

## РАЗДЕЛ III. ХИМИЯ

УДК 574.2

*Васильев Н.В., Петренко Д.Б.*

*Московский государственный областной университет*

### ДЕЛОКАЛИЗАЦИЯ ФТОРА В СВЯЗИ С РЕАЛИЗАЦИЕЙ МОНРЕАЛЬСКОГО ПРОТОКОЛА ПО ОЗОНОБЕЗОПАСНЫМ ФРЕОНАМ

*N. Vasil'ev, D. Petrenko*

*Moscow State Regional University*

#### DELOCALIZATION OF FLUORINE UNDER THE MONTREAL PROTOCOL ON SUBSTANCES THAT DEplete THE OZONE LAYER

*Аннотация.* В статье приведены результаты анализа источников техногенного поступления соединений фтора в окружающую среду. Отмечено, что появление фтора в повышенных концентрациях в трофических цепях может привести к нежелательным экологическим последствиям на фоне токсичности монофторорганических природных соединений. Обсуждены возможности антропогенного распространения фтора в связи с реализацией положений Монреальского протокола.

*Ключевые слова:* фтор, фреоны, фторорганические соединения, Монреальский протокол, Венская конвенция.

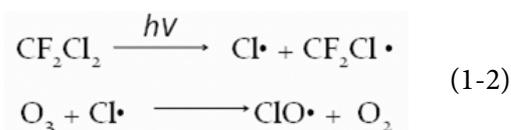
*Abstract.* The man-made sources of releases of fluorine compounds to the environment are analyzed. It is noted that the occurrence of elevated concentrations of fluorine in trophic chains can lead to undesirable environmental consequences against the background of toxicity of organic monofluoride compounds. The possibilities of the human spread of fluorine in connection with the implementation of the Montreal Protocol are discussed.

*Key words:* fluorine, CFCs, organofluorine compounds, the Montreal Protocol, the Vienna Convention.

Понимание необходимости экологического контроля за локализацией фтора (от греч. *phthoros* – гибель) в различных его формах уже давно существует в развитых странах мира в связи с возникновением эндемических заболеваний. Последние связаны с локальным избытком этого элемента (флюорозы, болезни системы кроветворения, легких, опорно-двигательного аппарата и т.д.), или же с его локальным недостатком (кариес, остеопороз и т.д.). Особенно драматические последствия происходят при нарушении поступления фтора в детском возрасте. Так, например, при превышениях предельно допустимых концентраций в Иркутском регионе России (г. Шелехов, производство алюминия), статистически определены превышения различных заболеваний и врожденных аномалий в 1,8-10,5 раз (система кровообращения – 10,5 раз, болезни костно-мышечной системы – 6,9 раз, дыхания – 7,7 раз) [10].

Геохимические провинции, связанные с избыточным или недостаточным содержанием фтора давно известны, известно также и то, что человек активно занимается делокали-

защией фтора в результате промышленной деятельности и сельскохозяйственного производства. Источниками техногенного поступления фтороводорода и фторидов в окружающую среду являются производства алюминия, минеральных удобрений, стекла, кирпича, а также тепловые электростанции, работающие на угле с высоким содержанием фтора [9]. Делокализация активно происходит и при применении минеральных удобрений, особенно суперфосфатов. Имеются сведения о том, что фтор, содержащийся в горюче-смазочных материалах, продуктах истирания дорожного покрытия, резины и пыли от перевозимых сыпучих грузов способен накапливаться в почвах придорожных территорий [5, с. 192-194]. Основным источником фтора является плавиковый шпат, потребление которого в начале 2000-х гг. оценивалось в целом по миру 4,5 млн. т., и продолжает увеличиваться [2]. Несомненно, что существенный вклад в распространение фтора вносят фреоны. Производство фреонов оценивается по разным источникам различно, при этом, по-видимому, находится на уровне 0,5 млн.т. в год, то есть достаточно значимо с точки зрения геохимических кругооборотов [11, см. (1-2)]. Известно, что производство фреонов в мире подчинено проблеме сохранения озонового слоя атмосферы, защищающего планету от воздействия жесткого космического излучения.



