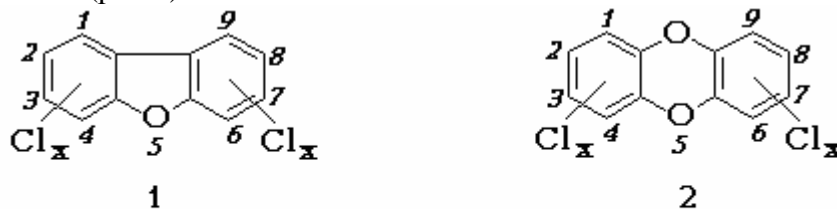


ДИОКСИНЫ – ИСТОЧНИКИ ОПАСНОГО И ДОЛГОВРЕМЕННОГО ЗАРАЖЕНИЯ БИОСФЕРЫ

Диоксины – это чужеродные живым организмам вещества (ксенобиотики), поступающие в живую и неживую с продукцией или отходами некоторых технологий. Диоксины не являются целевой продукцией деятельности человека, а лишь сопутствуют ей в виде микропримесей. Негативное воздействие незначительных количеств диоксинов на живое вещество планеты на фоне действия тысяч и миллионов тонн других техногенных выбросов многие десятилетия оставалось незамеченным. Однако именно микропримеси диоксинов, характеризующихся комплексом необычных физико-химических свойств и уникальной биологической активностью, могут стать одним из источников опаснейшего длительного заражения биосферы. И эта опасность несравненно более серьезна, чем заражение природы многими другими веществами.

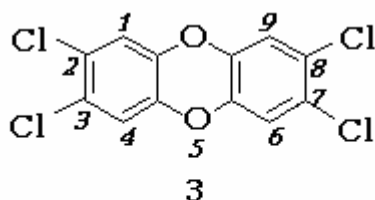
Диоксины – самые ядовитые рукотворные соединения за всю историю человечества. Этот тотальный яд даже в сверхмалых дозах поражает все живое – от бактерий до теплокровных. Это очень коварный враг, т.к. диоксины имеют длительный период скрытого действия. Накапливаясь в тканях, они разрушают механизмы адаптации организма к постоянно меняющейся внешней среде, оказывают канцерогенное, мутагенное, тератогенное действие (проникают через плаценту и оказывают токсическое влияние на плод). Опасность диоксинов и в том, что они усиливают вредное воздействие других веществ, например нитратов. Токсичность диоксинов достаточно подробно изучена, но окончательного вывода о механизме их действия на организм пока не сделано [6, с. 128].

Диоксины – обобщенное название группы соединений, обладающих супертоксичностью. К ним относят полихлорированные дибензофураны **1** и дибензодиоксины **2** (рис.1).



*Рис. 1. Полихлорированные дибензофураны (1),
дибензодиоксины (2)*

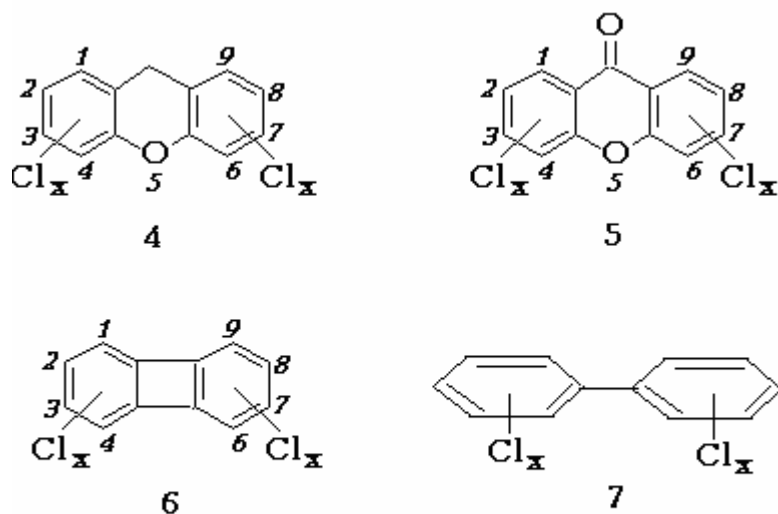
Диоксины различают по количеству атомов хлора (моно-, ди-, три-, тетрахлордиоксины и т.д.). Кроме того, в зависимости от положения атомов хлора, полихлордиоксины могут иметь изомеры. Токсичность этих изомеров различна; для каждого из них она определена по международной шкале от 1 до 0 (в опытах на животных). Наивысшей токсичностью обладает 2, 3, 7, 8-тетрахлордибензо-пара-диоксин (2, 3, 7, 8-ТХДД) **3** (рис.2).



