

АЛКИЛИРОВАНИЕ НЕФТЯНОЙ ЭКСТРАГИРОВАННОЙ ТЯЖЕЛОЙ ФРАКЦИИ НЕКОТОРЫМИ СУБСТРАТАМИ С ЦЕЛЬЮ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОПАСНЫХ ПАУ

**А.А. Шалашова, Л.Л. Семенычева, А.С. Новоселов,
М.А. Лазарев, А.А. Щепалов**

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород, Россия*

В работе проводилось исследование химического воздействия на канцерогенно опасные соединения нефтяной экстрагированной тяжелой фракции алкилирующими агентами на различных катализаторах. Нефтяная экстрагированная тяжелая фракция представляет собой концентрат полициклических ароматических углеводородов, представляющих значительный интерес для получения масел-пластификаторов для шин и каучуков. Однако часть полициклических ароматических углеводородов являются канцерогенно опасными благодаря наличию в них «bau»-протонов, активных в реакциях электрофильного замещения и ответственных за мутации ДНК. Процесс алкилирования проводили в аппарате, состоящем из реактора, снабженного верхнеприводной мешалкой, в рубашку которого из термостата подается теплоноситель определенной температуры, варьируя условия процесса и алкилирующие агенты. В качестве алкилирующих агентов использовали известные доступные и хорошо изученные на примере одноядерных ароматических соединений реагенты: алкены в присутствии катализатора – треххлористого алюминия, спирты с использованием катализатора – хлористого цинка, а также сульфатный скипидар (α -пинен) в присутствии ортофосфорной кислоты. Действие алкилирующих агентов направлено на замещение «bau»-протонов в молекулах полициклических ароматических углеводородов. Замещение «bau»-протонов приводит к переводу канцерогенно опасного соединения в безопасное. После выделения продукта алкилирования определяли в нем содержание «bau»-протона и опасных полициклических ароматических углеводородов. Снижение содержания «bau»-протонов характерно для всех образцов. Это свидетельствует об осуществлении реакции алкилирования. При этом наблюдается влияние природы алкилирующего агента на конечный результат. В продуктах реакции при алкилировании цетиловым спиртом с минимальным содержанием «bau»-протона (0,93 %) содержание суммы 8 полициклических ароматических углеводородов снизилось практически на 70 %. Однако для других алкилирующих агентов содержание «bau»-протона и полициклических ароматических углеводородов изменилось не столь значительно. В целом неглубокое алкилирование «bau»-протона связано, возможно, с одной стороны, с зависимостью реакции алкилирования от использованных реагентов в реакции, а точнее от ее обратимости, влияния устойчивости образующегося σ -комплекса (кинетический контроль), стабильности конечных продуктов (термодинамический контроль), а с другой стороны, с влиянием выбранного субстрата – нефтяной экстрагированной тяжелой фракции, очень вязкой жидкости даже в растворе. Последнее обстоятельство также ограничивает возможности реакции алкилирования.

Ключевые слова: нефтяная экстрагированная тяжелая фракция, полициклические ароматические соединения, канцерогенность, алкилирование.

Введение

Перспективными направлениями развития нефтехимии являются технологии максимального освоения нефти в виде целевых продуктов [1–3], и наряду с этим безопасные разработки продуктов нефтяного происхождения [4–8]. Нефтяная экстрагированная тяжелая фракция (ФНЭТ) – концентрат полициклических ароматических углеводородов является побочным продуктом при производстве масел-пластификаторов [9–12]. Особенности фракционного и химического состава тяжелого нефтяного остатка позволяют рассматривать его как сырье комплексного назначения для получения ряда специфических продуктов, которые невозможно или экономически не выгодно получать из других видов сырья.

Современные технологии переработки нефти мало приспособлены для такого вида сырья, как тяжелая фракция нефтяного экстракта (остатка) – ФНЭТ, в основном из-за высоких температур кипения составляющих его компонентов, что приводит к разложению ценных компонентов сырья при переработке. Интенсивное термическое разложение наступает при температурах порядка 300 °С, и в системе не удастся создать достаточный вакуум для более полного извлечения масляных фракций [13]. Для увеличения переработки ФНЭТ необходимо использовать новые методы, позволяющие получать новые товарные продукты, не требующие высокого термического воздействия на сырье.