В марте 1985 г. была принята Венская конвенция об охране озонового слоя, в сентябре 1987 г. – Монреальский протокол (пересматривался семь раз, ратифицирован 197 странами, в том числе Россией), предусматривающий полное прекращение производства развитыми странами озonoактивных хладон (R11, R12, R113, R114, R115) к 1 января 1996 г. и бромсодержащих галонов (12B1, 13B1 и 114B2) к 1 января 1994 г. [14]. В настоящее

время большинство промышленно развитых стран присоединились к Монреальскому протоколу, ограничивающему производство и потребление веществ, разрушающих озоновый слой. Фторхлоруглероды типа R12 почти повсеместно заменены, либо заменяются на «альтернативу первого поколения» – гидрохлорфторуглероды типа R22, которые имеют сниженный озоноразрушающий потенциал. «Альтернативой второго поколения» являются гидрофторуглероды, которые обладают нулевым озоноразрушающим потенциалом. К 2020 г. страны, взявшие на себя обязательства по Монреальскому протоколу, должны будут полностью перейти на вещества этого типа. В молекулах этих фреонов отсутствие хлора или брома «уравнивается» высоким содержанием фтора и некоторым увеличением молекулы (как правило, не выше C-3 или C-4), что позволяет выйти на необходимые эксплуатационные характеристики (температуры кипения, теплоты испарения), технологически обусловленные их применением в холодильной технике [1].

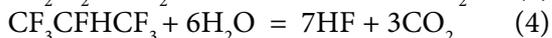
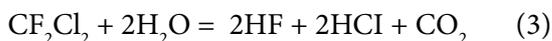
Таблица 1

### Примеры фреонов

Фторхлоруглероды (запрещены):		
$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	дифтордихлорметан	R12
Гидрофторхлоруглероды (альтернатива первого поколения):		
$\text{CF}_2\text{ClH}$	хлордифторметан	R22
Гидрофторуглероды (альтернатива второго поколения):		
$\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{H};$ $\text{CF}_3\text{CFH}_2$	тетрафторэтаны	R134
$\text{CF}_3\text{CFHCF}_3;$ $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	гидрогептафторпропаны	R227

Области применения фреонов чрезвычайно многообразны: пропеленты, вспениватели, реагенты для пожаротушения, растворители и так далее. Однако главным образом эти вещества применяются в качестве хладагентов в бытовых и промышленных холодильных установках, стационарных и автомобильных кондиционерах [7]. Производство фреонов наращивается опережа-

ющими темпами в связи с развитием систем кондиционирования. Увеличение вклада высоко фторированных фреонов после 2020 г. может снизить опасность разрушения озонового слоя, что, впрочем, не является очевидным, однако приведет к существенному увеличению рассеивания фторид-иона из природных концентрированных месторождений (плавиковый шпат, апатиты). Делокализации будет способствовать высокая летучесть фреонов, находящихся по большей части в газообразном состоянии. Активное рассеяние произойдет в течение ближайших десятилетий на фоне продолжающегося наращивания холодильной техники и систем кондиционирования и будет территориально приурочено к мегаполисам и основным магистралям, в связи с увеличением количества систем автомобильного кондиционирования. При этом образование фторид-иона из фреонов последних поколений (гидрофторуглеродов) происходит в условиях окружающей среды существенно быстрее в связи с возможностью реакций нуклеофильного дегидрофторирования, а количество фторид-иона, выделяемое из них, существенно более высокое (см. (3-4)). Аналогична ситуация и с альтернативой третьего поколения, к которым относятся фторированные эфиры, кетоны, олефины, удовлетворяющие требованиям Монреальского и Киотского протоколов, то есть они озонобезопасны и не создают парникового эффекта.



Таким образом, накопление фтора будет продолжаться в селитебных ландшафтах, вне зависимости от промышленных или энергетических мощностей. Отчасти это подтверждается полученными нами недавно данными о превышении концентраций фтора в придорожных почвах Московской области. Фтор не относится к редким элементам, его среднее содержание в почвах в большинстве случаев колеблется в пределах 150-400 мг/кг и в среднем составляет 320 мг/кг [3; 6]. Кроме того,

фтор является биогенным микроэлементом, на который распространяется правило оптимума и адаптационные механизмы живой природы. Фториды металлов – известные дезинфицирующие реагенты, используемые в высоких концентрациях в частности как средство против гниения древесины. Внесение смеси фторидов кальция и натрия (соотношение: 1,3:1 по массе) в почву в концентрациях 0,2, 0,4 и 1% в нашем эксперименте снизило всхожесть клевера (*Trifolium sp.*): 1,0, 0,83 и 0,30, соответственно, что указывает на гербицидное действие высоких концентраций фторид-иона в почвах (рис. 1).

