

УДК 504.054

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

**АНАЛІЗ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДЕЯКИХ СТІЙКИХ ОРГАНІЧНИХ
ЗАБРУДНЮВАЧІВ**

У статті виконано аналіз стійких органічних забруднювачів які утворюються в результаті людської діяльності та накопичення в Україні, дослідження їхніх токсикологічних характеристик з метою подальшого моніторингу цих речовин у Вінницькій області.

Ключові слова: СОЗ, ПХДД, ПХДФ, забруднення територій, отруйні речовини, Стокгольмська конвенція, токсичність, діоксини.

Вступ

Проблема стійких органічних забруднювачів (СОЗ) досить актуальна для України й пов'язана з розвиненим сільськогосподарським виробництвом, високою питомою вагою енергетичного та металургійного секторів економіки; причому, першочерговими є завдання щодо поводження з накопиченими непридатними й забороненими пестицидами та реального їх знешкодження.

Міністерством екології та природних ресурсів України та ТОВ "Компанія "S.I. Group Consort Ltd" із субпідрядною організацією ТОВ "Сі Буд Систем" у травні 2012 року укладено договір про надання послуг із видалення відходів на території Вінницької області.

Відповідно до цього договору ТОВ "Сі Буд Систем" розпочала надання послуг з проведення робіт із забезпечення екологічно безпечного перевезення, зберігання, оброблення та знешкодження непридатних до використання пестицидів та їхньої тари із Джуринського отрутомогильника Вінницької області. Усього ж із території Вінницької області заплановано вивезти 1559,253 т. непридатних пестицидів.

Джуринський отрутомогильник побудований у 1978 році, розташований у Шаргородському районі Вінницької області. На його території захоронено 1023,7 т. невизначених та непридатних до використання пестицидів, завезених із сусідніх областей (Житомирської, Івано-Франківської, Закарпатської, Львівської, Рівненської, Тернопільської та Хмельницької).

Тверді відходи непридатних до використання хімічних засобів захисту рослин затарено в подвійні поліетиленові мішки малої ємності, які заскладовані в тару великої ємності (так звані "Біг Беги") у кількості 850 тарних одиниць. Рідкі агрохімікати затарено в пластмасові бочки в кількості 2706 тарних одиниць. Орієнтовна вага перезатарених відходів складає 1030 тонн.

З 14.09.2012 року ТОВ "С.І. Груп Консорт ЛТД" розпочало вивезення перезатарених агрохімікатів, і на сьогодні вивезено 520 тарних одиниць твердих та 348 тарних одиниць рідких відходів непридатних до використання хімічних засобів захисту рослин загальною вагою 557, 597 тонн [1].

Україна має потужний промисловий і сільськогосподарський потенціал. Але, на жаль, значна кількість застосовуваних технологій і виробництв є застарілими й потребують модернізації, тому в Україні діє більшість основних категорій джерел викидів СОЗ згідно з класифікацією SNAP (Selected Nomenclature for sources of Air Pollution) – універсальною системою визначення категорій та підкатегорій джерел викидів, а також видів діяльності, що призводять до викидів забруднювальних речовин в атмосферу. Відомо [2], що викиди ПХДД/ПХДФ утворюються під час термічних процесів за участі органічної речовини і хлору в результаті неповного згоряння або хімічних реакцій. Великими стаціонарними джерелами

ПХДД/ПХДФ можуть бути такі:

- спалювання відходів, у тому числі одночасне спалювання;
- термічні металургійні процеси, наприклад, виробництво алюмінію та інших кольорових металів, чавуну, сталі;
- енергетичні установки комунальної та промислової сфери, на яких спалюють ті чи інші види палива;
- процеси спалювання в побутовому секторі;
- специфічні процеси хімічного виробництва, під час яких утворюються проміжні хімічні сполуки і побічні продукти;
- сміттєспалювальні заводи великих міст України [3].