С одной стороны, ФНЭТ благодаря высокому содержанию ароматических соединений представляет собой ценное сырье для получения масел-пластификаторов для шин и каучуков, которые обязательно содержат в своем составе ПАУ. С другой стороны – она является экологически опасным продуктом, так как многие ПАУ являются канцерогенами [14–24]. Канцерогенная безопасность высокоароматических масел-пластификаторов для шин и каучуков регламентируется директивой ЕС [25], согласно которой безопасно использование масел, в которых содержание суммы восьми контролируемых полициклических ароматических углеводородов не более 10 мг/кг, в том числе бенз[а]пирена – не более 1 мг/кг. Одновременно предусмотрено ограничение содержания водорода в альфа-положении в конденсированных ароматических производных (H_{bay} , «бай»-протон), активного в реакциях электрофильного замещения, которые ответственны за мутации ДНК, в масле или вулканизированной резине количество H_{bay} не должно превышать 0,35 %.

Целью данной работы является разработка способа снижения содержания «бай»-протона в ФНЭТ, а следовательно, и содержания опасных ПАУ, путем его алкилирования. Главными задачами исследования стали подбор алкилирующих агентов, условий процесса, контроль «бай»-протона и содержания опасных ПАУ.

Экспериментальная часть

Процесс алкилирования проводили в аппарате, состоящем из реактора, снабженного верхнеприводной мешалкой, в рубашку которого из термостата подается теплоноситель определенной температуры. В реактор загружали ФНЭТ, алкилирующий агент и катализатор. Условия алкилирования приведены в табл. 1.

Условия алкилирования ФНЭТ

Таблица 1

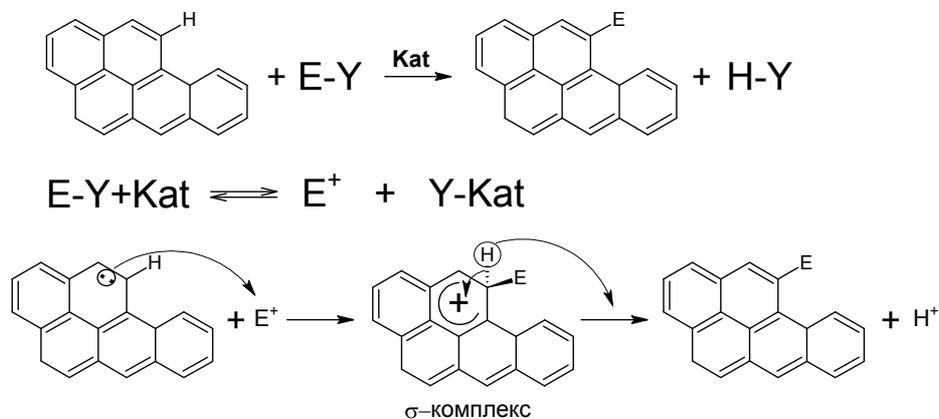
№ п/п	Алкилирующий агент	Катализатор	Температура, °С	Продолжительность, ч
1	Тримеры пропилена	$AlCl_3$	60	5
2	Тримеры пропилена	Катализаторный комплекс $AlCl_3$ в толуоле	70	12
3	Изобутилен	Катализаторный комплекс $AlCl_3$ в толуоле	80	8
4	Цетиловый спирт	$ZnCl_2$	180	11 и 18
5	2-этилгексанол	$ZnCl_2$	180	11
6	Сульфатный скипидар (α -пинен)	H_3PO_4	140	4

Содержание H_{bay} определяли по методике ISO 21461:2009 «Резина – определение ароматичности масла в вулканизированных резиновых смесях». Содержание суммы 8 ПАУ определяли по методу DIN EN 16143-2013.

