

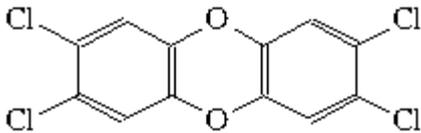


Загрязнение почв диоксинами

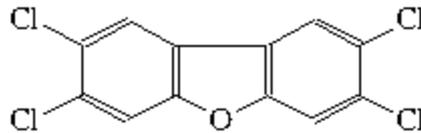
и диоксиноподобными
веществами

Терминология

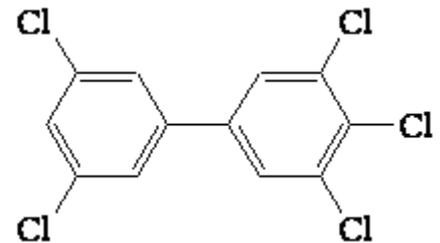
- Диоксин - неуничтожаемый суперэкоотоксикант, появившийся в окружающей среде ряда стран Запада в 50-60-е годы, а также в Южном Вьетнаме во время химической войны, которую вели США в период с 1961 по 1972 г., допустимая предельная концентрация которых на порядок ниже, чем у веществ типа ДДТ. В группу диоксинов и родственных соединений входят полихлорированные дибензо-пара-диоксины (ПХДД) ($C_{12}H_{(8-n)}Cl_nO_2$), полихлорированные дибензофураны (ПХДФ) ($C_{12}H_{(8-n)}Cl_nO$) и полихлорированные бифенилы ($C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$). Наиболее устойчивыми к деградации и наиболее токсичными являются 2,3,7,8-замещенные ПХДД (7 изомеров) и ПХДФ (10 изомеров), а также *no*- и *mo*-ПХБ (12 изомеров), согласно которым и рассчитывается диоксиновый эквивалент токсичности (TEQ).
- Диоксином в органической химии называют шестичленный гетероцикл, в котором два атома кислорода связаны двумя этиленовыми мостиками. В токсикологии под термином "диоксин" понимают 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*p*-диоксин (2,3,7,8-ТХДД), являющийся наиболее токсичным представителем обширной группы чрезвычайно опасных ксенобиотиков из числа полихлорированных полициклических соединений, к которым относятся дибензо-*p*-диоксины (ПХДД), дибензофураны (ПХДФ) и бифенилы (ПХБ).



2,3,7,8 - тетрахлордибензо-*p*-диоксин



2,3,7,8 - тетрахлордибензофуран



3,3',4,4',5-
пентахлорбифени
л

Структурные формулы наиболее токсичных диоксиноподобных веществ

Токсические свойства

- Диоксин - тотальный яд, поскольку даже в относительно малых дозах (концентрациях) он поражает практически все формы живой материи - от бактерий до теплокровных. Токсичность диоксина в случае простейших организмов обусловлена, по-видимому, нарушением функций металлоферментов, с которыми он образует прочные комплексы. Значительно сложнее происходит поражение диоксином высших организмов, особенно теплокровных и прежде всего - человека.
- В организме теплокровных диоксин первоначально попадает в жировые ткани, а затем перераспределяется, накапливаясь преимущественно в печени, затем и в других органах. Его разрушение в организме незначительно: он выводится в основном неизменным, в виде комплексов неустановленной пока природы. Период полувыведения колеблется от нескольких десятков дней (мышь) до года и более (приматы) и обычно возрастает при медленном поступлении в организм. С повышением удерживаемости в организме и избирательного накопления в печени чувствительность особей к диоксину возрастает.
- При остром отравлении животных наблюдаются признаки общетоксического действия диоксина: потеря аппетита, физическая и половая слабость, хроническая усталость, депрессия и катастрофическая потеря веса. К летальному исходу он приводит через несколько дней и даже через несколько десятков дней, в зависимости от дозы яда и скорости его поступления в организм.
- В нелетальных дозах диоксин вызывает тяжелые специфические заболевания. У высокочувствительных особей первоначально появляется заболевание кожи - хлоракне (поражение сальных желез, сопровождающееся дерматитами и образованием долго незаживающих язв), причем у людей хлоракне может проявляться снова и снова даже через многие годы после излечения. Более сильное поражение диоксином приводит к нарушению обмена порфиринов - важных предшественников гемоглобина и простетических групп железосодержащих ферментов (цитохромов). Порфирия - так называется это заболевание - проявляется в повышенной фоточувствительности кожи: она становится хрупкой, покрывается многочисленными микропузырьками.