3
**Рис. 2. Самый токсичный из диоксинов
 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-пара-диоксин**

Медико-биологические исследования показали, что из всего семейства диоксинов максимальной токсичностью обладает 2, 3, 7, 8-ТХДД **3**. Токсичность этого соединения превышает токсичность цианидов, стрихнина и кураре и сопоставима с токсичностью антихолин эстеразных отравляющих веществ (табун, зарин, зоман). Помимо 2, 3, 7, 8-ТХДД **3** высокой токсичностью обладают изомеры 2, 3, 7, 8-Cl₅-ДД. Близки по токсичности некоторые хлорированные производные дибензофурана особенно 2, 3, 7, 8-ТХДФ и Cl₅-изомеры. Столь же высока токсичность бромсодержащих и смешанных бромхлорсодержащих аналогов. Остальные соединения семейства диоксинов менее токсичны, хотя и не все детально изучены в этом плане. Установлено, что наиболее токсичностью обладают ксенобиотики, содержащие от 4 до 6 атомов хлора или брома. Причем выявлено, что условие высокой токсичности соединения-обязательное наличие в нем латерального фрагмента 2, 3, 7, 8-Cl₄.

Биологической активностью, характерной для диоксинов обладают многие галогенорганические вещества. В их числе некоторые полихлор-, полибром- и полибромхлор содержащие трициклические соединения, например ксантены **4**, ксантоны **5**, бифенилены **6**, бифенилы **7** (рис. 3):



**Рис. 3. Ксантены (4), ксантоны (5),
 бифенилены (6), бифенилы (7)**

Основная опасность диоксинов заключается в их способности накапливаться (кумулятивироваться) в жировых тканях животных и человека, что приводит к хроническому отравлению крайне малыми дозами. Период полувыведения диоксинов достигает 6-7 лет.

Поступление диоксинов в организм и их биоаккумуляция происходят в основном по пищевым цепям, но возможно и их поступление в организм путем межфазных переходов из воздуха, воды и почвы.

Даже ничтожные количества диоксинов, поступивших в организм, вызывают подавление иммунной системы и нарушают способность организма к адаптации в изменяющихся условиях внешней среды. В более высоких концентрациях они вызывают мутагенный и тератогенный эффекты, нарушение деятельности центральной нервной

системы, поражение органов пищеварительного тракта.

Выделяют несколько групп источников, поставляющих диоксины в окружающую среду.

1. Производство и применение химической продукции (ароматических и алифатических хлор- и броморганических соединений, неорганических хлоридов, других химических продуктов с промежуточным использованием хлора для их получения). Преднамеренное внесение в природную среду химической продукции, содержащей примеси диоксинов, например гербицидов на основе трихлорфеноксиуксусной кислоты. Несовершенство мер безопасности при утилизации или захоронении отходов химических производств, содержащих диоксины.

2. Выбросы целлюлозно-бумажных и металлургических производств, а также предприятий, специализирующихся на сжигании промышленных и бытовых отходов.

3. Выхлопы автомобилей [3, с. 11].

Наиболее токсичный ксенобиотик 2, 3, 7, 8-ТХДД образуется в качестве технологической примеси при производстве полихлорфелов и хлорорганических продуктов на основе (гербицидов, антибактериальных препаратов, консервантов древесины и др.). Содержание диоксина в этих продуктах колебалось от 6 до 30 мг/кг. Наибольший объем производства гербицида 2, 4, 5, Т приходился на 1960-1970-е гг. (его мировое производство за этот период составило около 49 тыс. тонн). Максимальное производство диоксина за это время оценивается на уровне 4800 кг [2, с. 69].

В целлюлозно-бумажном производстве на стадии отбеливания пульпы хлором и его соединениями установлен факт образования диоксинов до 0,4 мкг/кг. Диоксины присутствуют не только в готовой древесной продукции (целлюлоза, бумага), но и в продуктах, образующихся на различных этапах технологической цепи.

Мусоросжигательные печи, широко используемые в индустриально развитых странах промышленных отходов, а также установки для уничтожения токсичных отходов сточных вод - стабильные источники диоксинов и родственных им соединений.

Одна печь средней производительности (50-200 тыс. тонн в год) выбрасывает при этом от 1 до 100 нг/м³ диоксинов. Образование ксенобиотинов при сжигании мусора зависит от режима сжигания и характера уничтожаемых отходов. Обычно внимание исследователей сосредоточено на диоксинах, выносимых отходящими газами и летучей золой, однако, не менее опасно и их присутствие в остаточном шлаке, передаваемом затем на захоронение.

Особенно много диоксинов образуется при сжигании отходов, в состав которых входят соединения, содержащие атомы галогенов, например, поливинилхлорид.

В настоящее время установлено, что диоксины образуются во всех высокотемпературных процессах, включающих углерод и любые соединения хлора, особенно при переработке лома железа, меди и других металлов.

Пример диффузного источника диоксинов - выхлопные газы автотранспорта. Повышение октанового числа бензинов обычно достигается за счет добавления этиловой жидкости - смеси тетраэтилсвинца и специальных добавок (дихлорэтан, дибромэтан, хлорнафталин и др.). Автомобили, работающие на топливе, содержащем тетраэтилсвинец и дихлорэтан, выделяют на каждый километр пути до 12 пг диоксина 2,3,7,8-ТХДД.

В настоящее время выявлено более 5000 гомологов и изомеров диоксинов и диоксиноподобных токсикантов.