Последние десятилетия ознаменовались значительными успехами в выявлении механизмов ассимиляции фторид-иона и его превращения в природные фторорганические соединения. Выделены и охарактеризованы специализированные ферменты – флюориназы, находящиеся в некоторых видах растений и в грибах (*Streptomyces cattleya*) которые ассимилируют фторид-ион, образуя монофторорганические вещества [13, см. рис.2].

Известно, что более 40 видов растений, в том числе *Dichapetalum cymosum*, *D. toxicarium*, содержат монофторорганические соединения [4]. При этом многообразие природных фторированных органических соединений существенно ниже, чем у других галогенорганических соединений. Так, существует ~2300 хлорорганических соединений, ~2100 броморганических, ~110 иодорганических и только 7 фторорганических соединений на сегодняшний день достоверно выделено из растений [12; 15-16]. Можно было бы предположить, что такое незначительное разнообразие веществ не может оказать существенного влияния на экологические равновесия. Однако необходимо рассмотреть природу этих соединений. Практически все они весьма опасны для отдельных семейств и даже отрядов животных. Среди метаболитов растений – фторуксусная кислота, фторлимонная кислота, 4-фтортреонин, производные 5-фторурацила. С 40-х гг. прошлого века известно, что фторацетаты и фторцитраты чрезвычайно токсичны, к примеру, для

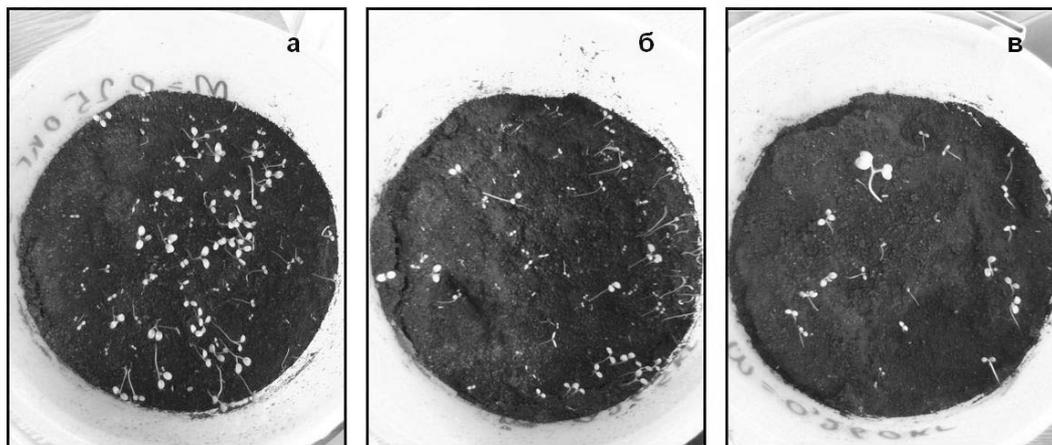


Рис.1. Влияние добавки смеси фторидов натрия и кальция на всхожесть клевера (*Trifolium sp.*)  
Содержание фтора: а – 0,2%; б – 0,4%; в – 1%. (14 дней после посева семян).