Диоксиновые источники

- Диоксины - не вражеская диверсия, это 200 с небольшим видов соединений хлора, побочные продукты технологий. Источниками этих ядов являются предприятия практически всех отраслей промышленности, где используется хлор, но химические, нефтехимические и целлюлозно-бумажные заводы опаснее прочих. Максимальный выброс диоксинов в экосферу во всем мире пришелся на 60-70-е годы из-за увеличения производства белой бумаги и другой продукции, где применяется хлор.

Промышленность

- Предприятия химических, целлюлознобумажных, металлургических производств

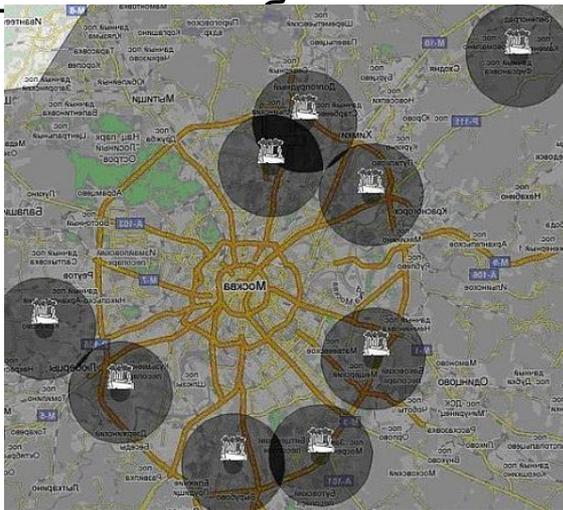


Уничтожение мусора

Мусоросжигающие заводы, где работа производится при температуре 800-950 градусов. Вот когда образуется максимальное количество диоксинов. Сжигая один килограмм ПВХ - а это многие виды линолеума, обоев, пластиковых бутылок, - мы получаем до 50 мкг диоксинов. Эффективное же их разрушение возможно только при температурах выше 1150-1200 градусов».

Мало того, каждое повышение цен на бензин какое-то время сопровождается усилением выбросов диоксинов в воздух: городские коммунальные службы экономят на вывозе мусора с помоек, и дворники жгут его прямо на месте, а ведь в городском мусоре полно

ПЛОТОВЫХ КОВКОВ.



Армия

- Такой источник диоксинов, как все связанное с постановкой на вооружение Советской Армии и прямым использованием боевого гербицида на основе американской смеси "эйджент орандж", применявшейся во Вьетнамской войне. Основу смеси составили гербициды 2,4,5-Т и 2,4-Д. Она планировалась для уничтожения растительности «вероятного противника», и военные получили в середине 1960-х годов эту смесь - больше 4000 тонн. Испытывали гербицидное оружие, загрязненное диоксинами, в Московской, Ленинградской, Костромской, Архангельской и Новосибирской областях, в Красноярском и Краснодарском краях и многих других регионах.
- В начале 1970-х годов армия начала готовиться к химической войне с использованием диоксинов в качестве средства нападения. Синтез серьезных партий диоксинов армия осуществляла на своем полигоне в Шиханах. Более мощная партия диоксинов была заказана в институте ГИТОС в Уфе. Партия размером примерно 5 кг самого токсичного в мире вещества – «вьетнамского» диоксина 2,3,7,8-ТХДД - была целенаправленно создана в секретном опытном цехе прямо посреди города Уфы и передана армии для испытаний. Много это или мало - иметь одномоментно 5 кг токсичного диоксина посреди миллионной Уфы? Достаточно сказать, что на территории такой большой страны, как США, из всех источников образуется в течение года 2,7 килограмма диоксина, причем они равномерно распределяются по всей территории.

