

Снова о диоксинах

Андрей Вакулка

Диоксины — проблема сравнительно новая. Об опасности, которую несут эти соединения, стало известно только во второй половине XX века. Произошла не одна масштабная авария, прежде чем стало понятно, что зло — в ароматических хлорсодержащих молекулах, которые часто бывают всего лишь побочной примесью к основному продукту. Сегодня больших аварий не происходит, поскольку у человечества уже есть некоторый опыт обращения с диоксинами. Тем не менее расслабляться рано.

От кока-колы к агенту «Оранж»

Точно не известно, когда впервые возникла «диоксиновая проблема». Но можно с уверенностью утверждать, что заметную роль в ней сыграла компания, основанная в начале XX века Джоном Фрэнсисом Куини. Ее название, столь знаменитое в наши дни — «Монсанто», — девичья фамилия жены основателя. Сначала «Монсанто» поставляла сахарин компании «Кока-Кола», потом освоила производство кофеина, ванилина, аспирина, салициловой кислоты и резины. Сегодня эта компания — крупный производитель трансгенной продукции, гормонов роста для животноводства и удобрений. В 1930-х годах среди рабочих этой компании, непосредственно участвовавших в производстве полихлорбифенила (ПХБ) и трихлорфенола, широко распространилось заболевание под названием хлоракне. Это острое воспаление сальных желез, вызывающее сильнейшую угревую сыпь, было известно с 1899 года (возможно, оттуда и надо вести отсчет истории диоксинов), причем считали, что его вызывает хлор.

Заболевание тяжелое, хроническое, его симптомы могут беспокоить больного десятки лет. К середине XX века было зарегистрировано довольно много эпизодов хлоракне и на других химических заводах Европы и Америки («Рон-Пуленк», «Дау кемикал» и прочих), производящих гербицид трихлорфенол.

Причину массовых заболеваний среди рабочих установили только в 1957 году почти одновременно три группы исследователей. Опасными оказались примеси, образующиеся при производстве трихлорфенола и других сходных соединений, и самым ядовитым из них был ТХДД (2,3,7,8-тетрахлордibenзо-п-диоксин). Впрочем, тогда эти аварии не предавали гласности.

ЛД₅₀ для некоторых диоксинов и диоксиноподобных веществ

Соединение	ЛД ₅₀ , мг/кг			
	Морская свинка	Обезьяна	Мышь	Крыса
2,3,7,8-ТХДД	0,006-0,002	0,07	0,114-0,284	0,025-0,045
2,3,7,8-ПХДФ	0,005-0,01	1	6	1
2,4,5-Т	-	-	389	500
2,4-Д	От 150 до 1500			639

В 60-х годах «Монсанто» стала лидером по производству дефолианта «Агент Оранж» (дефолианты — вещества, вызывающие опадение листьев). Справедливости ради надо сказать, что его в больших количествах производили все химические гиганты. «Агент Оранж», или смесь 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) и 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4,5-Т), как и другие дефолианты и гербициды, использовавшиеся во время вьетнамской войны, получил красивое название по цвету тары, в которой его перевозили. Смесь производили по упрощенной схеме, поэтому она содержала примеси диоксинов. С 1962 по 1971 год, во время войны во Вьетнаме, американские войска распылили больше 70 миллионов литров «Агента Оранж» над лесами Вьетнама, Восточного Лаоса и Камбоджи, чтобы обнаружить в них повстанцев. Результат — многочисленные заболевания среди военнослужащих американской армии и мирного населения Вьетнама. Только во Вьетнаме, по данным вьетнамского Красного Креста, пострадало 3 миллиона человек, и из них миллион стали инвалидами (Министерство иностранных дел Вьетнама дает цифру почти вдвое больше). Здесь уже речь шла не только о хлоракне, но и о заболеваниях внутренних органов, злокачественных опухолях, о генетических мутациях и врожденных аномалиях, которые начали массово проявляться у новорожденных. Кстати, ни один из пострадавших вьетнамцев так и не получил компенсацию за вред здоровью (очередное требование было отклонено Федеральным кассационным судом США в 2008 году).

