раскрыць заканамернасці распаўсюджвання, будовы, складу і ўтварэння дэвонскіх саляносных фармацый. Вынікі апублікаваны ў трох сумесных манаграфіях на гэту тэму, у іх ліку «Калиеносные бассейны мира» (1988).

З калектывам беларускіх геолагаў Р. Г. Гарэцкі распрацаваў новае нафтагеалагічнае раянаванне Прыпяцкага прагіну і абгрунтаваў асноўныя напрамкі нафтапошукавых работ, звяртаючы ўвагу на важнасць сейсмастратыграфічных метадаў лакальнага і занальнага прагнозаў. Новыя метадычныя прыёмы пошуку радовішчаў нафты, распрацаваныя ім з калегамі, былі абаронены пяццю аўтарскімі пасведчаннямі аб вынаходніцтве. Сумесна з геолагамі-нафтавікамі Беларусі, Літвы, Украіны ён ўдзельнічаў у падрыхтоўцы і публікацыі фундаментальнай манаграфіі «Геология и нефтегазоносность запада Восточно-Европейской платформы» (1997).

У 1990-х гадах Р. Г. Гарэцкі быў адным з лідэраў буйных навуковых міжнародных праектаў "*Europrobe*" і "*Eurobridge*", кіруючы савецкай, пазней, беларускай часткамі. Па тэрыторыі Беларусі быў праведзены геатрансект з дэталёвымі комплекснымі геолага-геафізічнымі даследаваннямі па двух профілях: Варэна – Нясвіж – Выступовічы і Бабруйск – Лельчыцы. Для выяўлення глыбіннай будовы асасбліва важнымі былі сейсмічнае і магніта-тэлурычнае зандзіраванне. У выніку здабыты фундаментальныя веды аб структуры і эвалюцыі літасферы захаду Усходне-Еўрапейскай платформы.

У 1993 г. Р. Г. Гарэцкі быў членам беларускай дэлегацыі на Генеральный канферэнцыі ЮНЕСКА ў Парыжы, дзе выступіў з прапановай правесці даследаванне навейшай геадынамікі Цэнтральнай Еўропы ў сувязі з праблемай паходжання катлавіны Балтыйскага мора. Ідэя была падтрымана і набыла статус праекта МПГК № 346 «Неогеадынаміка дэпрэсіі Балтыйскага мора і сумежных абласцей», кіраўнікамі якога былі Р. Г. Гарэцкі, Э. А. Ляўкоў (Беларусь) і Г. Шваб (Германія). У выніку даследаванняў па праекце (1994–1998) геолагамі Беларусі, Германіі, Даніі, Літвы, Латвіі, Польшчы, Украіны і Расіі была апублікавана серыя карт і высветлены асноўныя фактары неагеадынамічных працэсаў, уплываючых на развіццё тэрыторыі Цэнтральнай Еўропы, сярод іх – залажэнне ў сярэднім плейстацэне Усходне-Балтыйскай рыфтавай сістэмы трайнога сучлянення, фарміраванне якой прадаўжаецца і сёння. Вынікі падведзены ў манаграфіях «Неотектоника и неогеодинамика Восточно-Европейской платформы» (2009, разам з Р. Я. Айзбергам і А. К. Карабанавым) і «Сейсмотектоника плит древних платформ в области четвертичного оледенения» (2009, калектыў аўтараў).

Многія працы Р. Г. Гарэцкага прысвечаны разломам, ён прымаў актыўны ўдзел у напісанні манаграфіі «Разломы земной коры Беларуси» (2007) пад рэдакцыяй Р. Я. Айзберга. На падставе комплексных геолага-геафізічных даследаванняў разам з Г. І. Каратаевым вылучаны новыя тэктанічныя элементы, якія апісаны ў кнізе «Новые тектонические элементы Восточно-Европейской платформы. Концепции, методы» (2012). Геалагічная інтэрпрэтацыя геафізічных палёў з прымяненнем сучасных метадаў мадэліравання паказалі, што Фенаскандынаўскі, Сармацкі