Химическое оружие

- Мощный источник диоксиновых загрязнений - уничтожение химического оружия. Химическое перевооружение 1950-1960-х гг. сопровождалось уничтожением ранее накопленных запасов оружия первого поколения, основу которого составляли хлорсодержащие иприт и люизит. Делалось это самым бесхитростным способом (помимо затопления в морях, омывающих Россию) - сжиганием на территории России и Казахстана. Иприт и люизит сжигали открытым способом в очень многих местах, например, в местах производства химического оружия - в Покровке возле Чапаевска и в Дзержинске. Досталось от армии и местам хранения иприта и люизита - Камбарке в Башкирии, Горному в Саратовской области, Леонидовке в Пензенской области и многим иным "медвежьим углам" России. Особо крупную партию химического оружия армия сожгла в степи возле станции Арысь в Казахстане. И, наконец, военные жгли иприт с люизитом на своих испытательных полигонах - в Москве в Кузьминках и в Шиханах в Саратовской области.
- Не менее мощный источник - старты твердотопливных стратегических ракет. Наукой установлено, что при сгорании твердого ракетного топлива диоксины образуются с вероятностью восхода солнца (и не только образуются, но и плавно попадают на землю на частичках пыли).

Катастрофы

- Диоксины в большом количестве образуются в процессе неординарных событий. Не избежала их и наша страна.
- В мире широко известно, что в 1981 г. в здании офисов г.Бингхамптона (штат Нью-Йорк, США) произошел взрыв трансформатора необычного типа, который сопровождался выбросом в окружающую среду больших количеств диоксинов и получивший широкое общественное освещение - воздействию токсикантов подверглось около 500 граждан США. Аналогичная - диоксиновая – по природе авария случилась с точно таким же трансформатором на КАМАЗе 14 апреля 1993г., а так же природа пожара в г.Шелехов Иркутской области на заводе «Иркутсккабель», случившегося в декабре 1992 г. В г.Шелехов в огонь попали сотни тонн товарного поливинилхлорида, так что образование диоксинов и заражение ими окружающей среды было неизбежно. К сожалению, все более 700 молодых пожарных, участвовавших в 10-дневной борьбе с огненной стихией, не были обеспечены противогазами (их было просто запрещено надевать). Несколько десятков из них уже умерли [18].

Из крана

- Хлор, который используют при обеззараживании воды, сам несет диоксины (в основном фураны). Выпив 2-3 литра воды, человек поглощает 60 пкг диоксинов. Во всем мире развернулась кампания по полному запрещению хлора и его органических производных. В США ее поддерживает даже президент. В России же хлорирование питьевой воды используется «в качестве по существу единственного способа дезинфекции»

Основные источники образования ПХДД и ПХДФ в США

Источник эмиссии	I-TEQ _{DF}	Размерность	Всего, г/год	
			1995	1987
Сжигание бытового мусора	38,2	нг/кг	1100	7915
Сжигание опасных отходов	3,83	нг/кг	5,7	5,0
Сжигание медицинских отходов	589	нг/кг	461	2440
Крематории	17	мкг/тело	9,1	5,5
Сжигание сточных вод	6,94	нг/кг сухого осадка	14,6	6,0
Сжигание покрышек	0,282	нг/кг резины	0,11	0,11
Автотранспорт – этилированный бензин	45	пг/км пробега	1,7	31,9
– неэтилированный бензин	1,5	пг/км пробега	5,6	3,3
– дизельное топливо	172	пг/км пробега	33,5	26,3
Топка древесиной бытовая	2	нг/кг	62,8	89,6
Промышленная (с отходами производства бумаги)	0,56-13,2	нг/кг	26,2	25,1
Осадки бытовых стоков			76,6	76,6
Осадки промышленных стоков			2,6	2,6