Химия элементоорганических соединений

Обсуждение результатов

Действие алкилирующих агентов заключается в замещении «bay»-протона в молекулах ПАУ, что приводит к переводу канцерогенно-опасного соединения в безопасное. Схема реакции на примере бенз[а]пирена выглядит следующим образом:



где **E–Y**: тримеры пропилена, изобутилен, цетиловый спирт, 2-этилгексанол, сульфатный скипидар (α -пинен); **Kat** : H_3PO_4 , $AlCl_3$, катализаторный комплекс $AlCl_3$ в толуоле, $ZnCl_2$ (использование конкретного катализатора при алкировании указано в табл. 1).

После выделения продукта алкилирования определяли в нем содержание «bay»-протона и содержания опасных ПАУ. Результаты анализа в сравнении с исходным ФНЭТ представлены в табл. 2 и 3 соответственно. Содержание суммы 8 ПАУ определяли в образцах с заметным изменением содержания «bay»-протона, представляющих наибольший интерес.

Таблица 2

Содержание H_{bay} во ФНЭТ и алкилированных продуктах

№ п/п	Алкилирующий агент	Содержание H_{bay} , %
1	–*	1,55
2	ФНЭТ, алкилированный сульфатным скипидаром (α -пинен) на H_3PO_4	1,37
3	ФНЭТ, алкилированный тримерами пропилена на $AlCl_3$	1,43
4	ФНЭТ, алкилированный тримерами пропилена на катализаторном комплексе из $AlCl_3$	1,41
5	ФНЭТ, алкилированный изобутиленом на катализаторном комплексе из $AlCl_3$	1,22
6	ФНЭТ, алкилированный цетиловым спиртом на $ZnCl_2$	0,93 (18 ч)
7		1,02(11 ч)
8	ФНЭТ, алкилированный 2-этилгексанолом на $ZnCl_2$	1,39

* исходный ФНЭТ.

В качестве алкилирующих агентов использовали известные доступные и хорошо изученные на примере одноядерных ароматических соединений: алкены в присутствии катализатора – треххлористого алюминия, спирты с использованием катализатора – хлористого цинка, а также сульфатный скипидар (α -пинен) в присутствии ортофосфорной кислоты.

Согласно данным табл. 2 снижение содержания H_{bay} характерно для всех образцов, что свидетельствует об осуществлении реакции алкилирования. Очевиден также и хорошо известный факт влияния природы алкилирующего агента на конечный результат. В продуктах реакции при алкилировании цетиловым спиртом (табл. 2, строка 6) с минимальным содержанием «bay»-протона (0,93 %) содержание суммы 8 ПАУ снизилось практически на 70 % до 166,7 мг/кг (табл. 3, столбец 2). Однако для других алкилирующих агентов содержание H_{bay} и ПАУ изменилось не столь значительно.

Таблица 3

Содержание индивидуальных ПАУ в образцах алкилированного ФНЭТ

Содержание ПАУ*, мг/кг	Алкилирующий агент			
	Цетиловый спирт	Изобутилен	2-этилгексанол	ФНЭТ
Benzo[a]anthracene	10,1	44,4	48,2	49,6
Chrysene	106,6	384,5	362,5	432,1
Benzo[b]fluoranthene Benzo[k]fluoranthene Benzo[j]fluoranthene	7,6	14,3	24,6	27,7
Benzo[e]pyrene	34,0	56,4	68,3	68,5
Benzo[a]pyrene	7,4	17,1	20,4	26,1
Dibenzo[a,h]anthracene	1,0	0,734	20,3	29,8
Сумма 8 ПАУ	166,7	517,4	544,3	633,8

Таким образом, результаты эксперимента свидетельствуют о неглубоком алкилировании «bay»-протона в ПАУ. Это связано, возможно, с одной стороны, с зависимостью реакции алкилирования от использованных реагентов в реакции, а точнее от ее обратимости, влияния устойчивости образующегося σ -комплекса (кинетический контроль), стабильности конечных продуктов (термодинамический контроль), а с другой стороны, с влиянием выбранного субстрата – ФНЭТ – очень вязкой жидкости даже в растворе. Последнее обстоятельство также ограничивает возможности реакции.