і Волга-Уральскі сегменты, якія ўтвараюць Усходне-Еўрапейскі кратон, аб'яднаны элементам унікальнай структуры – Слабоцкім тэктона-геадынамічным вузлом трайнога сучлянення. Шырокі спектр асадкава-вулканагенных і інтрузіўных фармацый у зонах сучлянення сегментаў зямной кары забяспечвае іх высокі металагенічны патэнцыял, з чым звязаны і перспектывы руданоснасці Цэнтральнабеларускай шоўнай зоны і ўплыў яе на магчымую алмазаноснасць Беларусі (Р. Г. Гарецкий, Г. И. Каратаев. «Шовные зоны Фенноскандии, Сарматии и Волго-Уралии», 2014).

Пастаянная ўвага Р. Г. Гарэцкага да аэра- і космаінфармацыі як спосабаў вывучэння геалогіі і асабліва тэктонікі таксама дала плён: пад яго кіраўніцтвам ў 1988 г. была складзена першая Космагэктанічная карта Беларусі М 1:2 000 000, а ў 2012 г. новая карта М 1:500 000.

Навукова-арганізацыйная дзейнасць Р. Г. Гарэцкага як віцэ-прэзідэнта Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі прыпала на 1992–1997 гг. У час развалу адзінай навуковай прасторы пасля распаду СССР і станаўлення незалежнай дзяржавы Беларусь Радзім Гаўрылавіч разам з іншымі кіраўнікамі акадэміі рабіў усё магчымае для захавання кадраў вучоных і навуковых школ, далейшага развіцця беларускай навукі. Дзякуючы энергічным намаганням Р. Г. Гарэцкага, у Беларускім дзяржаўным універсітэце пасля 30-гадовага перапынку пачалася падрыхтоўка геолагаў. Ён арганізаваў кафедру дынамічнай геалогіі і ў 1995–1997 гг. быў яе загадчыкам, чытаў лекцыі па агульнай геатэктоніцы і па праблемах асадкавых адкладаў Беларусі.

Пры рэарганізацыі НАН Беларусі, якая інтэнсіўна ішла ў 2004–2008 гг. і прывяла да закрыцця адзінай у Беларусі акадэмічнай геалагічнай установы – Інстытута геахіміі і геафізікі, Р. Г. Гарэцкі і яго паплечнікі па акадэміі намагаліся пераканаць кіраўніцтва ў неабходнасці захавання ў складзе НАН Беларусі інстытута і развіцця фундаментальных даследаванняў у галіне геалагічных навук для забеспячэння развіцця мінеральна-сыравіннай базы і яе рацыянальнага выкарыстання. Глыбокі аналіз стану геалогіі ў краіне зроблены ў праграмным артыкуле «Проблемы геологического изучения недр Беларуси» (Літасфера, 2010, № 1(39).

Шмат увагі Радзім Гаўрылавіч заўсёды надаваў рэдактарскай дзейнасці, будучы членам рэдкалегіі часопіса РАН «Геотектоника», рэдакцыйнага савета міжнароднага часопіса «Геофизический журнал» і рэдкалегіі «Геологічнога журналу» (Украіна) і іншых замежных выданняў. Як член рэдкалегіі ён удзельнічаў у падрыхтоўцы «Энцыклапедыі прыроды Беларусі» з 5 тамоў і 18-томнай «Беларускай энцыклапедыі» і інш. Р. Г. Гарэцкі – стваральнік і галоўны рэдактар (1994–2010, цяпер член рэдкалегіі) адзінага ў Беларусі навуковага геалагічнага часопіса «Літасфера», у якім на беларускай, рускай і ангельскай мовах друкуюцца артыкулы па фундаментальных і прыкладных праблемах геалогіі, геафізікі, геахіміі, аб карысных выкапнях і іншая інфармацыя. Пад рэдакцыяй Р. Г. Гарэцкага ці пры яго сумесным рэдагаванні з іншымі вучонымі выйшлі з друку 140 найменняў навуковых выданняў.

