

**«О ВОЗМОЖНОСТЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ
ПАВ ПРИ ОБЕЗВРЕЖИВАНИИ СТОКОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОСЛЕ
ПОЖАРОТУШЕНИЯ»**

Бочаров В.В.¹, Раевская М.В.²

¹ *Биолого-химический факультет ФГАОУ ПО «Белгородский государственный национальный
исследовательский университет»*

² *Кафедра естественно-математического образования ОГАУ ДПО «Белгородский институт
развития образования»*

Поверхностно-активные вещества на основе перфтороктансульфонатов (далее ПФОС), перфтороктанкарбоксилатов (далее ПФОК), а также их производные, имеющие перфторуглеродные фрагменты $C_8F_{17}SO_3^-$ и $C_7F_{15}COO^-$, обладают уникальными физико-химическими свойствами. Поэтому данные вещества широко используются в качестве компонентов пленкообразующих пенообразователей специального назначения (фторсинтетических – AFFF или фторпротеиновых – FFFP) для пожаротушения легковоспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ).

Эколого-гигиенические и токсикологические характеристики ПФОС и ПФОК в настоящее время хорошо изучены: они не биоразлагаются, ни в аэробных, ни в анаэробных условиях; не подвергаются фотолизу в водной среде; расчетный $T_{1/2}$ при их гидролизе в интервале pH от 1,5-11,0 и температурах до 50°C превышает 41 год.[1]

Исследования, проводившиеся на крысах и приматах, подтверждают высокую субхроническую токсичность ПФОС и ПФОК, доказывают их влияние на репродуктивную функцию и стимулирование тератогенного и канцерогенного эффектов. В 90-суточном субхроническом эксперименте с перфтороктансульфонатами эффективная доза для крыс – 2 мг/кг·сут, для низших приматов – 0,75 мг/кг·сут. Максимально недействующая доза для крыс и кроликов – 1 мг/кг·сут. Изучение действия ПФОС на эмбрионы мышей и крыс дало следующие результаты: при дозах 1,6 мг/кг·сут 30% потомство погибает в течение 4-х дней после рождения, при 3,2 мг/кг·сут 50% потомства погибает в течение 2-х дней после рождения.[2]

В отличие от стационарных областей применения ПФОС (например, установки гальваники), когда отработанные продукты можно собрать и локально утилизировать, использование ПФОС в средствах для тушения пожаров способствует их проникновению в почву, воду и, соответственно, приводит к миграции по пищевым цепям с биоаккумуляцией. Опасения экологов по поводу применения ПФОС и их производных подтвердились после того, как данные вещества были обнаружены в биоте Арктики, в крови морских млекопитающих и человека.[3,4]

Эквивалентную замену ПФОС и ПФОК по физико-химическим свойствам найти практически невозможно, поэтому химики-синтики пытаются решить проблемы биоразложения и токсичности блокированием сульфатной группы амидобетайновыми фрагментами (Fofarac®1157N – продукт DuPont) или уменьшением числа атомов углерода в перфторированном радикале с C_8-C_{10} до C_4-C_6 (NOVEC® 1230 – продукт 3M). В таблице 1 приведены данные по токсикологическим характеристикам таких «модифицированных» перфторированных ПАВ.[2,5]

С 2000 года ПФОС и ПФОК отнесены к стойким органическим загрязнителям. Из-за чрезвычайно высокой стабильности в природных средах их выпуск и применение ограничены.

Таблица 1. Некоторые токсикологические характеристики «модифицированных» перфторированных ПАВ на примере различных продуктов (в том числе фирмы DuPont)

Перфторсодержащий сульфонат калия $C_6F_{13}SO_3K$	NOVEC® 1230 (продукт DuPont) $H_3C_2-C(O)-C_3H_7$	Forafac® 1176 (продукт DuPont) $C_6F_{13}C_2H_4SO_3K$	Forafac® 1157 (продукт DuPont) $C_6F_{13}C_2H_4SO_2Y$, где Y – бетаиновый фрагмент	Forafac® 1157N (продукт DuPont) $C_6F_{13}C_2H_4SO_2Y$ (содержит смесь C_6 , C_8 , C_{10} , C_{12})
1. Отдаленная токсичность на крысах (орально)				
10-20 мг/кг.сут	Нет данных	Нет данных	500-1000 мг/кг.сут	500-1000 мг/кг.сут
2. Субхроническая (подострая) токсичность на крысах (орально)				
20 мг/кг.сут	Нет данных	Нет данных	200-500 мг/кг.сут	200-500 мг/кг.сут
3. Острая токсичность на крысах LD ₅₀ мг/кг (орально)				
200 мг/кг.сут	> 2000	Нет данных	Нет данных	
4. Полупериод выведения из живых организмов (крыса, обезьяна, человек), дни				
7; 100; 3000	Нет данных	10, 120; 3000	Нет данных	Нет данных

Однако, блокирование сульфонатной группы, уменьшение величины радикала, использование линейных перфторуглеродов вместо соединений разветвленного строения не позволяют снизить экологические риски использования пенообразователей, а наоборот, усугубляют их, поскольку стабильность и токсичность образующихся перфторированных метаболитов остается на том же уровне, как и у ПФОС. На рисунке 1 приведена схема, иллюстрирующая эти данные.