Выводы

1. Алкилирование ФНЭТ непредельными углеводородами (сульфатным скипидаром, тримерами пропилена, изобутиленом) не приводит к значительному снижению содержанию «bay»-протонов, непосредственно указывающих на канцерогенность получаемого масла.

2. Наибольшая глубина превращения канцерогенных ПАУ в их алкилзамещенные продукты составила 70 % при использовании цетилового спирта в качестве алкилирующего агента и хлористого цинка как катализатора.

3. Показатели безопасности по Директиве ЕС по содержанию суммы 8 ПАУ в 10 мг/кг и содержанию H_{bay} 0,35 % методом алкилирования ФНЭТ не достигнуты.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» НИИХННГУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, договор 02.G25.31.0165 от 01 декабря 2015 г. «Создание высокотехнологичного производства неканцерогенных масел-пластификаторов для шин, каучуков и пластиков на основе инновационной технологии глубокой переработки отходов нефтяной промышленности».

Литература

1. Бабенко, О.Ю. Исследование негативного воздействия на состояние окружающей среды в Российской Федерации / О.Ю. Бабенко // Сервис в России и за рубежом. – 2015. – Т. 9, № 2 (58). – С. 4–14.

2. Оценка выбросов загрязняющих веществ и парниковых газов автотранспортом на территории г. Набережные Челны / А.Р. Магдеева, А.Р. Шагидуллин, А.Ф. Гилязова и др. // Журнал экологии и промышленной безопасности. – 2016. – № 1 (65). – С. 29–32.

3. Automobile Tires – A Potential Source of Highly Carcinogenic Dibenzopyrenes to the Environment / Ioannis Sadiqtsis, Christoffer Bergvall, Christer Johansson, et al. // Environmental science and Technology. – 2012. – № 46. – P. 3326–3334.

4. Радбиль, А.Б. Новая концепция канцерогенной безопасности для современных шин / А.Б. Радбиль, А.А. Щепалов, Т.И. Долинский // Каучук и резина. – 2013. – № 2. – С. 42–47.

5. Швагер, О.В. Канцерогены атмосферного воздуха и онкологическая заболеваемость / О.В. Швагер // Здоровье населения и среда обитания. – 2013. – № 12 (249). – С. 6–8.

