

Е.А. Ботян, зав. отделом обращения с отходами,
Я.В. Труш, зав. сектором научного сопровождения технологий обращения с отходами
РУП «Бел НИЦ «Экология», г. Минск

МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ БРОМСОДЕРЖАЩИХ СОЗ В СЫРЬЕ, ОТХОДА И ИХ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ЗДОРОВЬЕ ЧЕЛОВЕКА.

Химикаты, известные как стойкие органические загрязнители, используются в качестве сильнодействующих пестицидов, служат для различных целей в промышленном секторе, выбрасываются в виде непреднамеренного побочного продукта горения и промышленных процессов.

Несмотря на то что разные СОЗ представляют собой различную степень опасности, эти химикаты, по определению, имеют четыре общих свойства: 1) они высокотоксичны; 2) они устойчивы к разложению и сохраняются в течение многих лет или даже десятилетий, пока не распадутся с образованием менее опасных форм; 3) они испаряются и переносятся на большие расстояния по воздуху и по воде; 4) они аккумулируются в жировых тканях.

При проведении анализа о наличии СОЗ, содержащих антипиренов в сырье, продукции, отходах, используется термин «потенциально содержащих». Это связано с тем, что паспорта, сертификаты и другая сопроводительная документация на ввозимое сырье, первичные материалы и товары не содержат в качестве обязательного параметра состав антипирена и его процентное содержание, а также дополнительную маркировку о содержании СОЗ.

Гексабромциклододекан (ГБЦД) – бромированный антипирен, предназначенный для предотвращения самовоспламенения и замедления возгорания горючих материалов.

В Республике Беларусь производство бромированных антипиренов неосуществлялось, и осуществляется в настоящее время. Однако антипирены на основе бромсодержащих химических веществ поступали и могут поступать в страну непосредственно в сырьевых материалах, изделиях либо вводиться как антипирен при производстве полимеров, пластмасс, а также композиционного материала для производства.

Идентификация полимеров, содержащих бромированные антипирены, без применения специальных технологий затруднена отсутствием маркировки об этом. Сопроводительные и нормативно-технические документы не содержат информацию о содержании антипирена.

В соответствии с указаниями, принятыми на Конференции Сторон Стокгольмской конвенции о СОЗ Сторон, для контроля потоков материалов, содержащих бромированные антипирены, относящиеся к СОЗ, требуется скрининг и их выявление.

Быстрое и достоверное определение бромсодержащих химических веществ в полимерных материалах представляет собой основную сложность, являясь при этом необходимым условием при сепарации отходов, содержащих данные загрязнители.

Соответственно, на практике, в целях реализации положений Стокгольмской конвенции о СОЗ необходимо отделять и маркировать все материалы, содержащие бромированные антипирены/ бром, от материалов, не содержащих данные вещества и соединения.

Простым в применении и относительно доступным методом скрининга для выявления пластика, содержащего относящиеся к загрязнителям бромированные антипирены, является рентгено-флуоресцентный анализ (РФА), позволяющий определить наличие брома в сырье, отходах или готовой продукции. В данных рекомендациях присутствие брома в полимерных материалах рассматривается как маркер бромированных антипиренов, но без определения количества и химической природы веществ.

Данные, полученных с помощью РФА, могут использоваться для принятия решений с целью минимизации воздействия бромированных СОЗ на окружающую среду, например, при сепарации отходов, а также для последующего анализа стандартными методами с целью выявления вида бромированного антипирена.

К бромсодержащим антипиренам, широко применяющимся в полимерных материалах, относят полибромированные дифениловые эфиры (ПБДЭ) и гексабромциклододекан (ГБЦД).

В мае 2009 г. Конференция Сторон Стокгольмской конвенции о СОЗ включила в Перечень СОЗ некоторые полибромированные дифениловые эфиры, а именно гекса-, пента-, тетра-, гептабромдифениловый эфир, относящиеся к СОЗ. ПБДЭ представляют собой смеси дека-, пента-, гекса-, окта-ПБДЭ, где основным компонентом выступает один изомер – пентабромциклододекан.

Перечисленные бромсодержащие химические вещества применяются при производстве различных видов полимеров, пластмасс, клеев, герметиков, для обработки тканей. Однако считается, что основная сфера их применения – использование в качестве антипиренов при производстве полимерных материалов, пластмасс, композитных материалов.

