УДК 504.054

И. И. Безвозюк, к. т. н., доц.; Р. В. Петрук, к. т. н.; Т. В. Мельник

АНАЛИЗ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

В статье выполнен анализ стойких органических загрязнителей, образующихся в результате человеческой деятельности и накопления в Украине, исследованы их токсикологические характеристики с целью дальнейшего мониторинга этих веществ в Винницкой области.

Ключевые слова: *СОЗ, ПХДД, ПХДФ, загрязнения территорий, ядовитые вещества, Стокгольмская конвенция, токсичность, диоксины.*

Введение

Проблема стойких органических загрязнителей (СОЗ) весьма актуальна для Украины и связана с развитым сельскохозяйственным производством, высоким удельным весом энергетического и металлургического секторов экономики; причем, первоочередными являются задачи по обращению с накопленными непригодными и запрещенными пестицидами и реальному их обезвреживанию.

Министерством экологии и природных ресурсов Украины и ООО "Компания" SI Group Consort Ltd "с субподрядной организацией ООО «Си Буд Систем» в мае 2012 года заключен договор о предоставлении услуг по удалению отходов, находящихся на территории области.

Согласно данному договору ООО «Си Буд Систем» начала предоставление услуг по проведению работ по обеспечению экологически безопасной перевозки, хранения, обработки и обезвреживания, непригодных к использованию пестицидов и их тары Джуринского ядомогильника Винницкой области. Всего же с территории области запланировано вывезти 1559,253 т. непригодных пестицидов.

Джуринский ядомогильник построен в 1978 году, расположен в Шаргородском районе Винницкой области. На его территории захоронено 1023,7 т. неопределенных и непригодных к использованию пестицидов, завезенных из соседних областей (Житомирской, Ивано-Франковской, Закарпатской, Львовской, Ровенской, Тернопольской и Хмельницкой).

Твердые отходы непригодных к использованию химических средств защиты растений затарено в двойные полиэтиленовые мешки малой ёмкости, заскладированные в тару большой ёмкости (так называемые "Биг Беги") в количестве 850 тарных единиц. Жидкие агрохимикаты затарено в пластмассовые бочки в количестве 2706 тарных единиц. Ориентировочный вес перезатаренных отходов составляет 1030 тонн.

С 14.09.2012 года ООО "С.И. Групп Консорт ЛТД" начало вывоз перезатаренных агрохимикатов, и на сегодняшний день вывезено 520 тарных единиц твердых и 348 тарных единиц жидких отходов непригодных к использованию химических средств защиты растений общим весом 557, 597 тонн [1] .

Украина имеет мощный промышленный и сельскохозяйственный потенциал. Но, к сожалению, значительное количество применяемых технологий и производств являются устаревшими и нуждаются в модернизации, поэтому в Украине действует большинство основных категорий источников выбросов СОЗ согласно классификации SNAP (Selected Nomenclature for sources of Air Pollution) – универсальной системе определения категорий и подкатегорий источников выбросов, а также видов деятельности, приводящих к выбросам загрязняющих веществ в атмосферу. Известно [2], что выбросы ПХДД / ПХДФ образуются в результате термических процессов с участием органического вещества и хлора в результате неполного сгорания или химических реакций. Большими стационарными источниками

ПХДД / ПХДФ могут быть следующие:

– сжигание отходов, в том числе одновременное сжигание;

– термические металлургические процессы, например, производство алюминия и других цветных металлов, чугуна, стали;

– энергетические установки коммунальной и промышленной сферы, на которых сжигают те или иные виды топлива;

– процессы сжигания в бытовом секторе;

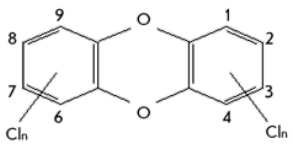
– специфические процессы химического производства, в ходе которых образуются промежуточные химические соединения и побочные продукты;

– мусоросжигательные заводы крупных городов Украины [3].