Глобальні кліматичні зміни, забруднення сільськогосподарських територій пестицидами та багато інших явищ викликають серйозну занепокоєність щодо майбутнього добробуту людства. У рамках Програми ЮНЕП (UNEP) у наступні три десятиліття більше уваги буде приділятися різним аспектам найбільш небезпечної групи синтетичних хімічних токсикантів, об'єднаних загальним терміном "стійкі органічні забруднювачі" (СОЗ) [3]. Відповідно до Додатка 3 Стокгольмської конвенції поліхлоровані дибензодіоксини (ПХДД) визначають як трициклічні ароматичні сполуки зі специфічними хімічними властивостями (рис. 1а).

Загальна кількість можливих ізомерів для ПХДД – 75. Ці сполуки є високотоксичними й високостабільними домішками деяких промислових хімікатів, що утворюються в результаті різних технологічних процесів деяких виробництв [3]. У природі вони не існують і ніколи не знаходять практичного використання.

Поліхлоровані дибензофурані (ПХДФ) у Стокгольмській конвенції визначають як конденсовані ароматичні сполуки (рис. 1б). Загальна кількість можливих ізомерів для ПХДФ – 135.

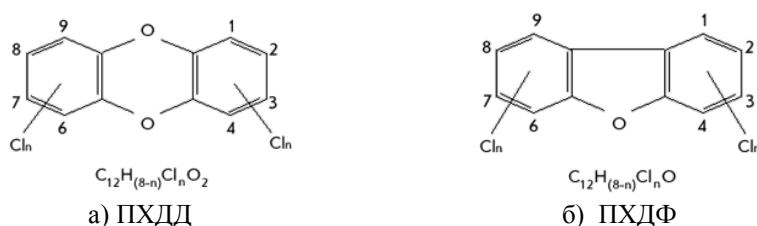


Рис. 1. Поліхлоровані дибензофурані

Виявилося, що найвищу токсичність мають 17 ізомерів (конгенерів) ПХДД і ПХДФ (далі діоксинів), у яких атоми хлору обов'язково повинні бути розташовані у 2, 3, 7, 8 положеннях бензольних кілець. Токсичність 2,3,7,8-ТХДД перевищує токсичність ціанідів, стрихніну й кураре [4]. Токсичність інших ізомерів діоксинів виражається за допомогою коефіцієнтів токсичності (Toxic Equivalent Factor, TEF) щодо 2,3,7,8-ТХДД, коефіцієнт токсичності якого прийнятий за 1 [5]. Для розрахунку коефіцієнтів токсичності використовують або величини LD_{50} , що характеризують гостру токсичність, або параметри, що характеризують канцерогенну дію [6]. Так, у табл. 1 наведено міжнародні коефіцієнти токсичності для діоксинів. Зважаючи на вищевикладене, у групу ПХДД Стокгольмської конвенції повинні входити як мінімум 7 сполук, а в групу ПХДФ – 10 сполук.

Таблиця 1

Міжнародні коефіцієнти токсичності (ТЕФ) ПХДД и ПХДФ

Конгенер	Коефіцієнт токсичності
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

Аналогічна ситуація і з ПХБ. Відповідно до Додатка С Стокгольмської конвенції ПХБ визначають як ароматичні сполуки, утворені таким чином, що атоми водню в молекулі біфенілу заміщені атомами хлору, кількість яких доходить до десяти (рис. 2).

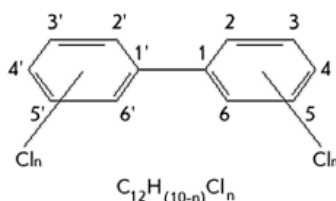


Рис. 2. Поліхлоровані біфеніли

Слід зауважити, що, хоча в літературі терміном "діоксини", як правило, позначають поліхлоровані трициклічні кисневмісні ароматичні сполуки (ПХДД), назва "діоксин" за номенклатурою Міжнародного союзу чистої та прикладної хімії (IUPAC) належить тільки 1,4-діоксину, нестійкому неароматичному гетероциклічному з'єднанню, яке легко полімеризується, а хлорпохідні якого поки що не відомі [7].