Основные источники образования ПХДД и ПХДФ в США (продолжение)

Источник эмиссии	I-TEQ _{DF}	Размерность	Всего, г/год	
			1995	1987
Промышленное сжигание масел	0,20	нг/л масла	9,3	15,5
Производство цемента при сжигании опасных отходов	1,04-28,58	нг/кг цемента	145,3	109,6
– без сжигания опасных отходов	0,27	нг/кг цемента	16,6	12,7
Регенерация катализаторов нефтепереработки	1,52	нг/баррель продукта (159 л)	2,11	2,14
Реактивирование угля	1,2	нг/кг угля	0,08	0,06
Курение	0,43-2,9	пг/сигарета	0,8	1,0
Печи для уничтожения картона	0,029	нг/кг отходов	2,3	2,0
Природные пожары	2	нг/кг биомассы	208	170
Черная металлургия (агломерат)	0,55-4,14	нг/кг агломерата	25,1	29,3
Производство меди и природного сырья	<0,31	нг/кг продукта	<0,5	<0,5
Переплавка медного лома	3,6-16600	нг/кг лома	266	966
Переплавка алюминиевого лома	21,1	нг/кг лома	27,4	15,3
Переплавка свинцового лома	0,05-8,31	нг/кг продукта	1,63	1,22
Производство дихлорметана и винилхлорида	0,95	нг/кг	12,76	
Отбеливание древесной и бумажной пульпы			20,9	370,1
Производство 2,4-дихлорфенокси-уксусной кислоты			28,9	33,4

Основные источники образования ПХДД и ПХДФ в США (продолжение)

Источник эмиссии	I-TEQ _{DF}	Размерность	1987	1995
Малоизученные источники, предварительная оценка				
Сжигание мусора возле домов	140	нг/кг	1125	
Пожары мусорных свалок	4,0	мкг/человека	1050	
Случайные пожары	66,5	мкг/пожар	48,6	
Дуговые сталеплавильные печи	1,15	нг/кг лома	44,3	
Топка углем – промышленная	0,6	нг/кг	39,6	
	6,0	нг/кг	32,0	
Сталелитейные заводы	1,26	нг/кг сырья	17,5	
Бытовые сточные воды	0,29	пг/л	13	
Производство асфальта	14	нг/т	7,0	
Производство кокса	0,23	нг/кг угля	6,9	
Топка газом, полученным из органических отходов	1,4	нг/м ³	6,6	
Бытовое сжигание масел	0,15	нг/л	6,0	
Топка биогазом	0,46	нг/м ³	0,22	
Продукция, содержащая диоксины				
Пентахлорфенол		8400	36000	
Отбеленная древесная пульпа		24,1	505	
Диоксазиновые красители		0,36	64,0	
Дихлорметан, винилхлорид		0,02	н.д.	

Выбросы в 1994 г ПХДД и ПХДФ в атмосферу, г/год I-TEQ

Страна	Результаты национальных исследований, 1994 г	Результаты пересчета в 1998-1999 г.
Австрия	29	121
Бельгия	727	454
Швейцария	182	183
Германия	600	840
Дания	43	50
Испания	134	327
Франция	621	1122
Греция		122
Италия		1050
Ирландия		38
Люксембург	29	50
Норвегия	45	41
Голландия	89	117
Португалия		127
Швеция	36	89
Финляндия	25	69
Великобритания	715	928
Всего	3273	5728

