

ANTROPOGENIC TOXICATION OF THE PLANET. Part 2

A. P. PURMAL'

The manufacturing activity of the mankind has been accompanied by the pollution of environment with the different poisonous substances. Many of them, acting continuously, stimulate the disordering of the main vital organisms systems. The article includes the information on the most significant organic toxins – polyaromatic hydrocarbons and the substances of the dioxin family.

Производственная деятельность человечества привела к загрязнению окружающей среды различными токсичными веществами. Многие из них при постоянном воздействии вызывают серьезные нарушения деятельности основных жизненных систем организма. В статье рассмотрены наиболее значимые из органических токсичных веществ – полиароматические углеводороды и соединения группы диоксинов.

© Пурмаль А.П., 1998

АНТРОПОГЕННАЯ ТОКСИКАЦИЯ ПЛАНЕТЫ. Часть 2

А. П. ПУРМАЛЬ

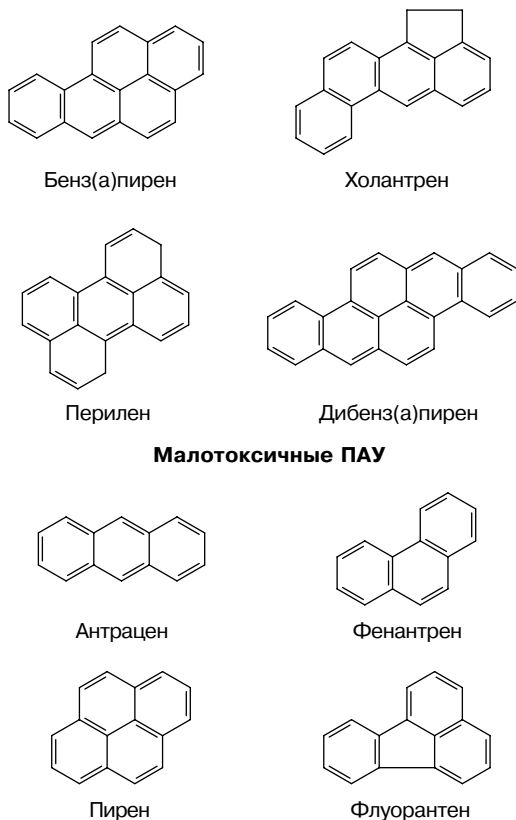
Московский физико-технический институт,
Долгопрудный Московской обл.

Органические вещества, являющиеся токсичными для микроорганизмов, животных, человека, вырабатываются бактериями, микроводорослями, растениями, насекомыми, рыбами, пресмыкающимися. Различные виды используют эти токсины и для борьбы за экологическую нишу (синезеленые водоросли) и как средство защиты или нападения. Среди этих природных токсинов и столь простые вещества, как синильная кислота, роданистый аллил, пентаметилендиамин, и вещества группы алкалоидов и наиболее токсичные вещества белковой природы – ботулинический и дифтерийный токсины. Однако число природных токсинов составляет ничтожную долю токсичных веществ, созданных в лабораториях органического синтеза и нашедших применение не только в криминальных целях, но и в медицине, технике мирной и военной (как боевые отравляющие вещества). Летальная доза современных отравляющих фосфорорганических веществ (VX-газы) составляет 10^{-4} мг на 1 кг живого веса, что в сотни раз превышает токсичность классических их предшественников: иприта, люизита. Количество VX, накопленного в арсеналах США и России и подлежащего уничтожению, достигает 50 тыс. т. Этого достаточно для летального отравления $\sim 10^{15}$ человек. От безумия химической войны человечество отказалось, а безумие экотоксикации – выбросов в окружающую среду органических веществ, губительно действующих на здоровье миллиардов людей, продолжается.

Наиболее опасными среди множества токсичных веществ, образующихся при производстве энергии сжиганием ископаемых топлив, производствах химической, нефтехимической, металлургической, целлюлозно-бумажной промышленности, являются вещества групп ПАУ (полиароматические углеводороды), и в особенности диоксины. Оба этих названия собирательные. Группа ПАУ объединяет десятки веществ, для которых характерно наличие в химической структуре трех и более конденсированных бензольных колец (рис. 1). Группа диоксинов объединяет сотни веществ, каждое из которых содержит специфическую гетероциклическую структуру с атомами хлора в качестве заместителей (рис. 2).

Данные о мерах токсичности вещества, характеристиках выведения токсинов из живого организма приведены в статье "Антропогенная токсикация планеты. Часть 1".