Теоретично можливе існування 209 ізомерів (конгенерів) ПХБ. Однак у вигляді побічних промислових продуктів утворюється тільки 130 сполук [8]. Найбільша токсичність у конгенерів ПХБ, які не мають замісників хлору в орто-положеннях бензольних кілець (найтоксичніший конгенер - 3,3', 4,4',5-ПЕХБ) і деякі о-моно-заміщених похідних. У табл. 2 приведені міжнародні коефіцієнти токсичності 11 найнебезпечніших конгенерів ПХБ щодо 2,3,7,8-тетрахлордибензо-пара-діоксинів (ТХДД) [9].

Міжнародні коефіцієнти токсичності ПХБ

Конгенер	Коефіцієнт токсичності
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

Механізми впливу СОЗ на живу клітину дуже складні і представляють собою низку послідовних подій на молекулярному рівні, яка призводить до змін у регуляції роботи генів і в життєдіяльності клітин. СОЗ діють насамперед на ендокринну систему, руйнуючи її. Вони мають гормоноподібну дію, але, не будучи справжніми гормонами, порушують нормальне функціонування ендокринної системи. Гормони є досить потужними біологічними сполуками, що діють як хімічні посередники (медіатори). Вони регулюють широкий спектр відповідних реакцій в організмі: обмін речовин, репродукцію, зростання, розвиток, поведінку й інші процеси клітин. Механізм естрогенної активності СОЗ поки ще повністю не вивчений.

У світі ПХДД, ПХДФ і ПХБ виділені в групу "суперекотоксикантів". Їх можна виявити майже скрізь: у повітрі, воді, ґрунті, донних покладах, у тканинах риб, тварин, молоці, овочах тощо. Найвищі концентрації діоксинів знайдено у ґрунтах, донних покладах та біотах. У воді та повітрі їх значно менше, бо вони нерозчинні у воді та нелеткі. Особлива небезпека цих сполук для довкілля полягає в тому, що вони надзвичайно стійкі до хімічного та біологічного розкладення, зберігаються в навколишньому середовищі протягом десятиліть і переносяться харчовими ланцюгами (водорості – планктон – риби – людина, ґрунти – рослини – траводіні тварини – людина) [10, 11]. Забруднення ґрунтів діоксинами призводить до знищення всіх живих організмів та повної втрати ґрунтами її природних властивостей.

Діоксини є універсальною отрутою, яка діє на клітинному рівні та вражає всі види тварин і більшість рослин. Нові дані про небезпеку діоксинів виходять далеко за межі канцерогенного ефекту. Забруднення діоксинами і діоксиноподібними сполуками призводять до серйозних негативних впливів на здоров'я людей, які можуть передаватися від покоління до покоління:

- руйнувати гормональні системи, особливо статевого розвитку;
- впливати на ембріональний розвиток, уражати нервову систему плоду;
- порушувати розвиток імунної системи [12].

Висновки

1. Визначення "брудна дюжина" є більш емоційним, ніж науковим, тому під час дослідження цих сполук необхідно користуватися номенклатурою ІУРАС. Загальна кількість СОЗ, які є предметом дослідження Стокгольмської конвенції, складає як мінімум 36 сполук (8 пестицидів, 7 ПХДД, 10 ПХДФ і 11 ПХБ), які постійно змінюються і на сьогодні.

2. Незважаючи на те, що Україна зараз на шляху, який уже пройшли більшість розвинених країн, у нас існує велика імовірність того, що в результаті розробки і реалізації запланованих національних програм із захисту навколишнього середовища і населення від діоксинів та інших СОЗ, а також заходів із моніторингу СОЗ значно зменшиться прес цих ксенобіотиків.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

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 об'єднаних 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 квітень – 2011 зміст: [Електронний ресурс] // Режим доступу : <http://govuadocs.com.ua/docs/index-19099998.html>.
4. Химико-аналитические аспекты полихлорированных 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 al] // 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. Ключев Н. А. Определение полихлорированных бифенилов в окружающей среде и биоте / Н. А. Ключев, 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 Ірина Іванівна – к. т. н., доцент кафедри екології та екологічної безпеки.

Петрук Роман Васильович – к. т. н., ст. викладач кафедри екології та екологічної безпеки.

Мельник Тетяна Валеріївна – студентка інституту екології та екологічної кібернетики.
Вінницький національний технічний університет.