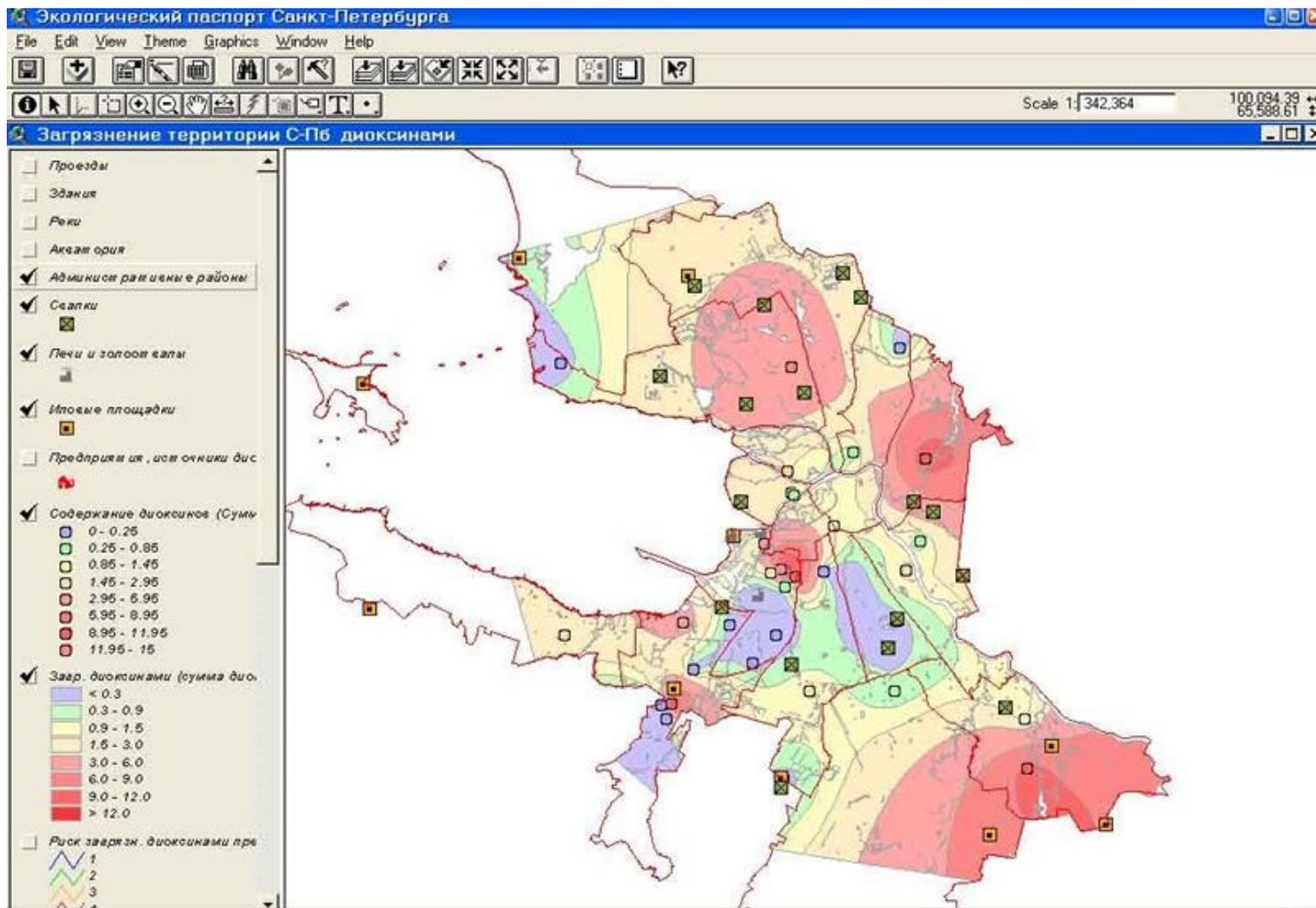
Поведение в окружающей среде

- В биосфере диоксин быстро поглощается растениями, сорбируется почвой и различными материалами, где практически не изменяется под влиянием физических, химических и биологических факторов среды. Благодаря способности к образованию комплексов, он прочно связывается с органическими веществами почвы, кумулируется в остатках погибших почвенных микроорганизмов и омертвевших частях растений. Период полураспада диоксина в природе превышает 10 лет. Таким образом, различные объекты окружающей среды являются надежными хранилищами этого яда.
- Дальнейшее поведение диоксина в окружающей среде определяется свойствами объектов, с которыми он связывается. **Его вертикальная и горизонтальная миграции в почвах возможны только для ряда тропических районов, где в почвах преобладают водорастворимые органические вещества. В почвах остальных типов, содержащих нерастворимые в воде органические вещества, он прочно связывается в верхних слоях и постепенно накапливается в остатках погибших организмов. Не соответствует действительности!!!!**