Акадэмік Р. Г. Гарэцкі – выдатны вучоны ў многіх галінах геалогіі. Ён аўтар і сааўтар 45 манаграфій і асобных выданняў, удзельнічаў у складанні, рэдагаванні і выданні 50 карт геалагічнага зместу, яго аўтарства пазначана у больш як 500 навуковых артыкулах.

У Радзіма Гаўрылавіча многа вучняў: больш за 30 геолагаў і геафізікаў пад яго кіраўніцтвам ці пры яго кансультацыі абаранілі кандыдацкія і доктарскія дысертацыі. Ён быў апанентам амаль 50 дысертцый, больш за 20 з іх – доктарскія. Многа гадоў Р. Г. Гарэцкі ўзначальваў Вучоны савет па абароне кандыдацкіх і доктарскіх дысертацый па спецыяльнасцях рэгіянальная геалогія, геатэктоніка, геахімія, літалогія, геалогія нафты і газу.

У дзейнасці Р. Г. Гарэцкага прыкметнае месца займае папулярызацыя геалагічных ведаў, ён аўтар шматлікіх брашур, артыкулаў, нарысаў і лекцый, сярод іх прысвечаныя гісторыі геалогіі і асобным выдатным дзеячам навук аб Зямлі. Пра свайго навуковага настаўніка напісаў кнігу «Академик Яншин – дорогой мой учитель и друг» (2005).

За поспехі ў развіцці геалагічнай навукі Радзім Гаўрылавіч узнагароджаны ордэнам Працоўнага Чырвонага Сцяга, ганаровымі граматамі Вярхоўнага Савета БССР і Прэзыдыума НАН Беларусі, мае дыпломы гонару, залаты і іншыя медалі ВДНХ СССР і шмат іншых узнагарод.

Асаблівае месца ў жыцці Р. Г. Гарэцкага займаюць праблемы адраджэння беларускай культуры і мовы, незалежнасці нашай краіны, прысутнасці беларусаў у свеце. Тым самым ён працягвае традыцыі выдатнейшых вучоных і асветнікаў: бацькі Гаўрылы Іванавіча і дзядзькі Максіма

Іванавіча Гарэцкіх. З 1990 г. Радзім Гаўрылавіч сябра Рады, а ў 1993–2001 гг. – прэзідэнт згуртавання беларусаў свету «Бацькаўшчына», быў адным з арганізатараў шасці з'ездаў беларусаў свету. Ён сябра Рады Таварыства беларускай мовы і Беларускай інтэлігенцыі, Беларускага фонду культуры і інш., натхняльнік і арганізатар штогадовых «Чытанняў братоў Гарэцкіх». Р. Г. Гарэцкі выступае як прафесійны пісьменнік (ён сябра пісменніцкай арганізацыі з 2004 г.), яго пяру належаць кнігі пра трагічны лёс бацькі і дзяцькі (Ахвярую сваім «Я», 1998; Браты Гарэцкія, 2008; Лісты жыцця і кахання, 2013), ён укладальнік і аўтар некалькіх асобных кніг пра Г. І. Гарэцкага: «Акадэмік Гаўрыла Гарэцкі. Успаміны, артыкулы, дакументы. Да 100-годдзя з дня нараджэння», 2000; «Гаўрыла Гарэцкі. Выбранае», 2002; «Гавриил Иванович Горецкий», 2012 (у сааўтарстве) і інш. Пісьменніку Р. Г. Гарэцкаму належыць вынаходніцтва арыгінальнага жанру мастацкай літаратуры, які звязаны з геалогіяй. У гэтым жанры вышлі дзве кнігі: «Жыццёвы меланж» (2013) і «Апантаны Бацькаўшчынай. Жыццёвы меланж-2» (2018). Жанр так і называецца «жыццёвы меланж». Як і стракатая горная парода меланж, народжаная ў стрэсавых сітуацыях пры зрухах зямной кары па разломах, так і жыццёвы меланж узнікае пры ўздзеянні чалавека на чалавека, адной супольнасці людзей на другую, краіны на краіну, прыродных фенаменаў і іншых з'яў на жыццё людзей. Гэты жанр лепш за ўсё падыходзіць для апісаных у кнігах падзеях апошніх 27 гадоў у Беларусі. Позірк на гэтыя падзеі нашага знакамітага суайчынніка, вучонага, інтэлігента, чалавека высокай духоўнасці, адданага Бацькаўшчыне – невычэрпная крыніца натхнення, веры і надзеі на шчаслівую будучыню Беларусі.

