

УДК 504.75.05

Солуха І.Б.,
Київський національний університет будівництва і архітектури

ДОСЛІДЖЕННЯ ПИТАННЯ ДІОКСИНІВ У НАВКОЛИШНЬОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Розглянуті питання визнання діоксинів як особливо небезпечного ксенобіотика у навколишньому середовищі. Історія становлення діоксинів у світі. У статті виокремлюються методи та технології знезараження діоксинів та розглядається обробка відходів.

Ключові слова: Діоксини, ксенобіотики

Термінологічний словник

Діоксини - велика група хлорованих вуглеводнів. Безбарвні кристали, нерозчинні у воді. Хімічно дуже інертні. Дуже стійки сполуки, з тривалим часом напіврозпаду. Оскільки розчиняються жирами, то мають здатність до біоаккумуляції, тобто до накопичення в організмі.

Ксенобіотики - умовна категорія для позначення чужорідних для живих організмів хімічних речовин, природно не входять до біотичного кругообігу. Як правило, підвищення концентрації ксенобіотиків у навколишньому середовищі прямо або побічно пов'язане з господарською діяльністю людини. До них у ряді випадків відносять: пестициди, деякі миючі засоби (детергенти), радіонукліди, синтетичні барвники, поліароматичні вуглеводні та ін. Потрапляючи в навколишнє природне середовище, вони можуть викликати підвищення частоти алергічних реакцій, загибель організмів, змінювати спадкові ознаки, знижувати імунітет, порушувати обмін речовин та хід процесів у природних екосистемах аж до рівня біосфери в цілому.

Біогеоценоз — ділянка земної поверхні, що характеризується певними фізико-географічними умовами (характером мікроклімату, рельєфу, геологічної будови, ґрунту та водного режиму), разом з біоценозом (угрупованням рослинних і тваринних організмів).

Навколишнє середовище - узагальнене поняття, що характеризує природні умови в конкретно обраному місці та екологічний стан даної місцевості. Як правило, застосування терміна відноситься до опису природних умов на поверхні Землі, станом її локальних і глобальних екосистем та їх взаємодія з людиною.

Гранично допустима концентрація (ГДК) — показник безпечного рівня вмісту шкідливих речовин в навколишньому середовищі. Відповідає максимальній кількості шкідливої речовини в одиниці об'єму або маси, яка при

щоденному впливі протягом необмеженого часу не викликає будь-яких змін в організмі людини і несприятливих спадкових змін у потомства, а також не призводить до порушення нормального відтворення основних ланок екологічної системи природного об'єкта.

Постановка проблеми у загальному вигляді. Постійне зростання промислового виробництва хімічних речовин і розширення їх асортименту, пов'язані зі зростаючими потребами розвитку технологій, неминуче тягнуть за собою посилення спричиненої ними екологічної небезпеки. Її джерела різноманітні і можуть включати в себе потрапляння хімічних сполук, у тому числі і досить токсичних, у навколишнє середовище з промисловими відходами при транспортуванні і при використанні за прямим призначенням. Таким чином, в екологічному аспекті будь-які хімічні забруднення є чужорідним комплексом в екосистемі (а саме ксенобіотичним комплексом).

Практичне значення має підрозділ шкідливих речовин, з якими контактує біогеоценоз. Існує чотири класи небезпеки:

- I - надзвичайно небезпечні,
- II - високонебезпечні,
- III - помірно небезпечні,
- IV - малонебезпечні.

Серйозну стурбованість екологів викликають продукти хлорного виробництва, від яких в основному і отримують своє розповсюдження діоксини, їх подальший хід і циркуляція в біосфері. Поряд з продуктами промислових викидів, небезпечними ксенобіотиками, забруднюючими біосферу, є хімічні засоби, що застосовуються в сільському господарстві для захисту рослин: гербіциди, фунгіциди, дефоліанти та інші.

Внаслідок викиду в навколишнє середовище токсичних речовин в результаті термодеструкції різних синтетичних матеріалів, серйозну тривогу викликає накопичення діоксинів, ціанідів, фосфорорганічних речовин, оксиду вуглецю та інших речовин. Екологічна небезпека багатьох груп токсикантів посилюється внаслідок високої стійкості їх до дії фізико-хімічних факторів навколишнього середовища і повільної біодеструкції.