Рисунок 1. Повышение токсичности метаболитов перфтороктилэтилсульфонамидобетаинов в результате биоразложения их амидобетаинового фрагмента

Следует также отметить, что действующие в странах ЕС методы определения биоразлагаемости несовершенны. Они не позволяют объективно оценить биоразлагаемость перфторированных ПАВ. Поэтому в сопроводительных документах приводятся заведомо их искаженные эколого-гигиенические характеристики. В таблице 2 приведены сравнительные данные по биоразлагаемости пенообразователей с добавками ПФОС, определенные по ГОСТ Р 50595 и OECD 301 A-F.[7]

Таблица 2. Показатели биоразлагаемости ПАВ-содержащих составов, определенные по ГОСТ Р 50595 и OECD 301 A-F

Состав	Показатели биоразлагаемости по ГОСТ Р 50595	Биоразлагаемость по OECD 301 A-F (сведения экспортеров)
Пенообразователь для тушения пожаров на основе Forafac® 1157N Состав, % масс.: - перфторгексилэтилсульфонамидо бетаины – 0,3-0,5%; - натрий алкилсульфаты фр. C₈-C₁₀ – 14-28%; - этиленгликоль – 9,0-12,5%; - полезные добавки; вода – до 100%.	1) T_{инд}, сут: углеводородные компоненты – 11±1сут, перфторПАВ> 60сут; 2) МНКа, мг/л: по товарному – 75, по перфторПАВ ≈ 1; 4 класс (чрезвычайно медленно разлагаемые); 3) X²⁸_{поли}, % масс: углеводородных ПАВ – 93± 2; фторуглеродный фрагмент перфторПАВ не разлагается	В соответствии с результатами испытаний биологического разложения, данный продукт не считается легко разлагающимся.
Пенообразователь для тушения пожаров на основе FLUOEXSC (FireFightingFoamConcentrate 3FFF) Состав, % масс.: - перфторПАВ – 3-5%; - алкилсульфаты фракция C₈-C₁₂ – 14-28%; - этиленгликоль – 9,0-12,5%; - вода – до 100%.	1) T_{инд}, сут: углеводородные компоненты – 11±1сут, перфторПАВ> 60 сут; 2) МНКа, мг/л: по товарному – 15, по перфторПАВ ≈ 1; 4 класс (чрезвычайно медленно разлагаемые); 3) X²⁸_{поли}, % масс: углеводородных ПАВ – 93± 2 фторуглеродный фрагмент перфторПАВ не разлагается	Легко биоразлагаемый пенообразователь (79% через 5 дней), если сбрасывается в воду. Перфторированные органические соединения сохраняются в окружающей среде и аккумулируются в живых существах.
ChemischeFabrikPirna-CooitzcmbH Finiflamallround F-15 Expyrol A3F 6% Finiflam A3F/A	1) T_{инд}, сут: перфторПАВ> 60 сут; 2) МНКа, мг/л: по товарному – 15, по перфторПАВ ≈ 1; 4 класс (чрезвычайно медленно разлагаемые) фторуглеродный фрагмент перфторПАВ не разлагается	Биоразлагаемость: хорошая – 5 дней, 66% хорошая – 11 дней, 72% отличная – 25 дней, 99%

На рисунке 2 в качестве доказательства стабильности к биоразложению перфторированных ПАВ на основе бетаинов приведена фотография двух аэротенков: опытного – слева (в эксперименте с концентратом Forafac® 1157N фирмы DuPont) и контрольного – справа. С 1-х по 60-ые сутки эксперимента высота столба пены в опытном аэротенке не уменьшилась, что подтверждает отсутствие биоразложения Forafac® 1157N.

Таким образом, изучение биоразлагаемости пенообразователей на основе перфторированных ПАВ (независимо от величины и структуры фрагмента C_nF_{2n+1}) указывает на необходимость разработки технологий «сбора и инактивации» данных веществ.