Миграция диоксинов в природе

- Из почв диоксин выводится преимущественно механическим путем. Отличающиеся низкой плотностью комплексы диоксина с органическими веществами, а также содержащие его остатки погибших организмов выдуваются с поверхности почвы ветром, вымываются дождевыми потоками и в итоге устремляются в низменности и акватории, создавая новые очаги заражения (места скопления дождевой воды, озера, донные отложения рек, каналов, прибрежной зоны морей и океанов).
- Проведенные недавно анализы почв некоторых районов Южного Вьетнама указывают на сравнительно небольшое содержание диоксина в поверхностных слоях и на его появление в концентрации до 30 частей на триллион (30 ppt) в глубинных частях почвы. Это свидетельствует о том, что физический и механический перенос в условиях тропиков способствует эффективному рассеянию яда в природе. Однако это не единственный путь миграции диоксина в биосфере. Существует еще перенос этого яда по цепям питания, который способствует его постоянному накоплению в районах максимального потребления зараженных им продуктов питания, т. е. концентрированию в густонаселенных районах [13].

Карта загрязнения диоксинами территории Санкт-Петербурга



Период полуразложения ПХДД и ПХДФ в окружающей среде при среднегодовой температуре +7°C

Вещество	Период полуразложения		
	в воздухе, дней	в воде, месяцев	в почве и донных осадках, лет
2,3,7,8-ТХДД	8	5	103
1,2,3,7,8-ПеХДД	15	10	114
1,2,3,4,7,8-ГкХДД	31	20	274
1,2,3,6,7,8-ГкХДД	31	20	63
1,2,3,7,8,9-ГкХДД	31	20	80
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДД	63	41	103
ОХДД	165	108	148
2,3,7,8-ТХДФ	13	9	63
1,2,3,7,8-ПеХДФ	28	18	51
2,3,4,7,8-ПеХДФ	28	18	63
1,2,3,4,7,8-ГкХДФ	58	38	68
1,2,3,6,7,8-ГкХДФ	58	38	80
1,2,3,7,8,9-ГкХДФ	58	38	57
2,3,4,6,7,8-ГкХДФ	58	38	51
1,2,4,6,7,8-ГкХДФ	58	38	57
1,2,3,4,6,8-ГкХДФ	58	38	51
1,2,4,6,8,9-ГкХДФ	58	38	17
1,2,3,4,6,7,8-ГпХДФ	133	88	40
1,2,3,4,7,8,9-ГпХДФ	133	88	34
1,2,3,4,6,8,9-ГпХДФ	133	88	23
ОХДФ	400	263	29

Пути решения проблемы

- Представляется, что единственный путь решения проблемы - это тот, на который встали развитые страны мира: создание сети станций контроля диоксинового фона окружающей среды (организация мониторинга диоксиновых загрязнений); выявление источников генерации диоксинов в самом регионе и источников их поступления извне; организация мер, направленных на устранение источников (изменение технологий, очистка зараженной местности, пресечение потока продукции, содержащей диоксины и т.д.). Америка и развитые страны Европы, в полной мере осознавшие возникшую опасность, реализуют эту программу, и достаточно давно.
- Очевидно, что и российское государство намеренно обратиться к мировому опыту: 14 февраля 2000 года Правительством Российской Федерации было принято постановление N 128 «Об утверждении Положения о предоставлении информации о состоянии окружающей природной среды, ее загрязнении и чрезвычайных ситуациях техногенного характера, которые оказали, оказывают, могут оказать негативное воздействие на окружающую природную среду», предусматривающим, в числе прочего, ведение в России Единого государственного фонда данных о состоянии окружающей природной среды, ее загрязнении.