На 5-ой Конференции Сторон Стокгольмской конвенции о СОЗ в 2013 г. ГБЦД был включен в Перечень СОЗ. Обращение с отходами, содержащими ГБЦД, регулируется также Базельской конвенцией о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением, Стороной которой является Республика Беларусь.

1,2,5,6,9,10-ГБЦД имеет 6 стереогенных центров и, в теории, может быть образовано 16 стереоизомеров, однако в техническом ГБЦД обычно встречаются только три стереоизомера: α -ГБЦД имеет номер: 134237–50–6; β -ГБЦД – номер КАС: 134237–51–7; γ -ГБЦД – номер КАС: 134237–52–8. Технический ГБЦД – это белое твердое вещество. Технический бромированный антипирен ГБЦД – это липофильное вещество, имеющее высокое химическое родство с твердыми частицами и низкую растворимость в воде. ГБЦД выпускается в Китае под маркой Mosinter. В зависимости от производителя и технологии производства, технический ГБЦД состоит из 70–95 процентов γ -ГБЦД и 3–30 процентов α - и β -ГБЦД. В техническом ГБЦД присутствуют также два других стереоизомера: δ -ГБЦД и ϵ -ГБЦД в концентрации соответственно 0,5% и 0,3%.

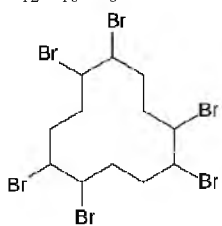
Основная сфера применения ГБЦД – производство вспененного и экструдированного полистирола, который широко использовался и используется для теплоизоляции в строительстве (более 90% общего объема ГБЦД). Другие виды продукции, для которых применялся ГБЦД – ударопрочный полистирол, предназначенный для электронного и электротехнического оборудования.

Номенклатура импортированных изделий, содержащих ПБДЭ, чрезвычайно широка: электронное и электротехническое оборудование (телевизоры, мониторы, компьютеры, ноутбуки, мобильные телефоны и др.); детали бытовой и автомобильной техники; строительные материалы (пенные наполнители, термоизоляционные плиты, панели и др.); текстиль; изделия из пенополиуретана (матрасы, сидения) и др.

Стойкость ПБДЭ в окружающей среде хорошо задокументирована. Единственными выявленными на сегодняшний день реальными путями разложения этих веществ являются процессы фотолиза, анаэробной деградаци и метаболизма в биоте путем дебромирования и трансформации в другие БДЭ, которые могут обладать более высокой токсичностью и способностью к биоаккумуляции.

Поступление бромированных антипиренов в окружающую среду возможно на различных этапах жизненного цикла материалов/изделий: при их производстве, использовании, транспортировке, обращении с отходами (хранении, использовании, удалении). Полимерные материалы, являясь потенциально долгосрочными источниками загрязнения окружающей среды, после окончания срока эксплуатации требуют контроля для предотвращения загрязнения окружающей среды. Так, согласно Докладу Комитета по рассмотрению СОЗ о работе его седьмого совещания, теплоизоляционные материалы, содержащие ГБЦД, будут потенциальным долгосрочным источником загрязнения окружающей среды, особенно после 2025 г., когда подойдут сроки ремонта/сноса зданий, для которых использовались пенополистирольные материалы.