Зв'язок проблеми із важливими науковими і практичними завданнями. В основу публікації лягли дослідження, що виконувались у рамках проектної роботи «Реконструкція споруд очистки стічних каналізаційних вод і будівництва технологічної лінії по обробці та утилізації осадів Бортницької станції аерації», запроєктований інститутом «Київінжпроект» ПАТ «Київпроект» на підставі постанови Кабінету Міністрів України № 933 від 03.10.2012 р. «Про деякі питання виготовлення проектно-

кошторисної документації для Бортницької станції аерації в м. Києві», розпорядження Кабінету Міністрів України № 279 від 17.05.2012 р. «Про виділення коштів для здійснення у 2012 році невідкладних природоохоронних заходів з виготовлення проектно-кошторисної документації для каналізаційних об'єктів, розпорядження виконавчого органу Київради (КМДА) № 1549 від 07.11.2008 р. «Про затвердження «Техніко-економічного обґрунтування реконструкції споруд очищення стічних каналізаційних вод і будівництва технологічної лінії з обробки та утилізації осадів Бортницької станції аерації» та ін.

Виклад основного матеріалу дослідження

У цій статті досліджується початок вивчення діоксинів у світі. На прикладі Європи, Сполучених Штатів Америки та СРСР розроблена хронографічна таблиця визнання діоксинів екологічно небезпечними ксенобіотиками (Табл. 1).

Таблиця 1

Історична хронологія визнання діоксинів у світі

Дата	Подія		
	США	ЄВРОПА	СРСР
1	2	3	4
1956-57 рр.		Перші статті, що містили, головним чином, медичну інформацію про проблему діоксинів, як екологічної небезпеки загальнопланетарного масштабу.	
1965-69 рр.	Під час в'єтнамської війни на основі діоксинів використовується у військових цілях з боку США особливо сильний гербіцид - "помаранчевий реактив" (Agent Orange).		
Кінець 60-тих	В США була значною мірою відкрита таємниця, яка огортала діоксинову проблему.		
Кінець 60-х – початок 70-х	Перші роботи, що показали згубний вплив військових дій на навколишнє середовище, з'явилися коли стали відомі факти тотального знищення природи півострова Індокитай під час війни у В'єтнамі, Лаосі та Камбоджі.		
Початок 70-х	Надбанням наукової спільноти стали перші результати аналізу промислових аварій на хлорфенольних виробництвах в США, Великобританії, Німеччині та інших зарубіжних країнах з однозначною вказівкою на їх діоксинову природу.		

1	2	3	4
Середина 70-х рр..	Небезпека загальнопланетарного забруднення діоксинами загострилася настільки, що стала предметом широких дискусій. У ці ж роки в хімічній екології виник дещо інший, хемосферний, підхід до проблеми. Він розглядає живі організми, головним чином, в аспекті їх взаємодії з усією сукупністю безперервно впливаючих на них хімічних речовин.		
Друга половина 70-х	Стає зрозумілим, що небезпека діоксинів як речовин, що відносяться до супертоксикантів, надбала загальнопланетарних масштабів.		
1976 р.	У зв'язку з можливістю розробки нових типів зброї, що руйнують навколишнє середовище, в ООН прийнято угоду про заборону військового або будь-якого іншого ворожого використання техніки чи хімічної зброї, здатної негативно вплинути на навколишнє середовище.		
1978-81 рр.	У США відбулося кілька міжнародних конференцій, присвячених впливу галогенізованих вуглеводнів, особливо діоксинового типу, на здоров'я людини.		
1980 р.	Цього року в США були видані книги, присвячені проблематиці діоксинів і найбільш повно систематизуючі всю сукупність знань про них на той час.		
1982 р.		Значний внесок у консолідацію міжнародних зусиль з розробки заходів щодо захисту навколишнього середовища був зроблений робочою нарадою з проблеми "Реабілітація хімічних впливів" в Римі, де були розглянуті питання організації та планування заходів з ліквідації наслідків потрапляння хімічних агентів у навколишнє середовище.	