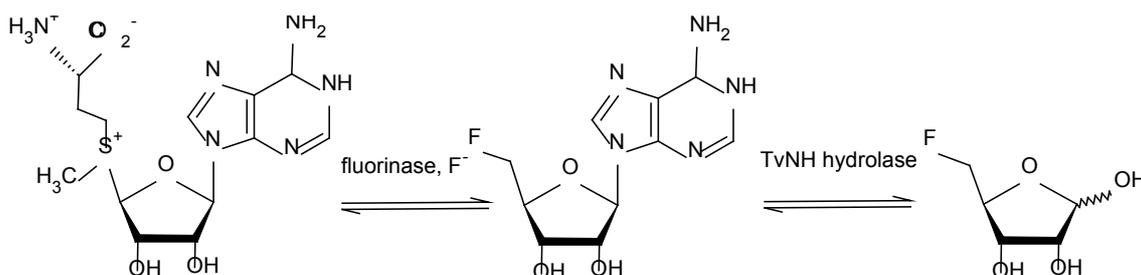


Рис. 2. Схема образования природных фторорганических соединений

грызунов и собак; уровень токсичности для некоторых видов соответствует токсичности известных отравляющих веществ [4; 8, с. 189-191]. Вместе с тем для приматов (в том числе для человека) и для птиц токсичность не столь высока.

В заключение следует отметить, что дальнейшая делокализация фтора посредством фреонов новых поколений будет в ближайшее время нарастать. Появление фтора в повышенных концентрациях в трофических цепях может привести к нежелательным экологическим последствиям, и целесообразность постоянного контроля его концентраций в объектах окружающей среды очевидна. По-видимому, обсуждаемый вопрос является не менее острым с экологических позиций,

чем вопрос о реальном вкладе фреонов в разрушение озона в стратосфере.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Барабанов В.Г. Озонабезопасные кандидатуры и заменители / В.Г. Барабанов, О.В. Блинова, В.С. Зотиков и др. - СПб.: Химиздат, 2003. – 304 с.
2. Боярко Г.Ю., Хатьков В.Ю. Добыча и потребление фтористого минерального сырья в России // Известия Томского политех. универ. – 2004. – Т. 307 (№ 2). – С. 165-169.
3. Воробьева М.В. Исследование токсичности и защищающей способности соединений фтора и бора в качестве антисептиков для древесины: дисс. ... канд. биол. наук. – Екатеринбург, 2003. – 146 с.
4. Исикава Н., Кобаяси Ё. Фтор: химия и применение. – М.: Мир, 1982. – 280 с.
5. Лысиков А.Б. Влияние МКАД на придорожные лес-

- ные экосистемы // Актуальные проблемы лесного комплекса. – Брянск: БГИТА, 2007. – С. 192-194.
6. Попова Л.М. Химические средства защиты растений. – СПб.: ГТУРП, 2009. – 96 с.
  7. Промышленные фторорганические продукты: справочное издание / изд. 2-е, перераб. и доп. – СПб: Химия, 1996. – 544 с.
  8. Соединения фтора: синтез и применение. – М.: Мир, 1990. – 407 с.
  9. Танделов Ю.П. Фтор в системе почва-растение / 2-е изд., перераб. и доп. – Красноярск: РАСХН, 2012. – 146 с.
  10. Шалина Т.И. Загрязнение окружающей среды фтористыми соединениями алюминиевого производства и их влияние на морфогенез костей: дисс. ... докт. мед. наук. – Иркутск, 2009. – 223 с.
  11. AFEAS Issue areas: production, sales, atmospheric release of fluorocarbons / Alternative fluorocarbons environmental acceptability study [сайт]. – URL: <http://www.afeas.org> (дата обращения: 02.12.2013 г.)
  12. Bégué J.-P., Bonnet-Delpon D. Recent advances (1995–2005) in fluorinated pharmaceuticals based on natural products // J. Fluorine Chem. – 2006. – V. 127. – P. 992-1012.
  13. Dong C., Huang F.L., Deng H. Crystal structure and mechanism of a bacterial fluorinating enzyme // Nature. – 2004. – V. 427. – P. 561-565.
  14. Handbook for the International Treaties for the Protection of the Ozone Layer. The Vienna Convention (1985). The Montreal Protocol (1987) / Eighth Ed. – Nairobi: UNEP Ozone Secretariat, 2009. – 415 p.
  15. O'Hagan D. Isolation and characterization of a fluorination enzyme: fluorinase // Тезисы докладов девятой Всероссийской конференции «Химия фтора», Москва, 22-26 октября 2012 г. – М.: ИНЭОС РАН, 2012. – С. 14.
  16. O'Hagan D., Harper D. B. Fluorine-containing natural products // J. Fluorine Chem. – 1999. – V. 100. – P. 127-133.