Таблица – Основная информация о ГБЦД

Химическое название (ИЮПАК)	ГБЦД
1	2
Идентификационные номера (номер CAS (уникальный численный идентификатор химических соединений), номер ЕС (уникальный семизначный идентификатор, который был присвоен веществу для нормативных целей в рамках Европейского Союза))	CAS №: 25637-99-4, 1,2,5,6,9,10-гексабромциклододекан (CAS №: 3194-55-6) и его основные диастереоизомеры: альфа-гексабромциклододекан (номер CAS: 134237-50-6); бета-гексабромциклододекан (номер CAS: 134237-51-7); и гамма-гексабромциклододеканом (CAS №: 134237-52-8). Номер ЕС: 247-148-4
Молекулярная формула и структурная (общая) формула, молекулярная масса:	$C_{12}H_{18}Br_6$  641.7 г/моль
Названия основных идентифицированных-диастереоизомеров	альфа-гексабромциклододекан (CAS №: 134237-50-6) бета-гексабромциклододекан (CAS №: 134237-51-7) гамма-гексабромциклододекана (CAS №: 134237-52-8)
Названия основных идентифицированных-диастереоизомеров	альфа-гексабромциклододекан (CAS №: 134237-50-6) бета-гексабромциклододекан (CAS №: 134237-51-7) гамма-гексабромциклододекана (CAS №: 134237-52-8)
Торговое наименование:	Cyclododecane, hexabromo; HBCD; Bromkal 73-6CD; Nikkafainon CG 1; Pyroguard F 800; Pyroguard SR 103; Pyroguard SR 103A; Pyrovatex 3887; Great Lakes CD-75P™; Great Lakes CD-75; Great Lakes CD75XF; Great Lakes CD75PC (compact); Dead Sea Bromine Group Ground FR 1206 I-LM; Dead Sea Bromine Group Standard FR 1206 I-LM; Dead Sea Bromine Group Compact FR 1206 I-CM.
Плотность	2,24 г/см ³ до 2,38 г/см ³
Воспламеняемость	Распадается при t > 190 °C

В руководящих документах Стокгольмской конвенции о СОЗ приведен перечень рекомендуемых скрининговых методов анализа различных матриц, содержащих бромированные антипирены, относящиеся к СОЗ. В них отмечено, что метод РФА может использоваться как недорогой и быстрый скрининг-метод для определения содержания брома в материалах.

Выделяют два основных типа рентгеновских спектрометров:

- ВДРФС (WDXRF), который используется для точного количественного анализа и картирования элементов;

- ЭДРФС (EDXRF), который используется как для качественного, так и для количественного анализа (определения валового содержания элементов в пробе вне зависимости от формы нахождения этого элемента в образце).

ЭДРФС (EDXRF) имеют следующие преимущества:

- значительно меньшая стоимость, по сравнению с ВДРФС (WDXRF);

- компактность, удобство, простота использования, возможность изготовления настольных и портативных версий результатов или проб.

К недостаткам метода РФА относятся:

- необходимость непосредственного контакта анализатора с поверхностью материала, ввиду чего данный метод неприменим к автоматизированным системам сортировки;
- требуется особая предварительная обработка проб, имеющих какое-либо покрытие, путем нанесения царапин на покрытие пробы.

Для обнаружения брома может быть использована любая доступная модель спектрометра с диапазоном обнаружения элементов от легких элементов до U. Существенных ограничений для обнаружения брома со стороны спектрометра обнаружено не было. Выбор спектрометра может регулироваться потребностью обнаружения других химических элементов, техническими параметрами и стоимостью.

В связи с разнообразием сырья, изделий, материалов, готовой продукции, в которых используются бромсодержащие антипирены можно выделить общие рекомендации по отбору проб, потенциально содержащих бромированные СОЗ:

- партией считать предназначенную для контроля совокупность единиц продукции одного наименования в однородной таре (упаковке) с одинаковыми физико-химическими характеристиками, (далее – только для сырья и готовой продукции) произведенных на одном заводе-изготовителе, по единому производственному режиму, одной даты изготовления и оформленную одним сопроводительным документом;

- из одной партии отбираются точечные пробы методом конверта с таким расчетом, чтобы каждая точечная проба представляла собой пробу по массе от 20 до 35 г. Количество точечных проб должно составлять не менее 5 на единицу партии. Точечные пробы отбирают ножом или шпателем;

- объединенную пробу составляют путем смешивания точечных проб, отобранных из одной партии. Для анализа объединенную пробу составляют не менее, чем из пяти точечных проб, взятых из одной единицы партии. Масса объединенной пробы должна быть не менее 100 г;

- отобранные пробы помещаются в полиэтиленовые пакеты (с замком zip-lock), в картонные коробки или в стеклянную тару, где и хранятся до проведения РФА;

- требования к перевозке (транспортировке) отобранных проб не предъявляются.

В основе метода рентгено-флуоресцентного анализа лежит явление фотоэффекта, которое заключается в выбивании электронов из внутренних оболочек атомов при их облучении рентгеновскими квантами.

Рентгено-флуоресцентный метод позволяет определять валовые содержания элементов в диапазоне от В до U, безотносительно от формы их нахождения в веществе. Типичный диапазон определяемых содержаний для рентгено-флуоресцентного метода составляет от 0,0001% до 100%.