1	2	3	4
1983 р.	На конференції за участю радянської делегації з 15 осіб було вперше розглянуто не тільки саме використання діоксинових речовин у військових діях, а також віддалені наслідки гербіцидної війни, екологічний шкоди, завданої нею.		
1985 р.			Відомості про діоксини відсутні або поки невідомі, про це можна було судити з опублікованого в березні 1985 парадоксального висновку: "гострої проблеми діоксину на території СРСР не існує".
1989 р.			Лише в цьому році в СРСР проблема діоксинів зайняла місце серед небезпек, що стоять перед цивілізацією. Про це можна судити, наприклад, за змістом щорічних офіційних доповідей екологічних міністерств: існування цієї проблеми в них не згадується до цього року.
Кінець 80-х			У СРСР був створений Радянський токсикологічний центр, що є частиною Міжнародного регіону потенційно токсичних хімічних речовин (МРПТХВ). У завдання Центру входило раннє оповіщення фахівців щодо небажаних наслідків використання хімічних речовин.

Також в цій статті досліджені нормативи гранично-допустимих концентрацій, орієнтовно безпечні рівні впливу та орієнтовно допустимі рівні діоксинів в навколишньому середовищі (Табл. 2 та Табл. 4) та норми гранично допустимих концентрацій діоксинів у деяких країнах світу (Табл. 3).

Таблиця 2

ГДК або ОБРВ для поліхлорованих дибензо-п-діоксинів (ПХДД), поліхлорованих дибензофуранів (ПХДФ) і поліхлорованих біфенілів (ПХБ)

Об'єкт	Діоксини ДЕ (ПХДД + ПХДФ)	Σ ПХБ	Регламентуючий документ (для діоксинів)
Атмосферне повітря	0,5 пг/м ³	1 мкг/м ³	ГН 2.1.6.014-94
Викиди в атмосферу	0,1 нг/м ³		Європейська норма
Питна вода, ґрунтові та поверхневі води, місця водозабору	20 пг/л	1 мкг/л	Наказ МЗ СРСР № 142-9/105 от 05.05.1991 г.
	1 пг/л		----- ГН 2.1.5.2280-07
Ґрунт	0,33 нг/кг	60 нг/кг	НАКАЗ МОЗ СРСР від 08.09.86 г. № 697 ДСП
Донні опади	9 нг/л	-	---/---
Допустима добова доза	10 пг/кг маси тіла людини	-	---/---

Таблиця 3

Гранично допустимі концентрації чи рівні діоксинів в природних об'єктах та харчових продуктах

Об'єкт	Од. вим.	США	Німеччина	Італія	Нідерланди	Росія
Повітря атмосферне	пг/м ³	0,02	-	0,04	0,024	0,5
Повітря робочої зони		0,13	-	0,12	-	-
Вода питна	пг/дм ³	0,013	0,01	0,05	-	20
Ґрунт сільськогосподарських угідь	нг/кг	0,1	1,0	5,0	4,0	-
Ґрунт не використовуваний у сільському господарстві	нг/кг	1000	-	50	-	-
Вихлопні гази сміттєспалювального заводу	нг/м ³	-	0,1	-	0,1	-
Молоко в перерахунку на жири		-	1,4	-	0,1	5,2
Риба	нг/кг	-	-	-	-	11
М'ясо	нг/кг	-	-	-	-	0,9

Таблиця 4

Згідно санітарним правилам і нормам охорони поверхневих вод від забруднення СанПіН 4630-88

Найменування речовини	ГДК чи ОДР	Лімітуючий показник шкідливості	Гранично-допустима концентрація мг/л	Клас небезпеки
діоксин	Орієнтовні допустимі рівні	санітарно токсикологічний	0,000035	1

Методи визначення діоксинів

На сьогодні лише обмежене число аналітичних лабораторій розвинутих країн здатні проводити аналізи на діоксин рядів ПХДД і ПХДФ будь-якого ступеня складності, зокрема, здійснювати їх кількісне визначення в зразках різних типів.

При всій різноманітності методів визначення діоксинів ПХДД і ПХДФ вони включають ряд обов'язкових етапів: відбір і підготовку проби, виділення шуканих речовин з будь проби, їх очищення і концентрування і, нарешті, власне якісне і кількісне визначення.