Высококанцерогенные полиароматические углеводороды ПАУ



Малотоксичные ПАУ



Рис. 1. Химические структуры веществ группы полиароматических углеводородов

ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Простейшие вещества из группы ПАУ – антрацен и фенантрен (рис. 1). Эти вещества не обладают присущей другим ПАУ канцерогенной (мутагенной) токсичностью. Такими являются холантрен, перилен, бенз(а)пирен, дибензпирен. На фоне их токсичности как нетоксичные квалифицируются и весьма похожие по структуре бензперилен, пирен, флуорантен. Образуются ПАУ в процессах сгорания нефтепродуктов, угля, дерева, мусора, пищи, табака, и чем ниже температура в устройстве для сжигания, тем больше образуется ПАУ. Относительно малые количества бенз(а)пирена обнаружены в асфальте.

Вместе с другими продуктами сгорания ПАУ поступают в воздух. При комнатной температуре все ПАУ – твердые кристаллические вещества. Температуры их плавления близки к 200°C, а давление насыщенных паров очень мало. При охлаждении горячих газов, содержащих ПАУ, вещества эти должны конденсироваться и оседать в зоне их выбросов. На расстоянии нескольких километров от угольной ТЭС поверхность почвы загрязнена ПАУ. Но боль-

ДИОКСИНЫ

Химически устойчивые вещества, ксенобиотики, суперэкотоксины

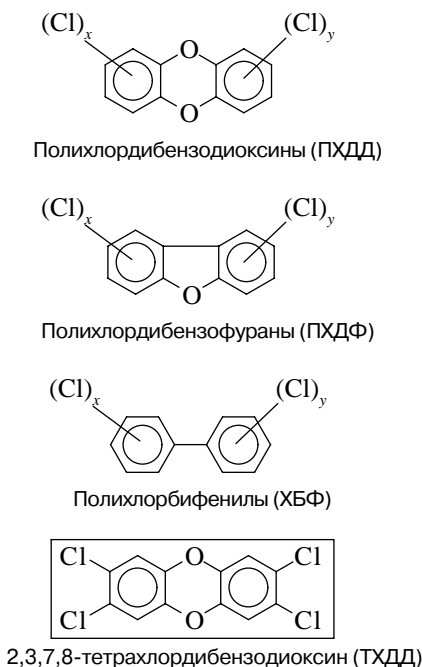


Рис. 2. Обобщенные структуры веществ группы диоксинов и выбранного за эталон онкотоксичности 2,3,7,8-тетрахлордибензодиоксины

шая часть ПАУ уносится на дальние расстояния в виде аэрозолей. Прекрасным адсорбентом для ПАУ являются сажевые частицы. На 1 см² сажевой поверхности могут разместиться ~10¹⁴ молекул ПАУ. Это и приводит к тому, что загрязненный сажевым аэрозолем воздух городов содержит порой количества ПАУ большие, чем соответствующие давления насыщенного пара этих веществ. Об относительном вкладе разных источников можно судить по данным о выбросах бенз(а)пирена (в т/год) в США:

Сгорание угля	600
Производство кокса	200
Лесные пожары	150
Сжигание дров	70

Вклад всех курильщиков США в общее производство бенз(а)пирена невелик – 0,05 т/год. Но мнение о малозначимости этого количества сменилось на противоположное на основе данных о локальных концентрациях бенз(а)пирена:

Воздух сельской местности	0,1–1,0 нг/м ³
Городской воздух	0,2–20 нг/м ³
Воздух комнаты, наполненной табачным дымом	100 нг/м ³

Некоторым утешением для некурящих, находящихся в этой комнате, служит то, что выпускаемый курильщиком табачный дым менее вреден, чем ими вдыхаемый. Аэрозольные частицы табачного дыма с адсорбированными на них молекулами бенз(а)пирена имеют различные размеры. Для организма особенно опасны частицы с размером 0,5–5 мкм. Частицы большего размера задерживаются на слизистых поверхностях курильщика, а частицы меньшего размера не задерживаются в легких. Таким образом, выдыхаемый курильщиком воздух частично отфильтрован от наиболее вредных дымовых частиц. Очевидна целесообразность ширящихся во всех странах запретов на курение в служебных помещениях. Корреляция риска заболевания раком легких с годами курения не требует пояснений. Содержатся ПАУ и в питьевой воде. По нормам Всемирной организации здравоохранения допустимый предел содержания всех ароматических веществ в питьевой воде кажется большим – 200 нг/л. Но основное приходится на нетоксичный (по сравнению с бенз(а)пиреном и другими ПАУ) бензол. Содержание же бенз(а)пирена в питьевой воде составляет 0,3–2,0 нг/л.