Р. Г. Гарэцкі да гэтага часу плённа працуе галоўным навуковым супрацоўнікам у лабараторыі геатэктонікі і геафізікі Інстытута прыродакарыстання Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Захопленасць навукай, арганізацыйны талент і высокія чалавечыя якасці прыцягваюць да Радзіма Гаўрылавіча ўсіх, хто ведае яго і працуе з ім. Яму ўласцівы інтэлігентнасць, аптымізм і добразычлівасць, дэмакратызм, увага да калег, здольнасць бачыць галоўнае ў складаных праблемах. Гарэцкі – выдатны вучоны і грамадскі дзеяч. Ён актыўна працуе на карысць роднай краіны, працягвае і развівае лепшыя традыцыі навукі і грамадскай думкі.

Калегі, паплечнікі і сябры шчыра віншуюць шаноўнага Радзіма Гаўрылавіча з юбілеем і на многія гады зычаць яму моцнага духу, добрага здароўя, шчасця і радасці ад сваёй вялікай і плённай працы на карысць Бацькаўшчыны!

А. К. Карабанаў, Р. Я. Айзберг, А. В. Мацвееў, А. А. Махнач, А. В. Кудзельскі, Г. І. Каратаеў, Я. Г. Грыбік, М. А. Нагорны, Т. В. Якубоўская

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ИГОРЬ АЛЕКСАНДРОВИЧ МИХАЙЛОПУЛО

(К 80-летию со дня рождения)



13 августа 2018 г. исполнилось 80 лет со дня рождения и 55 лет научной деятельности Игоря Александровича Михайлопуло, члена-корреспондента НАН Беларуси, доктора химических наук, профессора, главного научного сотрудника лаборатории химии нуклеотидов и полинуклеотидов Института биоорганической химии НАН Беларуси.

И. А. Михайлопуло – известный ученый в области биоорганической химии компонентов нуклеиновых кислот. Под его руководством систематические исследования в области химического и энзиматического синтеза модифицированных нуклеозидов и нуклеотидов привели к разработке новых, высокоэффективных методов получения широкого спектра соединений, многие из которых являются противовирусными и противоопухолевыми препаратами, а также ценными инструментами биохимических и молекулярно-биологических исследований, направленных на выяснение фундаментальных основ функционирования клетки.

Игорь Александрович Михайлопуло родился 13 августа 1938 г. в городе Таганроге Ростовской области (Россия). Начало научной деятельности И. А. Михайлопуло связано с Владимирским научно-исследовательским институтом синтетических смол, где с 1961 г. после окончания Московского института тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова работал младшим, а с 1967 г. – старшим научным сотрудником. В 1964 г. он был принят в аспирантуру Института органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР (Москва), которую окончил в 1967 г., защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук на тему «Новые методы синтеза урацилов и пиримидиновых нуклеозидов» и вновь направлен на работу во Владимирский научно-исследовательский институт синтетических смол, где проработал в должности старшего научного сотрудника до 1970 г.

В 1970 г. И. А. Михайлопуло был приглашен академиком А. А. Ахремом на работу в Академию наук БССР для организации исследований в области синтеза биологически важных нуклеозидов и нуклеотидов на должность старшего научного сотрудника Отдела биоорганической химии Института физико-органической химии АН БССР (в 1974 г. Отдел был преобразован в Институт биоорганической химии АН БССР). В 1973 г. Игорь Александрович избран по конкурсу на должность заведующего лабораторией химии нуклеотидов и полинукдеотидов, которую возглавлял в течение 30 лет.