Глобальные климатические изменения, загрязнение сельскохозяйственных территорий пестицидами и многие другие явления вызывают серьезную озабоченность в плане будущего благополучия человечества. В рамках Программы ЮНЕП (UNEP) в следующие три десятилетия больше внимания будет уделяться различным аспектам наиболее опасной группы синтетических химических токсикантов, объединенных общим термином "стойкие органические загрязнители" (СОЗ) [3]. В соответствии с Приложением 3 Стокгольмской конвенции полихлорированные дибензодиоксины (ПХДД) определяют как трициклические ароматические соединения со специфическими химическими свойствами (рис. 1а).

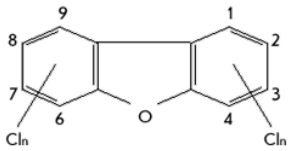
Общее количество возможных изомеров для ПХДД – 75. Эти соединения являются высокотоксичными и высокостабильными примесями некоторых промышленных химикатов, образующихся в результате различных технологических процессов некоторых производств [3]. В природе они не существуют и никогда не находят практического использования.

Полихлорированные дибензофураны (ПХДФ) в Стокгольмской конвенции определяют как конденсированные ароматические соединения (рис. 1б). Общее количество возможных изомеров для ПХДФ – 135.



$C_{12}H_{(8-n)}Cl_nO_2$

а) ПХДД



$C_{12}H_{(8-n)}Cl_nO$

б) ПХДФ

Рис. 1. Полихлорированные дибензофураны

Оказалось, что наибольшей токсичностью обладают 17 изомеров (конгенеров) ПХДД и ПХДФ (далее диоксинов), в которых атомы хлора обязательно должны находиться в 2, 3, 7, 8 – положениях бензольных колец. Токсичность 2,3,7,8-ТХДД превышает токсичность цианидов, стрихнина и кураре [4]. Токсичность других изомеров диоксинов выражается с помощью коэффициентов токсичности (Toxic Equivalent Factor, TEF) по отношению к 2,3,7,8-ТХДД, коэффициент токсичности которого принят за 1 [5]. Для расчета коэффициентов токсичности используют или величины $ЛД_{50}$, характеризующие острую токсичность, или параметры, характеризующие канцерогенное действие [6]. Так, в табл. 1 приведены международные коэффициенты токсичности для диоксинов. В связи с вышеизложенным, в группу ПХДД Стокгольмской конвенции должны входить как минимум 7 соединений, а в группу ПХДФ – 10 соединений.

Таблица 1

Международные коэффициенты токсичности (TEF) ПХДД и ПХДФ

Конгенер	Коэффициент токсичности
2,3,7,8–ТХДД	1
1,2,3,7,8–ПеХДД	0,5
1,2,3,4,7,8–ГеХДД	0,1
1,2,3,6,7,8–ГеХДД	0,1
1,2,3,7,8,9–ГеХДД	0,1
1,2,3,4,6,7,8–ГпХДД	0,01
1,2,3,4,6,7,8,9–ОХДД	0,001
2,3,7,8–ТХДФ	0,1
1,2,3,7,8–ПеХДФ	0,05
2,3,4,7,8–ПеХДФ	0,5
1,2,3,4,7,8–ГеХДФ	0,1
1,2,3,6,7,8–ГеХДФ	0,1
2,3,4,6,7,8–ГеХДФ	0,1
1,2,3,7,8,9–ГеХДФ	0,1
1,2,3,4,6,7,8–ГпХДФ	0,01
1,2,3,4,7,8,9–ГпХДФ	0,01
1,2,3,4,6,7,8,9–ОХДФ	0,01

Аналогичная ситуация и с ПХБ. В соответствии с Приложением С Стокгольмской конвенции ПХБ определяют как ароматические соединения, образованные таким образом, что атомы водорода в молекуле бифенила замещены атомами хлора, число которых доходит до десяти (рис. 2).