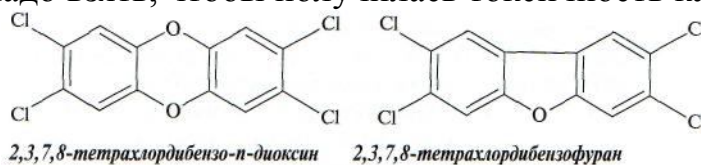
К середине 1970-х годов по всему миру накопилось много данных о подобных массовых отравлениях, вызывающих в том числе хлоракне. Это даже не всегда были аварии на химических предприятиях — в США, например, в техническое масло добавили хлорсодержащие органические соединения и побрызгали им пыль на ипподроме, а в Японии использовали для приготовления еды техническое масло с примесями диоксинов. Вероятно, последняя крупная авария такого рода произошла в итальянском городе Севезо в 1976 году. На заводе, производившем трихлорфенол, произошел выброс. Собственно диоксинов в нем, как примесей, было не так уж и много — согласно позднейшим подсчетам специалистов, не больше пяти килограмм, да и жителей эвакуировали достаточно быстро. И все равно не менее 500 человек сильно пострадали, кроме того, диоксинами были заражены близлежащие поселки, погибли тысячи домашних животных. С этого момента «диоксиновой проблеме» стали уделять самое пристальное внимание.

В СССР массовые отравления диоксинами тоже случались, но их не афишировали. Например, проявления диоксинового отравления были у рабочих ПО «Химпром» города Уфы, где производили 2,4-дихлорфеноксиуксусную и 2,4,5-трихлорфеноксиуксусную кислоты, Чапаевского завода химических удобрений, Дзержинского ПО «Оргстекло», химкомбината в Новомосковске и многих других. Однако сегодня крупных аварий, подобных тем, которые случались в XX веке, уже не происходит. Причина в том, что теперь мы знаем о диоксинах больше, чем 50 лет назад.

Анатомия диоксинов

Что такое диоксины? Это большая группа чрезвычайно ядовитых соединений. Они токсичнее цианистого калия и стрихнина (LD50 около 1 мг/кг). Диоксины опасны еще и тем, что это кумулятивные яды, то есть их маленькие дозы при длительном воздействии могут накапливаться в организме. А проникают они внутрь самыми разными путями: с воздухом, с пищей и водой, через кожу. В окружающей среде они не разлагаются 10—20 лет, долго сохраняются в почве и на дне водоемов. Потом они передаются по пищевым цепям, и их обнаруживают в растениях, молоке и мясе, рыбе.

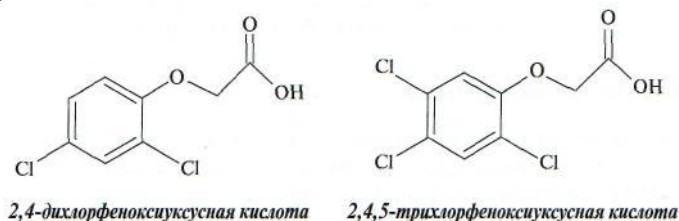
Самый известный и опасный из диоксинов — упомянутый выше 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-*p*-диоксин (2,3,7,8-ТХДД), который вызывает кожную реакцию уже в концентрациях 0,0003 мг/кг. (Ключевым критерием токсичности — четыре хлора в симметричных положениях.) Его, как очевидный супертоксиант, приняли за токсический эквивалент (ТЭ), то есть за единицу. Цифра токсичности любого другого диоксиноподобного вещества обозначает, сколько его надо взять, чтобы получилась токсичность как у эталона.



Его ближайший ядовитый аналог — 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-фуран (2,3,7,8-ПХДФ).