В созданной лаборатории сформировалось современное направление исследований в области биоорганической химии – комплексное изучение химии, биохимии, биотехнологии компонентов нуклеиновых кислот. Эти исследования привели к разработке новых высокоэффективных методов получения широкого спектра физиологически активных соединений, многие из которых являются действующим началом ряда противовирусных и противоопухолевых препаратов. Этот цикл исследований послужил основой докторской диссертации И. А. Михайлопуло «Синтез, стереохимия и биологические свойства модифицированных нуклеозидов и нуклеотидов», защищенной в 1984 г. в Московском государственном университете.

В 1989 г. Игорь Александрович избран заместителем директора Института по научной работе и в этой должности проработал до 2000 г., одновременно являясь заведующим лабораторией.

В 1994 г. – получил звание профессора, в 1996 г. – избран членом-корреспондентом Академии наук Беларуси. С 2003 г. является главным научным сотрудником лаборатории.

Значительный вклад в химию компонентов нуклеиновых кислот вносят работы И. А. Михайлопуло с сотрудниками по синтезу и изучению зависимости структура (стереохимия)–функция в ряду олигоаденилатов – универсальных медиаторов действия интерферона. Среди синтезированных аналогов природных аденилатов обнаружены соединения, которые в низких концентрациях (нано- и пикомоль/л) препятствуют отторжению пересаженных органов у кроликов и обезьян, одновременно стимулируя защитные функции организма в отношении вирусных инфекций. При использовании в сельском хозяйстве, по данным многолетних полевых экспериментов, некоторые соединения в пределах таких же концентраций приводят к значительному повышению урожайности пшеницы и получению безвирусного посадочного картофеля.

Исследования И. А. Михайлопуло с сотрудниками по синтезу нуклеозидов, модифицированных в углеводной части и/или гетероциклическом основании молекулы привели к практически важным разработкам и завершились внедрением в промышленное производство важных лекарственных препаратов на АО «Белмедпрепараты» – противолейкозного препарата Цитарабин; Кладрибин – для лечения рассеянного склероза и лейкемии; Замицит – для лечения больных СПИДом.

В последние годы научные интересы И. А. Михайлопуло сосредоточены на изучении механизма функционирования нуклеозид фосфорилаз (НФ), механизмов связывания субстрата и его активации в каталитическом центре этих ферментов. Основной целью этих исследований является изучение роли структурных и электронных особенностей, определяющих субстратную или ингибиторную активность различных соединений для дизайна новых, потенциально биологически интересных аналогов природных нуклеозидов. Впервые предложен и практически осуществлен каскадный метод превращения D-пентоз в нуклеозиды с использованием рекомбинантных ферментов *E. coli* рибокиназы, фосфопентомутазы и НФ (совместно с Институтом биоорганической химии им. академиков М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова (ИБХ РАН, Москва); академик А. И. Мирошников). Одним из наиболее интересных результатов этого периода работы является установление важной роли серина-90 каталитического центра пуриннуклеозид фосфорилазы (ПНФ) из E. coli в связывании и активации ряда субстратов. Впервые была продемонстрирована возможность синтеза нуклеозидов 8-аза- и 8-аза-7-дезазапуринов. Результаты этого исследования представляют значительный интерес для направленного синтеза новых субстратов и ингибиторов ПНФ. Кроме того, изучен механизм функционирования уридин фосфорилазы (УФ) из *E. coli* и на примере ПНФ и УФ разработана методология анализа взаимодействия фермент-субстрат с использованием полуэмпирического (PM3) и квантовохимического (*ab initio*) методов.

Изучен биотехнологический потенциал рекомбинантных нуклеозид фосфорилаз из термофильных микроорганизмов в сравнении с ферментами из *E. coli* и продемонстрированы новые возможности первых как таковых, так и в виде иммобилизованных на MagReSyn® носителе (совместно с Техническим университетом Берлина; профессор Петер Нойбауер).