В литературе сейчас активно обсуждается возможность окисления перфторПАВ с помощью каталитических систем Раффа/Фентона, которые представляют собой смеси солей железа (II)/(III) с пероксидом водорода, а также использование других модифицированных каталитических систем.[8] В работах Shannona M. Mitchell Ahmad, Amy L. Teel и др. показана возможность разрушения перфтороктанкарбоновой кислоты в ходе взаимодействия с 1М Н₂О₂ и 0,5 мМ Fe(III) за 150 минут на 85-89%. Одним из конечных продуктов минерализации является фторид-ион.[9] Деструкция перфтороктансульфоновой кислоты системой Fe(II)/K₂S₂O₈ происходит только в случае длительного

нагревания ($t = 80-100^{\circ}\text{C}$) в специальном реакторе и достигает 24-25% за 12 часов. При температуре $20-22^{\circ}\text{C}$ ПФОС окисляется только на 1,2-1,45% за 12 часов.[10]

Для уточнения условий разрушения перфторПАВ химическими способами нами проводилось каталитическое окисление концентратов фторПАВ, используемые для производства пленкообразующих фторсодержащих пенообразователей типа AFFF или AFFF/AR различных производителей с использованием реагентов Раффа и Фентона.



Рисунок 2. Высота столба пены (14–15 см) в опытном азротенке (слева) с 1-х по 60-е сутки проведения эксперимента по оценке биоразлагаемости концентрата Forafac® 1157N ($C_{\text{вх}} = 1 \text{ мг/л}$ по перфторПАВ, $\text{ХПК}_{\text{вх}} = 10 \text{ мг/л}$; $\Delta\text{ХПК}_{\text{вых}} = 0$)

На рисунке 3а приведены временные зависимости изменения поверхностного натяжения водных растворов при каталитическом окислении перфторПАВ на основе бетаина (Fofarac®1157N) в зависимости от различных условий.

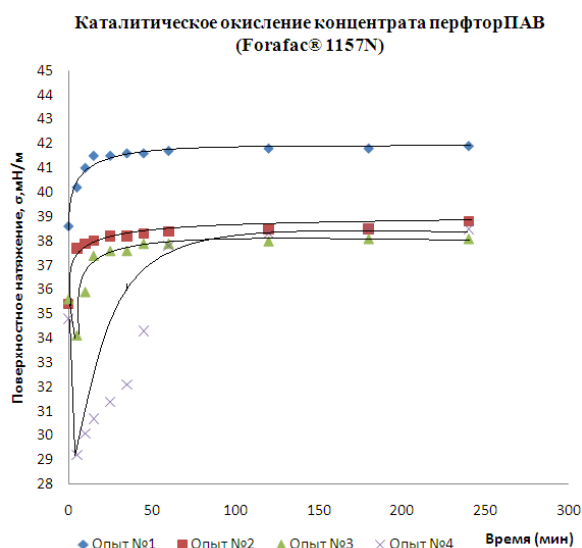


Рисунок 3а. Временные зависимости повышения поверхностного натяжения водных растворов при окислении Forafac® 1157N реагентам Раффа $\text{Fe(III)/H}_2\text{O}_2$ в различных условиях

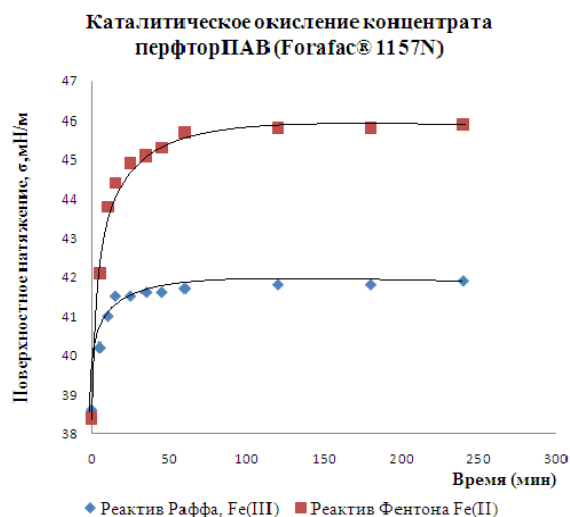


Рисунок 3б. Временные зависимости повышения поверхностного натяжения водных растворов при окислении Forafac® 1157N реагентами Фентона $\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$ и Раффа $\text{Fe(III)/H}_2\text{O}_2$

Нами проводилась серия экспериментов: в опыте №1 молярное соотношение веществ в реакционной смеси составляло (ПАВ: Fe(III) : H_2O_2 =1:15:225) при $\text{pH} \sim 3$; в опыте №2 – (ПАВ: Fe(III) : H_2O_2 =1:15:300) при $\text{pH} \sim 3$; в опыте №3 молярное соотношение веществ как в опыте №1 (+ЭДТА, MnO_2) при $\text{pH} \sim 4$; в опыте №4 – (ПАВ: Fe(III) : H_2O_2 =1:30:180) при $\text{pH} \sim 3$. Изменения

концентрации перфторПАВ определялось из зависимости поверхностного натяжения исследуемого раствора от времени с начала протекания реакции.