Аналіз зразка може включати кілька підходів. Один з них - це визначення в очищеному екстракті окремих груп діоксинових речовин ПХДД і ПХДФ. Інший підхід - це роздільне визначення кожного компонента суміші, в першу чергу, найбільш токсичних. Це досягається послідовним використанням методів хроматографії та кількісної мас-спектрометрії, у тому числі високого дозволу. Іноді їх прямо комбінують, наприклад, шляхом під'єднання колонки хроматографа безпосередньо до іонного джерела мас-спектрометра.

До теперішнього часу завдяки широкому міжнародному співробітництву створено багато методик визначення залишкових кількостей ПХДД і ПХДФ, в тому числі і найбільш токсичних. Вони припускають застосування високоефективної очистки діоксинів від численних фонових речовин і включають екстракційний витяг, хроматографічне розділення і мас-спектрометричне визначення. Цей прогрес забезпечений як поліпшенням аналітичних можливостей інструментальної техніки, так і розвитком і стандартизацією методів пробовідбору і пробопідготовки.

Сформулюємо два підходи до визначення діоксинів:

1. Одночасне визначення всіх гомологів та ізомерів в одній фракції шляхом збагачення по вимірюваним компонентам (відділення від матриці);
2. Визначення окремих.

Обидва підходи знаходять застосування для загального орієнтування в екологічній обстановці, хоча перший більш придатний для програм моніторингу. Якщо ж поставлена мета - оцінка діоксидної небезпеки об'єктів і регіонів, то аналітичні прийоми повинні бути токсикологічно орієнтованими (тобто націленими на визначення 17 найбільш токсичних ізомерів ПХДД і ПХДФ з 210) і експресними (тут можуть виявитися ефективними біологічні методи визначення).

Технологія знезараження

В останнє десятиліття в розвинених країнах виконуються масштабні, дорогі і дуже ретельні роботи по знищенню раніше виробленої непотрібної діоксидної продукції. Це відноситься, наприклад, до залишків гербіциду "agent orange" після припинення його використання (США), ПХБ після його заборони (Японія) або виведення з обороту (США) і т.д.

Розроблено також численні методи знезараження ґрунтів і знищення відходів діоксидних технологій, засновані на різних принципах - фізичних, хімічних, біологічних, а частіше - комбінованих. Ефективні та економічні способи знезараження ґрунтів і відходів хімічної промисловості від діоксидів розроблені в США, а також у ряді інших країн - Німеччини, Італії, Франції.

Найбільш ефективними вважаються термічні технології, при яких основним є тепловий вплив (нагрівання або окислення при температурах порядку 1000 °C):

- спалювання в стаціонарній обертової печі;
- спалювання у пересувній обертової печі;
- знищення за допомогою інфрачервоного нагріву;
- знищення у високоєфективному електричному реакторі (fluid wall destruction);
- окислення суперкритичною водою.

Перевірено ефективність багатьох нетермічних методів знезараження об'єктів, у тому числі їх комбінованих варіантів:

- ✓ хімічне дехлорування;
- ✓ хімічне руйнування за допомогою RuO_4 , пероксиду водню, озону та інших сильних окислювачів;
- ✓ хімічне руйнування за допомогою хлоридів;
- ✓ фотодеструкція;
- ✓ гамма-радіоліз;
- ✓ комбіновані методи з використанням фотодеструкції (термічна десорбція, УФ-фотоліз і т.д.);
- ✓ біологічне руйнування;

- ✓ методи добування (сорбція , екстракція і т.д.);
- ✓ стабілізація - фіксація .

Лише деякі з цих технологій, здатні задовольнити світовим стандартам. Зокрема в США стандарт 40 CFR 264.343, встановлений EPA, повинен забезпечувати знищення і видалення 99,99 % всіх основних небезпечних компонентів, а для найбільш небезпечних органічних компонентів токсичних відходів , таких , ПХДД , ПХДФ і ПХБ - руйнування і знищення на 99,9999 %.