Оба эти соединения дают начало обширному ряду диоксинов. Образуется ТХДД довольно легко. При производстве фунгицида и гербицида 2,4,6-трихлорфенола ТХДД — это примесь, концентрация которой зависит от температуры. Чем больше температура в реакторе, тем больше будет ТХДД в продукте.

Хлорпроизводные феноксиуксусных кислот — к примеру, 2,4-Д и 2,4,5-Т, которые производили в Уфе и которые входили в состав «Агента Оранж», — сами по себе вроде бы не супертоксианты. Однако, как и в случае с трихлорфенолом, при получении 2,4,5-Т в качестве побочного продукта образуется ТХДД.



Диоксинов очень много, поскольку помимо хлорпроизводных существуют еще и другие галогенированные дibenзопарадиоксины и дibenзофураны (бромпроизводные и смешанные соединения). К тому же если атом кислорода в молекуле диоксина заменить на серу, то эти соединения также будут весьма ядовиты. Изомеров и гомологов дibenзопарадиоксина и дibenзофурана тысячи, исследовать их все не так-то просто. На сегодня ученые из всего многообразия диоксинов отобрали 210 наиболее опасных соединений, за которыми следят особо тщательно.

Диоксины против живых организмов

Биологическое действие диоксинов изучено неплохо. Вообще, диоксины — это кристаллические соединения, очень плохо растворимые в воде, но очень хорошо в жирах. Поэтому, попав в организм, диоксины концентрируются прежде всего в жировой ткани. Наиболее успешно противостоят отравлению низкоорганизованные живые существа. Теплокровные организмы по-разному подвержены воздействию диоксина: к примеру, период полувыведения ТХДД из организма крысы — 30 дней, у обезьяны около полутора лет, а у человека — около 30 лет.

В очень малых дозах (в концентрациях микрограммы на килограмм) они действуют не сразу — могут пройти недели и даже месяцы. Каждый организм реагирует на попадание диоксина по-своему. Общим характерным проявлением считают хлоракне, хотя описаны случаи, когда при сильнейшем отравлении кожных проявлений не было. При больших дозах поражаются внутренние органы: печень, желудочно-кишечный тракт. Основным результатом действия диоксинов — падение иммунитета. По силе этого воздействия они сравнимы с ВИЧ, их даже называют «химический СПИД». Но причин падения иммунитета может быть очень много, и совершенно не обязательно, что это действие диоксинов. Именно поэтому отравление диоксинами, особенно на ранних стадиях, так сложно диагностировать.

При высоких концентрациях диоксины и диоксиноподобные вещества обладают канцерогенной активностью. После вьетнамской войны и большого количества аварий доказательств этому набралось достаточно. А вот для низких концентраций надежных данных очень мало. Например, у приматов, которые употребляли пищу, зараженную небольшими дозами ТХДД, наблюдали резкое снижение иммунитета, но не отметили всплеска злокачественных образований.

После войны во Вьетнаме выяснилось, что эти вещества вызывают мутации в геноме и нарушают развитие эмбрионов. По данным вьетнамского Красного Креста, более 150 000 детей, родившихся после войны во Вьетнаме, имеют врожденные дефекты, но вьетнамское Министерство иностранных дел утверждает, что их как минимум в три раза больше. Как же одно вещество может произвести столько разрушений?

Диоксиноподобные вещества имеют очень высокое сродство к так называемому Ah-рецептору (от англ. arylhydrocarbon receptor), который в литературе зачастую так и называют: «диоксиновый рецептор». Особенно стойкие соединения с ним образуют диоксины, у которых галогены находятся в положениях 2,3,7 и 8. Считается, что комплекс диоксина с Ah-рецептором проникает в ядро и там вмешивается в регуляцию активности генов. С этим связывают и падение иммунитета, и нарушения эмбрионального развития, и онкогенные эффекты. Параллельно под действием диоксинов протекают и другие процессы: разрушаются низкомолекулярные гормоны, витамины, метаболиты и активируются предшественники мутагенов, канцерогенов, нейротоксических ядов.