6. Химические канцерогены в загрязнении атмосферного воздуха Москвы / А.Я. Хесина, М.Н. Колядич, Л.В. Кривошеева и др. // Вестник РОНЦ им. Н.Н. Блохина РАМН. – 1995. – Т. 6, № 4. – С. 9–13.
7. Cancer Risk Assessment, Indicators, and Guidelines for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Ambient Air / Carl-Elis Boström, Per Gerde, Annika Hanberg et. al. // Environmental Health Perspectives. – 2002. – № 10 (3). – P. 451–488.
8. Сравнительный анализ результатов зарубежных и отечественных исследований по загрязнению атмосферы городов выбросами частиц, образующихся в результате износа шин, тормозных механизмов автомобилей и дорожного покрытия / А.В. Васильев, С.В. Гайсин, В.Ф. Кутенев и др. // Труды НАМИ. – 2015. – № 262. – С. 54–64.
9. Пат. 2279466 Российская Федерация. Метод селективной очистки фракции смазочных масел для удаления полициклических ароматических соединений / Н.В. Ходов, А.Ф. Куимов, Т.И. Долинский. – № 2005107145/04; заявл. 14.03.2005, опубл. 10.07.2006. Бюл. 19. – 4 с.
10. Пат. 2313562 Российская Федерация. Способ получения пластификатора и пластификатор / Н.В. Ходов, А.Ф. Куимов, Т.И. Долинский. – № 2006121714/04. – заявл. 2.06.06, опубл. 27.12.07. Бюл. 36. – 5 с.
11. Пат. 2520096 Российская Федерация. Способ получения неканцерогенного ароматического технологического масла / В.А. Цебулаев, Н.В. Ходов, А.Ф. Куимов, А.Б. Радбиль, Т.И. Долинский, О.А. Мазурин, И.Е. Сенников, А.Н. Волков. – № 2013119030/04; заявл. 23.04.13, опубл. 20.06.14. Бюл. 17. – 7 с.
12. Пат. 2550823 Российская Федерация. Способ получения неканцерогенного ароматического технологического масла / А.Н. Волков, О.А. Мазурин. – № 2014120341; заявл. 21.05.2014, опубл. 20.05.15. Бюл. № 14. – 6 с.
13. Зенинский, А.Н. Нефтебитуминозные породы: перспектива использования: Материалы Всесоюзного совещания по комплексной переработке и использованию нефтебитуминозных пород / А.Н. Зенинский, С.И. Обыденков, А.Н. Садыков. – Алма-Ата: Наука, 1982. – 300 с.
14. Development of a dermal cancer slope factor for benzo[a]pyrene / A. Knafla, K.A. Phillipps, R.W. Brecher et al. // Regul Toxicol Pharmacol. – 2006. – № 45(2). – P. 159–168.
15. Schneider, K. Cancer risk assessment for oral exposure to PAH mixtures / K. Schneider, M. Roller, F. Kalberlah // Appl Toxicol. – 2002. – № 22 (1). – P. 73–83.
16. Guidelines for Carcinogen Risk Assessment (2005) / U.S. EPA // U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC. – EPA/630/P-03/001F. – 2005.
17. Naujack, K. Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils-inventory by GC GC-MS / G. Grimmer, J. Jacob, K. Naujack // PAH in environmental materials, part 3. Fresenius Journal for Analytical Chemistry. – 1983. – № 316. – P. 29–36.
18. Казанцева, Л.К. Состояние окружающей среды и здоровья населения в российских регионах / Л.К. Казанцева, Т.О. Тагаева // Современные исследования социальных проблем. – 2011. – Т. 8, № 4. – С. 46–59.
19. Кривошеева, Л.В. Об использовании резиновой крошки для покрытий на стадионах и детских площадках / Л.В. Кривошеева, И.А. Хитрово, Г.А. Белицкий // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии доклады XXII научно-практической конференции. – 2017. – С. 159–161.
20. Сакулин, Н.В. Бенз(а)пирен – химико-экологическая проблема современности / Н.В. Сакулин, Г.В. Иванцова // Вестник Курганского государственного университета. Серия: Естественные науки. – 2006. – № 8. – С. 115–117.
21. Заболеваемость злокачественными новообразованиями на территории с высокой экологической нагрузкой / Т.Г. Опенко, В.Ф. Коковкин, Е.И. Шевчук и др. // Мир науки, культуры, образования. – 2011. – № 1. – С. 358–363.
22. Богуславская, Н.В. Бенз(а)пирен и оценка его негативного воздействия на окружающую среду / Н.В. Богуславская // Экологическая безопасность в АПК. Реферативный журнал. – 2010. – № 2. – С. 308.
23. Иванов (Колокольцов), М.Н. Трансплацентарный канцерогенез, вызванный полициклическими ароматическими углеводородами / М.Н. Иванов (Колокольцов) // Успехи современного естествознания. – 2007. – № 12-1. – С. 51–52.

24. Казанцева, Л.К. Состояние окружающей среды и здоровья населения в российских регионах / Л.К. Казанцева, Т.О. Тагаева // Современные исследования социальных проблем. – 2011. – Т. 8, № 4. – С. 46–59.