На рисунке 3б приведены временные зависимости поверхностного натяжения водных растворов перфторированного ПАВ (Forafac® 1157N) в результате их окисления реагентами Фентона Fe(II)/H₂O₂ и Раффа Fe(III)/H₂O₂.

Как видно из рисунка 3а и 3б, в ходе окисления концентрата пенообразователя поверхностное натяжение в системах меняется незначительно (с 29 до 39-42 мН/м, нужно не менее 65), что свидетельствует лишь о частичном разрушении молекул перфторированных ПАВ в течение первых трех часов. Аналогичные результаты получены нами в опытах по биоразложению перфторПАВ. Химическое потребление кислорода (ХПК) снижается с 10 до 0 мг/л в первые 5-6 суток, однако интенсивность пенообразования остается без изменений.[11]

Анализ графических зависимостей показывает, что химическое окисление углеводородного фрагмента перфторированного ПАВ происходит в течение 30-60 минут, окисление протекает глубже при повышенном содержании железа (III); реактив Фентона Fe(II)/H₂O₂ эффективнее, чем реактив Раффа Fe(III)/H₂O₂, однако и в первом и во втором случаях глубина деградации Forafac® 1157N недостаточна.

Выводы по итогам работы

1. Рекомендуемые методы очистки сточных вод для разрушения перфторированных ПАВ на основе перфторсульфонатов и перфторкарбоксилатов с помощью каталитических систем Фентона и Раффа малоэффективны.

2. Применение для пожаротушения пенообразователей на основе перфторированных ПАВ возможно лишь на объектах, оборудованных соответствующим образом, позволяющих проводить сбор и утилизацию стоков, образующихся после пожаротушения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Buck R.C., Franklin J., Berger U., Conder J. M, Cousins I. T, Voogt P., et al. Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Environment: Terminology, Classification, and Origins // Integrated Environmental Assessment and Management. – 2012. – No. 4. Vol. 7. P. 513–541. Available at: <http://www.science.uva.nl/sites/perfood/images/stories/docman/ieam%20buck%202011.pdf> (дата обращения 05.06.2013)

2. Giesy J. P., Naile J. E., Khim J. S., Jones P. D., Newsted J. L. Aquatic Toxicology of Perfluorinated Chemicals. // Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. – 2010. No. 10 Available at: <http://www.usask.ca/toxicology/jgiesy/pdf/publications/JA-539.pdf> (дата обращения 06.06.2013)

3. Martin J. W., Smithwick M. M., Braune B. M., Hoekstra P. F., Muir D. C. G., Mabury S. A. Identification of long-chain perfluorinated acids in biota from the Canadian Arctic // Environ Sci. Technol. – 2004. – No. 38. – P. 373–380.

4. Kannan K., Corsolini S., Falandysz J., Fillmann G., Kumar K. S., Loganathan B. G., Mohd M. A., Olivero J., van Wouwe N., Yang J. H., Aldous K. M. Perfluorooctanesulfonate and related fluoro-chemicals in human blood from several countries // Environ Sci. Technol. – 2004. – No. 38. – P. 89–95.

5. European Chemical Agency [UNEP-POPS-PFOS] Available at: <http://echa.europa.eu/web/guest/information-on-chemicals/cl-inventory-database> (дата обращения 24.11.2013)

7. Бочаров В. В., Перегудин Ю. Ф., Раевская М. В., Рыжкова О. А. 25 лет методу определения биоразлагаемости ПАВ по ГОСТ Р 50595: основные феномены и закономерности, установленные с его использованием // Бытовая химия. – 2012. – № 45. С. 53-59

8. Barbusinsky K. Fenton reactions – controversy concerning the chemistry // Ecological Chemistry and Engineering. – 2009. – No. 3., Vol. 16. – P. 347-358.

9. Mitchell S. M., Ahmad M., Teel Amy L., Watts Richard J. Degradation of Perfluorooctanoic Acid by Reactive Species Generated through Catalyzed H₂O₂ Propagation Reactions. // Environ. Sci. Technol. Lett. – 2014. No. – 1. P 117–121.

10. Hori, H., Yamamoto, A., Hayakawa, E., Taniyasu, S., Yamashita, N. and Kutsuna, S. Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant // Environ. Sci. Technol., – 2005. – No. 7. – Vol. 39, P. 2383– 2388.

11. Бочаров В.В., Раевская М.В. Использование перфторированных ПАВ в пенообразователях – второе пришествие галогенорганики с наихудшим сценарием развития для жителей земли // Пожаровзрывобезопасность. – 2013 – №10. С. 75-81