С практической точки зрения несомненный интерес представляют разработанные новые химико-ферментативные методы синтеза противолейкозных соединений Флударабин, Неларабин и Клофарабин, а также ряда родственных соединений: 2-хлор- и 2-фтор-производных нуклеозидного антибиотика Кордицепин против трипаносом, 8-аза- и 8-аза-7-дезазапуриновых нуклеозидов для молекулярной биологии, а также в качестве компонентов олигонуклеотидов с широким спектром биологической активности (совместно с ИБХ РАН).

В 1998–2007 гг. И. А. Михайлопуло неоднократно приглашался Департаментом фармацевтической химии Университета Куопио (Финляндия) для проведения совместных исследований по синтезу нуклеозидов и чтения лекций для студентов. Исследования, проведенные в Куопио, позволили критически проанализировать состояние и перспективу исследований по синтезу биологически важных нуклеозидов и сформулировать новую стратегию химико-ферментативного синтеза этого важного класса соединений, что получило поддержку двумя грантами Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, а также проектом Международного научного и технологического центра и Фонда Александра фон Гумбольдта (Bonn – Bad-Godesberg, Germany).

И. А. Михайлопуло внес значительный вклад в формирование научных направлений Института биоорганической химии НАН Беларуси и создал научную школу, которая успешно работает в области биоорганической химии компонентов нуклеиновых кислот. Результаты его научных исследований получили широкое международное признание. И. А. Михайлопуло является автором более 300 научных работ, в том числе более 150 в международных изданиях и 60 авторских свидетельств и патентов. Работы регулярно докладываются на многочисленных международных научных форумах. Им подготовлено 11 кандидатов наук и совместно с профессором П. Нойбауэром два доктора (Ph.D.), а также осуществлялось научное консультирование трех докторских диссертаций.

В 1989 г. коллективу авторов с участием И. А. Михайлопуло была присуждена премия Совета Министров Латвийской ССР за создание и внедрение в производство противолейкозного препарата Цитарабин. В 2002 г. – медаль Д. Х. Гринделя за вклад в исследования нуклеозидов и химии их аналогов, а также за сотрудничество с компанией Гриндекс. Государственная премия Республики Беларусь 2004 г. в составе коллектива авторов за работу «Химико-энзиматическая модификация компонентов нуклеиновых кислот и биохимическая модификация как научно-практическая основа поиска, создания и производства противовирусных и противоопухолевых лекарственных средств».

В составе международного коллектива И. А. Михайлопуло является победителем конкурса 2015 г. на соискание премий Российской академии наук и Национальной академии наук Беларуси в области естественных наук – за работу «Мультиферментное каскадное превращение углеводов в нуклеозиды: новая стратегия синтеза биологически важных нуклеозидов».

Результат коллектива авторов под руководством И. А. Михайлопуло вошел в Топ-10 важнейших результатов Национальной академии наук Беларуси за 2015 год в области фундаментальных и прикладных исследований. Совместно с Институтом микробиологии НАН Беларуси установлен молекулярный механизм активации ключевого биокатализатора в синтезе компонентов нуклеиновых кислот (пуриннуклеозид фосфорилазы), который позволил определить исходные нуклеозиды для создания лекарственных препаратов с противоопухолевой и противовирусной активностью и синтезировать фармакологически перспективные фторпроизводные дезокси- и дидезоксинуклеозидов.

Свой юбилей Игорь Александрович встречает энергичным, полным новых идей и проектов ученым, живо интересующимся новыми научными направлениями и передающим свой богатый опыт ученикам и коллегам.

Коллектив Института биоорганической химии сердечно поздравляет юбиляра и желает ему крепкого здоровья, успехов, счастливых долгих лет жизни и исполнения самых смелых замыслов.

С. В. Бабицкая, А. В. Барановский, В. П. Голубович, А. А. Гилеп, В. М. Гончарук, В. Н. Жабинский, Е. Н. Калиниченко, Т. И. Кулак, Ф. А. Лахвич, Н. М. Литвинко, Ф. С. Пашковский, П. Т. Петров, В. Н. Романова, Г. В. Сергеев, О. В. Свиридов, Г. Г. Сивец, С. А. Усанов, В. А. Хрипач, Н. Б. Хрипач, А. В. Янцевич