Источники угрозы

Основные «поставщики» диоксинов в окружающую среду — химические и металлургические производства, производство бумаги, сжигание мусора, нефтепереработка, выхлопы автомобилей, а также хлорирование питьевой воды, отбеливание и дезинфекция с помощью хлора.

В принципе диоксины образуются почти во всех промышленных производствах, причем не только химических (подробнее см. следующую статью). Добыча и переработка топлива (сжигание попутных газов при добыче нефти, горение отвалов угля), производство чугуна, стали и цветных металлов, теплоэнергетика (сжигание угля, мазута и природного газа), производство строительных материалов (цемента, извести, кирпича и стекла) — все эти производства вносят свой вклад, выбрасывая в воздух диоксины с разными токсическими эквивалентами.

При чем тут бумага? Традиционно целлюлозу отбеливали с помощью элементарного хлора. При его взаимодействии с лигнином и другими составляющими древесной массы образуются хлорпроизводные, в том числе и диоксины. Масштабы в целлюлозно-бумажной промышленности внушительные. В 1993 году в мире было произведено 50 миллионов тонн белой целлюлозы, и при этом образовалось 250 тысяч тонн хлорсодержащих отходов. В 1990-х годах страны Европы стали переходить на отбеливание по другим технологиям, и в 2005 году лишь 19—20 % производимой в Европе бумаги отбеливали хлором. Впрочем, в странах третьего мира и бывшего Советского Союза картина иная.

Вклад от автомобильных выхлопов и бытового применения хлорсодержащих соединений, скорее всего, не может сравниться по масштабам с «промышленными поставщиками». Но все же и его надо иметь в виду. Например, для отбеливания и дезинфекции часто используют хлорную известь (проще говоря, хлорку) и жидкий бытовой отбеливатель (этот раствор содержит гипохлорит натрия NaClO , хлорид натрия NaCl , гидроксид натрия NaOH и небольшое количество свободного хлора Cl_2). При контакте богатого активным хлором отбеливателя с органическими соединениями (пластиком бутылки) может образовываться хлорсодержащая органика, в том числе, возможно, и диоксины. Однозначных данных по этому вопросу нет, ведь обнаружение диоксинов — это всегда сложная и серьезная задача. Нужно определять ничтожные количества опасных соединений (10^{-8} — 10^{-10} г/л или кг) в смеси с очень похожими веществами, но присутствующими в нормальных концентрациях. Чтобы вообще избежать этой проблемы, сегодня для отбеливания стараются использовать перекисные соединения.

О том, что при хлорировании питьевой воды могут образовываться диоксины, писали довольно много. В воде всегда есть какое-то количество природной органики (гуминовых кислот и фульвокислот), которые и могут служить основой для образования диоксиноподобных веществ. Есть данные, что молекулярный хлор действительно вступает в реакции с присутствующей в воде органикой. Впрочем, концентрация этих природных органических веществ настолько ничтожна (плюс в хлорпроизводные из них переходят не

все, а из перешедших — необязательно все будут диоксинами), что при изначальном хорошем качестве воды и должном контроле вряд ли стоит опасаться питьевой воды. Если же вода с самого начала сильно загрязнена фенолом (в промышленных районах это бывает довольно часто), то в ней может оказаться большее количество хлорорганических производных, чем хотелось бы. Этого можно избежать, если воду не хлорировать, а озонировать, что и делают в некоторых странах Северной Европы.

О печах для сжигания мусора надо сказать отдельно, поскольку многие считают их настоящими реакторами по производству диоксинов. Первую такую печь построили в Великобритании в 1876 году, так что этому способу борьбы с отходами более ста лет. Понятно, что в конце XIX века состав мусора был совсем другой и опасной в нем была, наверное, только хлорсодержащая бумага.