В ходе анализа в исследуемом веществе регистрируется интенсивность характеристического рентгеновского излучения атомов химических элементов в виде спектра, который состоит из набора аналитических линий различной интенсивности. Диапазон регистрируемых энергий зависит от детектора в используемом приборе, но чаще всего составляет от 1,0 до 35 кэВ.

Однозначное соответствие между энергией характеристического излучения и атомным номером элемента, позволяют определять перечень элементов, составляющих исследуемую пробу, т.е. проводить качественный анализ

Рекомендуется проводить минимум три измерения одной и той же пробы.

Анализ спектра рекомендуется проводить ручным последовательным поиском элементов. При измерении однотипных проб можно подготовить список типичных элементов присутствующих пробе и проводить автоматический анализ по нему.

Также кроме брома следует определять элементы, находящиеся рядом

с обеих сторон пика.

Контроль присутствия элемента осуществляется визуально – форма и количество пиков по линии $\text{Br K}\alpha_1$ с максимальной интенсивностью на уровне энергии 11,9223 Эв (Рисунок 1).

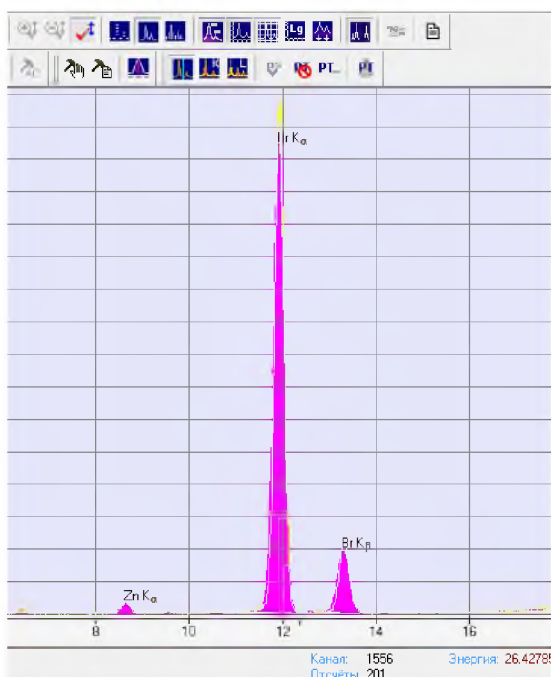


Рисунок 1 –Проба, содержащая бром

хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием или газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором – инструментальный анализ является весьма дорогостоящим (приборная база, расходные материалы, такие как элюент, вials и септы).

Рентгено-флуоресцентный метод в качестве экспрессного качественного анализа относится к доступным по применению методам в природоохранной деятельности, не требует длительной пробоподготовки и расходных материалов.

Полибромированные дифенилы, относятся к числу химических веществ, нарушающих эндокринную систему организма, с последствиями для репродуктивной функции (что наблюдалось у подопытных крыс, норки и обезьян). Имеются эпидемиологические данные о гипотиреозе, развившемся у работающих с полибромированными дифенилами и росте заболеваемости раком молочной железы у женщин, подвергшихся их воздействию.

Воздействие на человека оценено в случае масштабного загрязнения полибромированными дифенилами в штате Мичиган. Воздействие на людей происходило в течение года, прежде чем был установлен факт загрязнения пищи ПБД и опасные продукты были изъяты из цепочки питания. ПБД был выявлен у жителей на всей территории Мичигана: в пробах жировой ткани (0,8 мг/кг), в сыворотке крови, материнском молоке (более 1 мкг/л), в пробах волос. Обследования женщин, подвергшихся воздействию ПБД, по методу «случай контроль» показало взаимосвязь между повышением уровней содержания ПБД в сыворотке и увеличением риска заболевания раком молочной железы. Уровни ПБД были выше у мужчин, чем у женщин, а также выше у детей, чем у взрослых. В большинстве случаев концентрации ПБД с течением времени существенно не снижались, исследователи не обнаружили значительных изменений в уровнях ПБД за несколько лет наблюдений. Текущее воздействие ПБД на человека невелико, поскольку ПБД более не производятся и не используются. В целом, уровни содержания ПБД в окружающей среде снижались с 1970-х годов. Однако население, проживающее в непосредственной близости от загрязненных областей, возможно, продолжает подвергаться воздействию ПБД по настоящее время. Данные мониторинга ПБД у человека по населению других стран выявили в материнском молоке в Германии набор конгенов

Пики обнаруживаются программным обеспечением автоматически.