25. REGULATION (EC) No 1907/2006 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH).

Шалашова Александра Аркадьевна – аспирант кафедры органической химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: Aleksa-a1989@mail.ru

Семеньчева Людмила Леонидовна – доктор химических наук, доцент, заведующий лабораторией нефтехимии НИИХ, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: llsem@yandex.ru

Новоселов Артемий Сергеевич – аспирант кафедры органической химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: snova1983@yandex.ru

Лазарев Михаил Алексеевич – кандидат химических наук, заведующий лабораторией лесохимии НИИХ, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: lazarev@ichem.unn.ru

Щепалов Александр Александрович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник НИИХ, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: a.schepalov@orgkhim.com

Поступила в редакцию 21 ноября 2018 г.

DOI: 10.14529/chem190105

ALKYLATION OF OIL EXTRACTED HEAVY FRACTION BY SOME SUBSTRATES TO DECREASE THE CONTENT OF DANGEROUS PAH

A.A. Shalashova, aleksa-a1989@mail.ru

L.L. Semenycheva, llsem@yandex.ru

A.S. Novoselov, snova1983@yandex.ru

M.A. Lazarev, lazarev@ichem.unn.ru

A.A. Shchepalov, a.schepalov@orgkhim.com

Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation

The study investigated the chemical effects on carcinogenically dangerous compounds of oil extracted heavy fraction with alkylating agents on various catalysts. The oil extracted heavy fraction is a concentrate of polycyclic aromatic hydrocarbons that are of considerable interest for the production of plasticizer oils for tires and rubbers. However, some polycyclic aromatic hydrocarbons are carcinogenically dangerous due to the presence in them of “bay” protons that are active in electrophilic substitution reactions and responsible for DNA mutations. The alkylation process was carried out in an apparatus consisting of a reactor equipped with an overhead stirrer, into the jacket of which a coolant of a certain temperature was fed from a thermostat; the process conditions and alkylating agents varied. In the capacity of alkylating agents, the known reagents were used, available and well-studied, for example mononuclear aromatic compounds: alkenes in the presence of a catalyst (aluminum trichloride), alcohols with the use of a catalyst (zinc chloride), and sulphate turpentine (α -pinene) in the presence of orthophosphoric acid. The action of alkylating agents is to replace the “bay” protons in the polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. Replacement of the “bay” protons leads to the transfer of a carcinogenically dangerous compound into a safe one. After isolating the alkylation product, the content of the “bay” proton and hazardous polycyclic aromatic hydrocarbons has been determined. The reduction in the con-

tent of the “bay” protons is typical for all samples. This indicates the implementation of the alkylation reaction. The effect of the nature of the alkylating agent on the final result has been observed. In the reaction products during alkylation with cetyl alcohol with a minimum content of the “bay” proton (0.93 %), the content of the sum of 8 polycyclic aromatic hydrocarbons has decreased by almost 70 %. However, for other alkylating agents, the content of the “bay” proton and polycyclic aromatic hydrocarbons has not changed significantly. On the whole, the shallow alkylation of the “bay” proton is probably connected, on the one hand, with the dependence of the alkylation reaction on the reagents used in the reaction, or rather on its reversibility, the influence of stability of the resulting σ -complex (kinetic control), stability of the final products (thermodynamic control); on the other hand, with the influence of the selected substrate, that is, oil extracted heavy fraction, a very viscous liquid even in a solution. The latter circumstance also limits the ability of the alkylation reaction.

Keywords: oil extracted heavy fraction, polycyclic aromatic compounds, carcinogenicity, alkylation.