Технології знищення:

- Термічні (серед термічних технологій, що використовують високотемпературне спалювання, застосовують один з видів нагріву - пряме полум'я від спалювання відходів з додаванням палива, ІЧ-випромінювання, електричні печі або плазмові пальники. У низькотемпературних технологіях спалювання відходів також використовуються чотири типи енергії: електромагнітний хвильовий вплив, спалювання без відкритого полум'я, спалювання в полум'ї при низьких температурах, безконтактний нагрів за допомогою теплообмінників.);
- Хімічні (запропоновано декілька хімічних способів знезараження від ПХДД і споріднених сполук. Вони включають дехлорування, окислення і озоноліз, відновлення, хлороліз і т.д.);
- Біологічні (розробки біологічних методів руйнування діоксинів в ґрунтах і різного роду відходах ведуться в декількох напрямках. Поки що жоден з них не може бути визнаний досить ефективним, щоб зайняти місце на практиці.).

Знищення , поховання і перетворення відходів

Досвід останніх років свідчить, що промислові та інші відходи можуть виявитися надто небезпечними для людини і природи , особливо ті, що містять діоксини або їх попередники. Небезпека виникає не тільки на етапі спалювання, але і на етапах поховання і складування. Нарешті, не менш небезпечними можуть виявитися спроби часткової або повної утилізації відходів.

З практики останніх років слідує , що відходи особливо небезпечні в тих ситуаціях, коли питання про утворення ними діоксинів попередньо не розглядається. Випадки такого роду не були рідкісні в минулі роки , збереглися вони і в наші дні.

Термічне знищення відходів

Довгі роки вважалося , що термічні технології , широко використовувалися в індустріально розвинених країнах для знищення побутових і нетоксичних промислових відходів , а також установки для знищення токсичних відходів та знезараження стічних вод - найбільш ефективний спосіб їх знешкодження , у

тому числі з попутним отриманням енергії. У рамках цих уявлень, шкідливі і / або непотрібні речовини при високій температурі окислюються киснем повітря в нетоксичні і легко видалювані - продукти. Тим часом, термічні технології - це і стабільне, і дуже потужне джерело надходження діоксинів в живу і неживу природу. Розміри побутових відходів, утворених цивілізацією, дуже великі. Зокрема, в Італії щодня на одну людину припадає 0,8-1 кг побутового сміття, що означає необхідність утилізації по країні 16-18 млн. т сміття на рік.

Перша сміттєспалювальна піч (ССП), призначена для знищення побутових відходів, була побудована у Великобританії в 1876 р. В наш час установки різного призначення, в тому числі з попутним отриманням енергії, діють на території Західної Європи, Північної Америки та Японії. Широко поширені печі для знищення промислових відходів.

Вперше мікродомішки діоксинів були знайдені в летючій золі в 1977-1978 рр. практично одночасно двома дослідницькими групами - нідерландською і шведсько-швейцарською (кількісне визначення). У наступні 5-6 років діоксинові мікродомішки були виявлені і кількісно визначені у викидах ССП (летючої золі і газовій фазі) дуже багатьма науковими групами.

В даний час проблема забруднення навколишнього середовища діоксинами через їх генерації в печах для спалювання побутових і технічних відходів усвідомлена в усіх промислово розвинених країнах - США, Канаді, Великобританії, Італії, Німеччині, Франції, Бельгії, Японії, Австрії, Данії, Норвегії та ін. Підготовлено докладні узагальнюючі документи на цю тему національними та міжнародними офіційними органами. По суті, лише в колишньому СРСР ця проблема виявилася непоміченою багато років.

Оцінка загальних джерел хлору в побутовому смітті привела до висновку, що в цілому хлор присутній у всіх компонентах сміття. Особливо великі кількості його містяться в папері (чверть) і пластмасах (половина). При цьому папір містить від 1/3 до половини хлору у водорозчинній формі, тоді як в пластмасах він присутній головним чином (90 %) в водонерозчинній формі.

Була виконана оцінка розподілу хлору по окремих компонентах викидів в одному з типів ССП. Як виявилось, лише 12% загального хлору захоплюється летючою золою, тоді як 78%, виявляється в конденсаті і потім у відведених газах. Решта хлору так чи інакше залишається в ССП. На розподіл хлору між фракціями викидів ССП практично не впливає його вихідна форма - неорганічна (водорозчинна) або органічна (водонерозчинна).