В 1977—1978 годах, когда начали активно искать и исследовать диоксины, обнаружили, что они содержатся в летучей золе мусоросжигательных заводов. Что неудивительно: хлор и органика сегодня присутствуют практически во всех компонентах мусора. Особенно много его в бумаге и пластмассах. Если сжигать мусор при температуре 700—800°C, создаются прекрасные условия для образования диоксинов. Печь со средней производительностью 50—200 тысяч тонн в год дает 1 — 100 г диоксинов ежегодно.

Однако если сжигать мусор при температуре 1200°C, диоксины разлагаются за одну секунду. Этот процесс, конечно, более энергоемок, но на современных заводах именно так и делают — сжигают при 1000°C, а потом дожигают при еще более высокой температуре. Кроме того, на выходе из трубы, где могут образовываться вторичные диоксины, при необходимости ставят улавливающий фильтр.

Еще 20—30 лет назад люди не хотели жить рядом с мусоросжигательными заводами, и статистика заболеваний вокруг них была довольно грустная, но с середины 1990-х годов во многих странах были приняты специальные «диоксиновые» программы, которые, в частности, включали современные технологии сжигания, после чего ситуация заметно улучшилась. В Европе и США, похоже, мусоросжигательную проблему решили.

Поскольку источников диоксинов много, то можно говорить только о комплексе средств, методик и мероприятий. Основное — не допустить загрязнения, для чего нужны современные технологии, не предполагающие образования токсикантов и подразумевающие правильную утилизацию отходов. Также очень важно постоянно контролировать содержание диоксинов в окружающей среде, и этим должны заниматься специальные лаборатории.

В 2001 году по инициативе ООН была принята Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях (сокращенно СОЗ, или POP — persistent organic pollutants), которая вступила в силу в 2004 году. Страны, которые подписали конвенцию, взяли на себя обязательства запретить производство и не использовать (за исключением некоторых оговорок) девять химических веществ из списка СОЗ. Кроме того, ограничить использование ДДТ для контроля малярии и разработать программы по пресечению ненаме-

ренного образования диоксинов и фуранов.

В список «девяяти» изначально входили, в частности, полихлорированные дифенилы, гексахлорбензол, полихлордибензодиоксины (ПХДД), полихлордибензофураны (ПХДФ), а также многие пестициды и гербициды. Этот список в 2009 году был дополнен девятью другими органическими соединениями и, видимо, будет еще расширяться. К 2009 году конвенцию подписали 170 стран, и 151 ее ратифицировали (что предполагает еще более жесткую борьбу с СОЗ). Россия ратифицировала Стокгольмскую конвенцию о стойких органических загрязнителях 27 июня 2011 года. Многие предприятия в России уже закрыли после подписания ею конвенции в 2001 году, однако ратификация означает, что многое еще будет сделано.

Очистка уже загрязненных диоксинами территорий — непростая задача, но при серьезных авариях или остановке опасных производств ее приходится решать. Это целый комплекс мероприятий: удаляют загрязненный почвенный покров, по возможности обрабатывают его термически или с помощью сильных окислителей и только потом захоранивают. Зараженную воду очищают сильными адсорбентами—активированным углем, гидроксидом алюминия или специально подготовленной глиной, используют также озонирование или химическую коагуляцию. С оборудованием, на котором производили опасные вещества, еще сложнее, поскольку очистка поверхностей от диоксинов — самая трудная задача. Есть данные, что довольно эффективной может быть обработка поверхности ультрафиолетовым излучением с плотностью потока 4600 мкВт/см². Применяется также обработка поверхности окислителями или простое механическое удаление поверхностного слоя. Если все это невозможно, то оборудование складывают в специально отведенном месте.

Диоксины — это глобальная проблема, сопутствующая техническому прогрессу. Познакомившись с этими веществами, человечество уже сделало первые серьезные выводы. Остается надеяться, что эти выводы верны.

«Химия и жизнь – XXI век», 2011, № 11, www.hij.ru