МЕТОДЫ ДЕТОКСИКАЦИИ

- НЕТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
- Биоразложение . Пока не найдены микроорганизмы, эффективно разрушающие диоксины в природных матрицах, лабораторные опыты показывают потенциальную возможность создания такого метода
- Фотолиз - основной путь деградации ПХДД и ПХДФ в окружающей среде. Диоксины поглощают электромагнитное излучение с длиной волны более, чем 290 нм (нижняя граница солнечного спектра на поверхности земли), и могут подвергаться фотолизу. Наиболее быстро (за несколько минут) фотолиз диоксинов протекает в органических растворителях.
- *Щелочное дегидрохлорирование* субстратов, загрязненных ПХДД/ПХДФ, считается наиболее перспективным среди химических методов как для жидких, так и для твердых материалов. Дегалогенирование можно осуществить с помощью смесей водных растворов солей щелочных металлов и полиспиртов. Степень деструкции диоксина достигает 99,95%.
- *Радиолиз* – метод основан на разложении диоксинов под воздействием γ -облучения. Радиолиз приводит к частичному удалению атомов галогена из молекулы ПХДД/ПХДФ, не затрагивая основную "диоксиновую" структуру.
- *Озонолиз* – заключается в пропускании озона через суспензию, содержащую ПХДД/ПХДФ [\[153\]](#). Разложение происходит только в щелочных условиях (pH = 10). Через 48 часов при комнатной температуре происходит разрушение 97% диоксина, реакция значительно ускоряется при повышении температуры: за 1 час при комнатной температуре разлагается до 93% 2,3,7,8-ТХДД, а при 50 °С за 30 мин – 94%.
- Метод *хлоридного* разложения предусматривает использование солей четвертичных аммониевых оснований
- *Гидразиновый* метод основан на взаимодействии диоксинов с водным раствором гидразина
- Метод *каталитического окисления* основан на использовании для разложения полихлорированных диоксинов и дибензофуранов сильного окислителя - тетраоксида рутения (RuO_4) в присутствии четыреххлористого углерода.
- *Электрохимическое разложение* диоксина проводится в смеси этанол-хлористый метилен

Предельно допустимые концентрации или уровни некоторых токсичных веществ в различных объектах

Вещество	Вода, мг/л	Воздух, мг/м ³	Почва, мг/кг	
			подвижная форма	валовая форма
Диоксины (ДЭ)*	5×10^{-8}	5×10^{-10}	-	1×10^{-8}
Бенз(а)пирен	5×10^{-6}	1×10^{-6}	-	0,02
Трихлорбифенилы	0,001	-	-	0,03
Пентахлорбифенилы	0,001	-	-	0,1
ДДТ	0,1	5×10^{-4}	-	0,1
Гексахлорциклогексан	0,02	0,03	-	0,1
N-нитрозодиметиламин	-	5×10^{-5}	-	-
а-Нафтиламин	-	0,003	-	-

*ДЭ – диоксиновый эквивалент

Нетермические методы детоксикации ПХДД и ПХДФ

Процесс	Степень разложения, %	Влияние на окружающую среду
Фотолиз	>99,8	Не оказывает
Радиолиз	97	Радиация, образование малохлорированных диоксинов
Гидродехлорирование	>99	Образование токсичных побочных продуктов
Дехлорирование	>99	Не оказывает
Каталитическое окисление	>99	Требует высоких температур и давления
Озонирование	97	Остатки продуктов реакции
Разложение иодидом хлора	92	Образование хлорорганических остатков

Литература

- Диоксин. Медико-экологически аспекты Под редакцией проф.П.Е. Шкодича, Москва, 1997 г.
- Диоксины-супертоксиканты XXI века Румак В.С., Поздняков С.П., Умнова Н.В. и др., Москва, 1998
- Необъявленная химическая война в России. Политика против экологии, ФедоровЛ.А., Москва, 1995г
- Гибс Л.М. Правда о диоксинах. Иркутск, 1998