References

1. Babenko O.J. [Investigation of the Negative Impact on the Environment in the Russian Federation]. *Servis v Rossii Zarubezhom* [Service in Russia and Abroad]. 2015, vol. 9, no. 2 (58), pp. 4–14. (in Russ.)
2. Magdeeva A.R., Shagidullin A.R., Giljazova A.F., Amirjanova G.F., Shagidullin R.R., Shagidullina R.A. [Assessment of Pollutants and Greenhouse Gases Emission by Vehicles in the City of Naberezhnye Chelny]. *Zhurnal Jekologii i Promyshlennoj Bezopasnosti* [Journal of Ecology and Industrial Safety]. 2016, no. 1 (65), pp. 29–32. (in Russ.)
3. Ioannis Sadiktsis, Christoffer Bergvall, Christer Johansson, and Roger Westerholm. [Automobile Tires – A Potential Source of Highly Carcinogenic Dibenzopyrenes to the Environment]. *Environmental science and Technology*. 2012, no. 46, pp. 3326–3334.
4. Radbil' A.B., Shhepalov A.A., Dolinskij T.I., Kuimov A.F., Hodov N.V. [A New Concept of Carcinogenic Security for Modern Tires]. *Kauchuk i Rezina* [Rubber and Rubber]. 2013, no. 2, pp. 42–47. (in Russ.)
5. Shvager O.V. [Carcinogens of Atmospheric Air and Oncological Morbidity]. *Zdorov'e Naselenija i Sreda Obitanija* [Health of the Population and Habitat]. 2013, no. 12 (249), pp. 6–8. (in Russ.)
6. Hesina A.Ja., Koljadich M.N., Krivosheeva L.V., Sokol'skaja N.N., Levinskij S.S., Shherbak N.P. [Chemical Carcinogens in Atmospheric Air Pollution in Moscow]. *Vestnik RONC im. N.N. Blohina RAMN* [Herald of the RCRC. N.N. Blokhin RAMS]. 1995, vol. 6, no. 4, pp. 9–13. (in Russ.)
7. Carl-Elis Boström, Per Gerde, Annika Hanberg, Bengt Jernström, Christer Johansson, Titus Kyrklund. [Cancer Risk Assessment, Indicators, and Guidelines for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Ambient Air]. *Environmental Health Perspectives*. 2002, vol. 10(3), pp. 451–488.
8. Vasil'ev A.V., Gajsin S.V., Kutenjov V.F., Stepanov V.V. [Comparative Analysis of the Results of Foreign and Domestic Research on Urban Atmospheric Pollution by Particle Emissions Resulting from Wear of Tires, Brake Mechanisms of Cars and Road Surfaces]. *Trudy NAMI* [Proceedings of NAMI]. 2015, no. 262, pp. 54–64. (in Russ.)
9. Khodov N.V., Kuimov A.F., Dolinskij T.I. *Metod Selektivnoy Ochistki Fraktsii Smazochnykh Masel dlya Udaleniya Politsiklicheskich Aromaticheskikh Soedineniy* [The Method of Selective Purification of the Fraction of Lubricating Oils for the Removal of Polycyclic Aromatic Compounds]. Patent RF, no. 2279466, 2006.
10. Khodov N.V., Kuimov A.F., Dolinskij T.I. *Sposob Polucheniya Plastifikatora I Plastifikator*. [Method for the Preparation of Plasticizer and Plasticizer]. Patent RF, no. 2313562, 2007.
11. TsebulaeV V.A., Khodov N.V., Kuimov A.F., Radbil' A.B., Dolinskij T.I., Mazurin O.A., Sennikov I.E., Volkov A.N. *Sposob Polucheniya Nekantserogennogo Aromaticheskogo Tekhnologicheskogo Masla* [Method for Producing Non-Carcinogenic Aromatic Process Oil]. Patent RF, no. 2520096, 2014.
12. Volkov A.N., Mazurin O.A. *Sposob Polucheniya Nekantserogennogo Aromaticheskogo Tekhnologicheskogo Masla* [Method for Producing Non-Carcinogenic Aromatic Process Oil]. Patent RF, no. 2550823, 2015.