В случае отсутствия брома, сигнал на энергии брома соответствует уровню шума. Возможные «ложные» пики идентифицируются по форме пика.

Метод рентгено-флуоресцентного анализа применим для анализа сырья, материалов, изделий готовой продукции и отходов производства и потребления. Причем, для проведения качественного анализа предварительная пробоподготовка образцов (разрушение, измельчение, гомогенизация, перевод в другую фазу и т.д.) не является обязательной.

Данный метод (РФА) позволяет определить элементный состав образца. Однако не дает сведений о его структуре. Метод допускается применять с целью мониторинга и сепарации пластиков, содержащих бром.

Для определения структуры (состава) исследуемых образцов (а также их количественного анализа) необходимо применение других методов. Например, применение методов жидкостной

ПБД: от пента- до окта-бромдифенилов в концентрациях от 0,002 до 28 мкг/кг жира. В Арктике и Северной Атлантике, где традиционный рацион населения включает мясо хищных животных, воздействие ПБД сохраняется. Так, в жировых тканях обнаружен ГБД на уровне до 17 мкг/кг липидов, что указывает на его наличие в пищевом рационе народов Севера. Гексабромдифенил легко поглощается организмом, причем основной тип воздействия на человека – через пищу, в случае профессиональной экспозиции – через органы дыхания и кожный покров. После абсорбции гексабромдифенил широко распространяется по всему организму и накапливается в нем, причем наиболее высокие концентрации обнаружены в жировых тканях и, в меньшей степени, печени.

Внутриутробное воздействие происходит за счет передачи ПБД плоду через плаценту, а воздействие на грудных детей – также через молоко. Было обнаружено, что содержание гексабромдифенила в материнском молоке человека в 100 раз выше, чем в крови матери. Метаболизм и экскреция гексабромдифенилов незначительны. Средний период полураспада гексабромдифенила в организме человека составляет 8–12 лет. Высказано предположение об избирательной биоаккумуляции конгенов ГБД у человека по сравнению с испытываемыми животными, что характерно для полихлорированных диоксинов и фуранов. При воздействии на человека отмечены изменения в ферментах печени, тошнота, боли в области живота, потеря аппетита, боли в суставах и повышенная утомляемость, а также кожные заболевания, включая угревую сыпь и выпадение волос, в период после загрязнения.

Эпидемиологические исследования состояния здоровья подвергшихся воздействию людей, включая иммунологический статус, заболеваемость раком, последствия для репродуктивной функции и воздействие на детей младшего возраста в целом, не выявили четкой связи между медицинскими последствиями и воздействием ПБД. Однако существуют данные о снижении иммунитета у жителей ферм в штате Мичиган, а также о последствиях для полового развития девочек. Сведения об острой интоксикации гексабромдифенилом организма человека отсутствуют; нет также последовательных эпидемиологических данных о гепатоканцерогенности у подвергшихся воздействию людей.

Список использованных источников

1. Закон Республики Беларусь от 20.07.2007 г. № 271-З «Об обращении с отходами»
2. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях (вступила в силу для Республики Беларусь 17.05.2004 г.) Stockholm Convention [Electronic resource]. – Mode of access: <http://chm.pops.int>. – Date of access: 01.03.2018.
3. ТКП 17.11-09-2014(02120) «Охрана окружающей среды и природопользование. Отходы. «Правила обращения с непригодными пестицидами»
4. Бромированные пламегасители в Российской Федерации: отчет по проекту : Международный проект по ликвидации СОЗ рук. работы : Дмитрий Левашов. – 2006. – Точка доступа: <http://www.ecoaccord.org/pop/iper/spes2.htm>
5. Технические руководящие принципы экологически обоснованного регулирования отходов, состоящих из гексабромциклододекана, содержащих его или загрязненных им. 2015 [Electronic resource]. – Mode of access: <http://www.basel.int/Portals/4/download.aspx?d=UNEP-CHW.12-5-Add.7-Rev.1.Russian.pdf>. – Date of access: 01.03.2018.