Шляхи накопичення діоксинів у викидах ССП з'ясовані не до кінця. Вважається, що вони утворюються при переробці сміття або залишаються незруйнованими при згорянні компонентів сміття.

За оцінками, ССП середньої продуктивності (50-200 тис. т.) викидає від 1 до 100 нг/м³ або від 1 до 100 г на рік діоксинів в порівнянних концентраціях. Їх кількість залежить від режиму спалювання та характеру відходів. Проте, в цілому жодна з існуючих технологій спалювання сміття поки не виключає їх утворення.

На сьогодні вважається, що діоксини утворюються у всіх високотемпературних процесах, що включають вуглець і будь-які з'єднання хлору в будь-якому валентному стані. Дані про джерела дозволяють проводити оцінки загальних обсягів діоксинових мікрровикідів. Крім того, визначаються розміри зараження діоксинами певних територій, а також їх динаміка в залежності від різних факторів.

Відомо наприклад, що з кожним мільйоном тонн спалюваного міського сміття утворюється приблизно 34 тис. т. летючої золи із супутньою їй сумішшю ПХДД і ПХДФ, причому 95-99% цієї кількості осідає на електростатичних фільтрах і опиняється на звалищах, а інші разом з газами потрапляють в атмосферу.

Вважається, що при виробництві та застосуванні 1 млн. т. хлорного продукції (а її обсяг тільки в колишньому СРСР становить 2 млн. т. на рік) в природу вноситься до 1 т ПХДД і ПХДФ. Аналогічно при відбілюванні 1 т целюлози в природу вноситься 1 г діоксинів, а її виробляється в світі не менше 50 млн. т на рік.

При здійсненні моніторингу на діоксини необхідна більш детальна характеристика найбільш небезпечних діоксінотворних технологій - постачальників ПХДД, ПХДФ та інших діоксинів у навколишнє середовище. Це пов'язано з тим, що в окремих країнах переважаючими можуть виявитися джерела різних типів і потужності.

Висновки:

Зростання промислового виробництва хлоромістких речовин і розширення їх асортименту, пов'язані з зростаючими потребами розвитку технологій, неминуче тягнуть за собою посилення спричиненої ними екологічної небезпеки і підвищення викидів діоксинів у навколишнє середовище.

У світі проблему діоксинів почали вивчати вже на початку 70-х рр., а в СРСР тільки наприкінці 80-х, внаслідок чого в країнах колишнього СРСР спостерігається відсталість у дослідженні цієї проблеми.

Були розроблені різноманітні методи знезараження ґрунтів і знищення відходів діоксінотворних технологій, засновані на різних принципах - фізичних, хімічних, біологічних, а частіше – комбінованих.

У ряді випадків розміри викидів діоксинів і способи утилізації діоксиномістких відходів погано відомі або взагалі невідомі, а їх існування стає очевидним, швидше, за наслідками, що належать до здоров'я населення і стану навколишнього середовища.

Список використаних джерел:

1. Бабенко О.В. Диоксины - Проблема 21 века. // Медицинская помощь, 2000.
2. Губский Ю.И. Химические катастрофы и экология. – К.: Здоровье, 1993.
3. Федоров Л.А. Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы. - М.: Наука. 1993.
4. Методическое руководство по выявлению и количественной оценке выбросов диоксинов и фуранов – Женева: ЮНЕП, 2005.
5. Методика розрахунку викидів забруднюючих речовин та парникових газів у повітря від транспортних засобів. – М.: Держкомстат, 2008.

Аннотация

В данной статье рассмотрены вопросы признания диоксинов как особо опасного ксенобиотика в окружающей среде. История становления диоксинов в мире. В статье выделяются методы и технологии обеззараживания диоксинов и рассматривается обработка отходов.

Annotation

The issues of recognition of dioxins as a particularly dangerous xenobiotics in the environment are analyzed. History of the formation of dioxins in the world. The methods and decontamination technology of dioxins are highlighted and waste treatment is considered in the article.