13. Zeninskiy A.N., Obydenkov S.I., Sadykov A.N. *Neftebituminoznye Porody: Perspektiva Ispol'zovaniya: Materialy Vsesoyuznogo Soveshchaniya po Kompleksnoy Pererabotke i Ispol'zovaniyu Neftebituminoznykh Porod* [Petroleum Bituminous Rocks: the Prospect of use: Materials of the All-Union Meeting on the Complex Processing and Use of Petroleum Bituminous Rocks]. Alma-Ata, Science Publ., 1982. 300 p.
14. Knafla A., Phillipps K.A., Brecher R.W., Petrovic S. [Richardson M. Development of a Dermal Cancer Slope Factor for Benzo[a]pyrene]. *Regul Toxicol Pharmacol.* 2006, no. 45 (2), pp. 159–168.
15. Schneider K., Roller M., Kalberlah F., Schuhmacher-Wolz U. [Cancer Risk Assessment for Oral Exposure to PAH Mixtures]. *Appl Toxicol.* 2002, no. 22 (1), pp. 73–83.
16. U.S. EPA. [Guidelines for Carcinogen Risk Assessment (2005)]. *U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.* – EPA/630/P-03/001F. 2005.
17. Grimmer G., Jacob J., Naujack K. [Profile of the Polycyclic Aromatic Compounds from Crude Oils-Inventory by GC GC-MS]. *PAH in Environmental Materials, part 3. Fresenius Journal for Analytical Chemistry.* 1983, no. 316, pp. 29–36.
18. Kazantseva L.K., Tagaeva T.O. [State of the Environment and Public Health in Russian Regions]. *Sovremennye Issledovaniya Sotsial'nykh Problem* [Modern Research of Social Problems]. 2011. vol. 8, no. 4, pp. 46–59. (in Russ.)
19. Krivosheeva L.V., Khitrovo I.A., Belitskiy G.A. [On the use of Rubber Crumbs for Coatings in Stadiums and Playgrounds]. *Rezinovaya Promyshlennost': Syr'e, Materialy, Tekhnologii, Doklady XXII Nauchno-Prakticheskoy Konferentsii* [Rubber Industry: Raw Materials, Materials, Technologies, Reports of the XXII Scientific and Practical Conference]. 2017, pp. 159–161. (in Russ.)
20. Sakulin N.V., Ivantsova G.V. [Benz (a) pyrene – a Chemical and Ecological Problem of Our time]. *Vestnik Kurganskogo Gosudarstvennogo Universiteta. Seriya: Estestvennyye Nauki* [Bulletin of the Kurgan State University. Series: Natural Sciences]. 2006, no. 8, pp. 115–117. (in Russ.)
21. Openko T.G., Kokovkin V.F., Shevchuk E.I., Raputa V.F. [The Incidence of Malignant Neoplasms in a Territory with a High Environmental Load]. *Mir Nauki, Kul'tury, Obrazovaniya* [The World of Science, Culture, Education]. 2011, no. 1, pp. 358–363. (in Russ.)
22. Boguslavskaya N.V. [Benz (a) Pyrene and Assessment of its Negative Impact on the Environment]. *Ekologicheskaya Bezopasnost' v APK. Referativnyy Zurnal* [Ecological Safety in the Agroindustrial Complex. Abstract journal]. 2010, no. 2, pp. 308. (in Russ.)
23. Ivanov (Kolokol'tsov) M.N. [Transplacental Carcinogenesis Caused by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons]. *Uspekhi Sovremennogo Estestvoznaniya* [Successes of Modern Natural Science]. 2007. no. 12, pp. 51–52. (in Russ.)
24. Kazantseva L.K., Tagaeva T.O. [The State of the Environment and Public Health in Russian regions]. *Sovremennye Issledovaniya Sotsial'nykh Problem* [Modern Research of Social Problems]. 2011. vol. 8, no. 4, pp. 46–59. (in Russ.)
25. REGULATION (EC) No 1907/2006 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 18 December 2006 Concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH).

Received 21 November 2018

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Алкилирование нефтяной экстрагированной тяжелой фракции некоторыми субстратами с целью снижения содержания опасных ПАУ / А.А. Шалашова, Л.Л. Семеньчева, А.С. Новоселов и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 1. – С. 42–49. DOI: 10.14529/chem190105

FOR CITATION

Shalashova A.A., Semenycheva L.L., Novoselov A.S., Lazarev M.A., Shchepalov A.A. Alkylation of Oil Extracted Heavy Fraction by Some Substrates to Decrease the Content of Dangerous PAH. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2019, vol. 11, no. 1, pp. 42–49. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190105