Учитывая высокую токсичность диоксинов и их склонность к биоаккумуляции, в настоящее время большинство развитых стран признали недопустимым их присутствие в продуктах питания, питьевой воде и воздухе населенных пунктов. Однако избежать этого при большом разнообразии способов их образования и поступления в биосферу практически невозможно. Поэтому в настоящее время стоит вопрос лишь об ограничении риска поражения человека и природы диоксинами. Для этого устанавливают нормы их содержания в объектах окружающей среды, допустимого

суточного (СПД) и недельного (НПД) потребления человеком, а также поступления в окружающую среду с техногенными производственными выбросами. Принятые в мире нормы СПД и НПД для разных стран различны и колеблются в широких пределах, например, для СПД - от 0,006 до 10 мкг/кг [1, с. 328].

Другой опасный источник поступления диоксинов в окружающую среду - производство поливинилхлорида. Диоксины образуются на всех стадиях этого производства, начиная с получения хлора электролизом хлорида натрия.

Диоксины при обычных условиях - кристаллические вещества, они мало летучи, но обладают свойством буквально прилипать к частицам пыли, золы, сажи и вследствие этого перемещаться на большие расстояния от места попадания в биосферу. Диоксины мало растворимы в дистиллированной воде, но могут образовывать комплексы с гуминовыми основаниями, которые есть в природной воде. Это увеличивает их содержание в водной среде. Рано или поздно диоксины попадают в живые организмы. По мере прохождения их по биологической цепи на каждой из ступеней происходит накопление содержания яда [4, с. 73]. Например, концентрация диоксинов в организмах хищников может быть в миллиарды раз выше, чем в воде. Распад же их в организме и окружающей среде происходит чрезвычайно медленно (десятки лет). Диоксины устойчивы к действию высоких температур. Заметное разложение начинается только при температуре выше 1200⁰С. Таким образом, диоксины практически не разрушаясь, постоянно циркулируют в биосфере. С водой, воздухом и более всего с пищей они попадают в организм человека и накапливаются в нем [5, с. 234].

Пути поступления диоксинов в организм человека

Путь поступления	Количество, %
Продукты питания	98
Воздух	1,99
Вода	0,01

Для глубокой очистки атмосферы и сточных вод от диоксинов образующихся:
при производстве и применении химической продукции;
при сжигании отходов, в состав которых входят соединения, содержащие атомы галогенов;

при выхлопе автомобилей.

Поиск эффективных методов утилизации диоксинов является актуальным.

Используют *физико-химические методы* для удаления из диоксинов тонкодисперсных взвешенных частиц (твердых и жидких) и растворимых примесей. По сравнению с другими методами очистки они имеют ряд преимуществ и область их применения в последние годы постоянно расширяется. К этой группе методов относятся: коагуляция, флотация, сорбция, ионный обмен, экстракция, гиперфильтрация, электрохимическая очистка, эвапорация, десорбция, дезодорация, дегазация и другие.

К ним примыкают *электрохимические методы* очистки сточных вод, включающие процессы анодного окисления и катодного восстановления, электрокоагуляцию, электрофлотацию и электродиализ. Все эти процессы происходят при пропускании через сточную воду постоянного электрического тока. Электрохимическая очистка позволяет извлекать из сточных вод растворимые и взвешенные примеси без использования химических реагентов, обеспечивает возможность автоматизации технологического процесса очистки, упрощает эксплуатацию очистных сооружений. Основной недостаток электрохимических методов – большое потребление электроэнергии.

Опасный источник поступления диоксинов в окружающую среду - производство поливинилхлорида. Диоксины образуются на всех стадиях этого производства, начиная с получения хлора электролизом хлорида натрия.

В работе использована препаративная хроматография, для разделения примесей диоксинов от поливинилхлорида. Особенность препаративной хроматографии -

использование хроматографических колонн. В качестве сорбента использован – оксид алюминия (Al_2O_3), в качестве растворителя – хлороформ ($CHCl_3$), в системах хлороформ-этанол (4: 1).

Таким образом, проблема опасности и последствий контактов людей с диоксинами носит масштабный характер. Поэтому и наша страна не должна оставаться в стороне от решения вопросов уменьшения диоксиновой опасности.

Литература:

1. Беспаятов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. -Л.: Химия, 1985. -528 с.
2. Беляев М.П. Справочник предельно допустимых концентраций вредных веществ в пищевых продуктах и среде обитания. М.: Госсанэпиднадзор, 1993. -141 с.
3. Игнатович И.В., Кутенев В.Ф. К оценке токсичности режимов работы автомобиля. –М., 1991. -С. 11.
4. Лунев М.И. Пестициды и охрана агрофитоценозов. -М., 1992. -120 с.
5. Оксенгендлер Г.И. Яды и организм: Проблемы химической безопасности. - СПб.: Наука, 1991. -320 с.
6. Уорк К., Уорнер С. Загрязнение воздуха. Источники и контроль. -М.: Мир, 1980. 544 с.