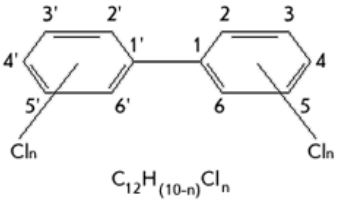


Рис. 2. Полихлорированные бифенилы

Следует заметить, что хотя в литературе термином "диоксины", как правило, обозначают полихлорированные трициклические кислородсодержащие ароматические соединения (ПХДД), название "диоксин" по номенклатуре Международного союза чистой и прикладной химии (IUPAC) принадлежит только 1,4-диоксину, неустойчивому неароматическому гетероциклическому соединению, которое легко полимеризуется и хлорпроизводные которого пока не известны [7].

Теоретически возможно существование 209 изомеров (конгенеров) ПХБ. Однако в виде побочных промышленных продуктов образуется только 130 соединений [8]. Наибольшей токсичностью обладают конгенеры ПХБ, не имеющие заместителей хлора в орто-положениях бензольных колец (самый токсичный конгенер - 3,3 ', 4,4' ,5-ПеХБ) и некоторые о-моно-замещенных производных. В табл. 2 приведены международные коэффициенты токсичности 11 наиболее опасных конгенеров ПХБ по отношению к 2,3,7,8-тетрахлордибензо-пара-диоксинов (ТХДД) [9].

Таблица 2

Международные коэффициенты токсичности ПХБ

Конгенер	Коэффициент токсичности
3,3',4,4'–ТХБ	0,0001
3,4,4',5–ТХБ	0,0001
3,3',4,4',5–ПеХБ	0,1
3,3',4,4',5,5'–ГкХБ	0,01
2,3,3',4,4'–ПеХБ	0,0001
2,3,4,4',5–ПеХБ	0,0005
2,3',4,4',5–ПеХБ	0,0001
2',3,4,4',5–ПеХБ	0,0001
2,3,3',4,4',5—ГкХБ	0,0005
2,3,3',4,4',5'–ГкХБ	0,0005
2,3,3',4,4',5,5'–ГпХБ	0,0001

Механизмы воздействия СОЗ на живую клетку очень сложны и представляют ряд последовательных событий на молекулярном уровне, который приводит к изменениям в регуляции работы генов и в жизнедеятельности клеток. СОЗ действуют прежде всего на эндокринную систему, разрушая ее. Они обладают гормоноподобным действием, но, не будучи истинными гормонами, нарушают нормальное функционирование эндокринной системы. Гормоны являются довольно мощными биологическими соединениями, действуют как химические посредники (медиаторы). Они регулируют широкий спектр соответствующих реакций в организме: обмен веществ, репродукцию, рост, развитие, поведение и другие процессы клеток. Механизм эстрогенной активности СОЗ пока еще полностью не изучен.

В мире ПХДД, ПХДФ и ПХБ выделены в группу "суперэкотоксикантов". Их можно обнаружить почти везде: в воздухе, воде, почве, донных залежах, в тканях рыб, животных, молоке, овощах и т. д. Наиболее высокие концентрации диоксинов найдены в почве, донных залежах и биотах. В воде и воздухе их значительно меньше, потому что они нерастворимы в воде и нелетучие. Особая опасность этих соединений для окружающей среды заключается в том, что они чрезвычайно устойчивы к химическому и биологическому разложению, сохраняются в окружающей среде в течение десятилетий и переносятся пищевыми цепями (водоросли – планктон – рыбы – человек, почвы – растения – травоядные животные – человек) [10, 11]. Загрязнение почв диоксинами приводит к уничтожению всех живых организмов и полной потери почвами ее природных свойств.

Диоксины являются универсальным ядом, действующим на клеточном уровне и поражающим все виды животных и большинство растений. Новые данные об опасности диоксинов выходят за рамки канцерогенного эффекта. Загрязнение диоксинами и диоксиноподобными соединениями приводят к серьезным негативным воздействиям на здоровье людей, которые могут передаваться от поколения к поколению:

– разрушать гормональные системы, особенно полового развития;

– влиять на эмбриональное развитие, поражать нервную систему плода;

– нарушать развитие иммунной системы [12].

Выводы

1. Определение "грязная дюжина" является более эмоциональным, чем научным, поэтому при исследовании этих соединений необходимо пользоваться номенклатурой IUPAC. Общее количество СОЗ, которые являются предметом исследования Стокгольмской конвенции, составляет как минимум 36 соединений (8 пестицидов, 7 ПХДД, 10 ПХДФ и 11 ПХБ), которые постоянно меняются и сегодня.

2. Несмотря на то, что Украина сейчас находится на пути, который уже прошли

большинство развитых стран, у нас существует большая вероятность того, что в результате разработки и реализации запланированных национальных программ по защите окружающей среды и населения от диоксинов и других СОЗ, а также мероприятий по мониторингу СОЗ значительно уменьшится пресс этих ксенобиотиков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Державна екологічна інспекція у Вінницькій області : результати роботи [Електронний ресурс] // Режим доступу : http://vindei.gov.ua/.

2. Протокол по стійким органічним забруднювачам до конвенції 1979 року до трансграничного забруднення повітря на великі відстані : Організація обєднаних націй – 1998 р. [Електронний ресурс] The 1998 Aarhus Protocol on Persistent Organic Pollutants (POPs). / Режим доступу: http://rac.org.ua/fileadmin/user_upload/publications/IEL_Guide_final_no_cover.pdf.

3. Національний план виконання стокгольмської конвенції про стійкі органічні забруднювачі київ – 2011 зміст: [Електронний ресурс] // Режим доступу : http://govuadocs.com.ua/docs/index-19099998.html.

4. Химико-аналитические аспекты полихлорированых дибензо–пара-диоксинов и других стойких органических загрязнителей [Електронний ресурс] / Проданчук Н. Г., Чмиль В. Д. // Современные проблемы токсикологии. – 2006. – №3. – Режим доступу до журн.: http://www.medved.kiev.ua/Web_journals/Arhiv/Toxicology/2006/3_2006/str90.pdf.

5. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife / Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld A. T. C. [et all] // Environmental Health Perspectives. – 1998. – V. 106 (12). — P. 775—792.

6. Федоров Л. А. Диоксины: химико-аналитические аспекты проблемы / Л. А. Федоров, Б. Ф. Мясоедов // Успехи химии. – 1990. – Т. 59, В. 11. – С. 1818 – 1866.

7. Гаутман З. Органическая химия / Гаутман З., Грефе Ю., Ремане Х. – М. : Химия, 1979. – 832 с.

8. Химическая энциклопедия. Т. 2. Изд. / [научно-редакционный совет А. М. Прохоров Н. И. Ефимов Р. Н. Нургалиев и др.]. – М.:"Советская энциклопедия", 1990. – С. 73.

9. Гаутман З. Органическая химия / Гаутман З., Грефе Ю., Ремане Х.; пер. с нем. П. Б. Терентьев, С. С. Чуранов. –М.: Химия, - 1979. – 832 с.

10. Клюев Н. А. Определение полихлорированных бифенилов в окружающей среде и биоте / Н. А. Клюев, Е. С. Бродский // Полихлорированные бифенилы. Супертоксиканты XXI века. – 2000. – Информ. вып. № 5. – С. 31 – 63.

11. Проект № GF/2732-03-4668. «Забезпечення заходів із розроблення Національного плану щодо впровадження у Україні Стокгольмської конвенції про стійкі органічні забруднювачі». Україна. Національний план використання Стокгольмської конвенції про стійкі органічні забруднювачі. – Київ, 2006. – 279 с.

12. Стойкие органические загрязнители экосистемы / Ранский А. П., Коваленко В. С., Ткачук М. Ф. [та ін.] // Химия и хим. технология. – 2006, - № 5. – С. 239 – 245.

Безвозюк Ирина Ивановна – к. т. н., доцент кафедры экологии и экологической безопасности.

Петрук Роман Васильевич – к. т. н., ст. преподаватель кафедры экологии и экологической безопасности.

Мельник Татьяна Валериевна – студент института экологии и экологической кибернетики.
Винницкий национальный технический университет.