Токсические свойства бенз(а)пирена изучены на мышах: обнаружено подавление популяции за счет гибели при рождении и уменьшения веса новорожденных животных. Показано, что возникновение раковых заболеваний происходит и при ингаляции и при введении бенз(а)пирена с пищей, а также при контакте с кожей. Однако эти результаты получены при дозах бенз(а)пирена, в сотни и тысячи раз больших, чем получаемые людьми из окружающей среды. В атмосфере ПАУ довольно устойчивы. Их постепенная трансформация в иные продукты происходит при взаимодействии с озоном (с образованием полиядерных хинонов) и диоксидом азота (продукты – нитробенз(а)пирены, характерные высокой мутагенной активностью). Из организма бенз(а)пирен частично выводится в неизменном виде, а частично окисляется, давая производные фенольного и хинонного типа. Некоторым из этих продуктов также присуща мутагенная активность. ПАУ – типичные экотоксины. Сложность защиты окружающей среды от ПАУ связана с малостью концентраций этих веществ. Однако эта опасная малость несравнима с малостью концентрации суперэкотоксинов – веществ группы диоксинов.

ГРЯЗНАЯ ДЮЖИНА

Так называют группу из 12 токсичных хлорорганических веществ, используемых как биологически активные вещества в сельском хозяйстве, технике или попадающих в окружающую среду как примесь к другим веществам. Все эти вещества – долгожители, они химически устойчивы в условиях окружающей среды. С этим связано еще одно название – “pops” (от англ. persistent organic pollutants). В гряз-

ную дюжину входят вещества, известные под торговыми наименованиями линдан, лантрэн, ДДТ, а также три группы веществ с обобщенным названием “диоксины” (Д). Их структуры представлены на рис. 2 (в рамке приведена структура 2,3,7,8-тетрахлордибензодиоксида, наиболее токсичного из всех синтетических веществ). Именно эта группа Д опасна для всех потребляющих кислород организмов планеты.

Диоксины

Объединение химически различных веществ в одну группу определилось качественным сходством их токсических свойств – их политоксичностью. Длительное воздействие Д в ничтожных концентрациях приводит к росту онкологических заболеваний, гибели плода в матке, рождению детей с физическими и психическими уродствами, к снижению и потере иммунитета. Последнее дало основание для броского названия токсикации Д – химический СПИД. Недавние исследования в США выявили еще один вид токсикации Д – потерю фертильности мужской спермы. Сегодня около 20% американских семей не могут иметь детей, а к XXI веку, по прогнозу, это число может возрасти до 50%. Самая легкая форма токсикации Д – потеря способности к длительным физическим и умственным усилиям. В особом положении находятся дети. Их токсикация Д начинается с первого глотка материнского молока. В молоке кормилиц содержание Д существенно больше, чем в коровьем (у коров лактация – непрерывный процесс). Растворимость Д в неполярных углеводородах в 10^5 – 10^7 раз больше, чем в воде. В организме поэтому происходит концентрирование Д в жировой ткани, откуда в период лактации Д переходят в молоко кормилицы. Содержание Д в молоке женщин США и России примерно одинаково и в несколько раз меньше, чем у женщин Южного Вьетнама. Этот факт – память о 130–170 кг Д, содержавшихся как малая примесь в 52 тыс. т “оранжевого реагента” – дефолианта, распыленного самолетами американских ВВС на леса в ходе вьетнамской войны 1962–1970 годах. Именно последствия этой войны привели к пониманию грозной опасности Д для всего человечества.

Показательна динамика роста чувствительности аналитических методов определения Д в различных объектах. За 20–25 лет число доступных определению частиц Д снизилось с десятков на миллион до “штук” на триллион частиц Д-содержащего объекта, то есть чувствительность анализа возросла в $\sim 10^7$ раз. Проводят такие анализы методом хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения. Стоимость одного анализа составляет многие тысячи рублей; наиболее дорог анализ, в котором определяются концентрации каждого из токсичных Д среди веществ этой группы, а их немало. Так, для хлорзамещенных дибензофуранов существуют 135 веществ,

содержащих от одного до восьми атомов хлора, занимающих различные положения в молекуле. Всех же хлорзамещенных Д насчитывается 419. Среди них токсичны 28, концентрации которых и надо определять в смеси, содержащей и токсичные и нетоксичные хлорпроизводные Д. Концентрация последних при этом может на несколько порядков превышать концентрацию токсичных Д. Длину пути, пройденного аналитиками, характеризует номер метода – 8280. Для характеристики токсичности анализируемого образца используется шкала токсичности.

ТОКСИЧНОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ Д И ИСТОЧНИКИ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

По показателю онкотоксичности наиболее опасен приведенный на рис. 2 2,3,7,8-ТХДД, который и был выбран за единицу для построения шкалы токсичности остальных Д. Так, у 2,3,7,8-тетрахлордибензофурана онкотоксичность в 10 раз меньше, чем у 2,3,7,8-ТХДД. Соответственно его токсичность, выраженная в эквивалентах токсичности (ЭТ), равна 0,1. Такая шкала простирается от 1 до 0. Анализ образца дает концентрации всех Д, а его суммарная токсичность Т определяют как

$$T = \sum [D]_i [ЭТ]_i.$$

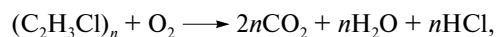
Сопоставление ЭТ показывает, что в целом ЭТ диоксиновых больше ЭТ фурановых и много больше ЭТ бифениловых хлорпроизводных. Содержание же этих веществ в окружающей среде и соответственно в анализируемых образцах обратное:

$$[ХБФ] \gg [ХДБФ] > [ХДБД].$$

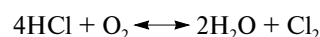
Это неравенство столь велико, что обычно в анализах проб больший вклад в суммарную токсичность Т приносят полихлорбифенилы.

Сильное превышение [ХБФ] определяется тем, что полихлорбифенилы – целевой продукт химической промышленности. Их используют как добавку к трансформаторным маслам, как гидравлическую жидкость, теплоноситель, жидкость для мощных конденсаторов. Масштаб производства – сотни тысяч тонн в год. При этом не менее 30 тыс. т уже попало в окружающую среду. ПХБ обнаружены и в песках Сахары, в Арктике и Антарктике. Хлорзамещенные дибензодиоксины и дибензофуран не производятся, а образуются как нежелательные примеси в количествах, измеряемых для разных стран десятками – тысячами граммов в год. По данным за 1996 год, суммарный выброс Д, выраженный в ЭТ, в США составляет ~10 кг/год. Половина этого количества приходится на мусоросжигательные заводы (МСЗ) и сжигатели медицинских отходов (СМО). Вклады в суммарный выброс Д из этих источников практически одинаковы, хотя массы сжигаемых материалов различны. Твердых бытовых отходов (картон,

бумага, пищевые отходы, пластиковые изделия, резина) на МСЗ сжигается ~20 млн т в год, а медицинских отходов – в 6–7 раз меньше. Но в медицинских отходах намного больше пластиковых изделий, преимущественно из поливинилхлорида $(C_2H_3Cl)_n$. Почти 57% веса этого материала приходится на хлор. При сжигании поливинилхлорида образуется HCl



фигурирующий как компонент в равновесном превращении Дикона



Повышенная температура, наличие органических, желательно ароматических веществ и хлора – условия, в которых происходит образование Д. При принятой на МСЗ температуре 850°C Д сгорает, но частично образуется вновь при понижении температуры отходящих газов. В США, как и в странах Западной Европы, опасность диоксиновой токсикации осознана. Принято решение о ликвидации более тысячи из 6700 функционирующих сжигателей медицинских отходов. Ведется кампания за сортировку бытовых отходов, отделение пластмассовых изделий на стадии формирования мусора. В Швеции – мировом лидере в охране окружающей среды – бытовая сортировка мусора практикуется уже многие годы. Поразительны результаты борьбы с выбросами Д в Нидерландах, где МСЗ также были основным источником выбросов Д. В 1990 году эти выбросы составляли в ЭТ 412 г/год. Стоившая миллиарды долларов реконструкция заводов – оснащение их очистными сооружениями (адсорбция Д на пирофорных углях) – привела к снижению выбросов в 1996 году до 4,1 г/год. Еще один способ снижения образования Д при уничтожении мусора – его газификация и сжигание образующихся горючих газов с утилизацией твердых и жидких отходов. В России основным источником образования Д являются, по-видимому, предприятия химической промышленности и целлюлозно-бумажные комбинаты, на которых применяют хлорную отбелку целлюлозы. Сточные воды ЦБК содержат полихлордибензофураны. Заметную добавку к выбросам Д в атмосферу приносят работающие на угле ТЭС и лесные пожары. Общее количество выбросов Д в России не установлено, но, вероятно, измеряется десятками килограммов в год. Осуществление программы строительства мусоросжигательных заводов в Москве и других крупных городах приведет к быстрому росту загрязнения Д этих городов и окрестностей. И лишь с последующим ростом числа таких заводов произойдет заметное увеличение общих выбросов Д в окружающую среду в России. О Д-ситуации в России в 1990 году в докладе Государственной комиссии было сказано следующее:

“Средняя продолжительность жизни в СССР меньше, чем в ведущих странах мира. Увеличилось

число больных с впервые установленным диагнозом новообразований. Установлен значительный рост специфических аллергических заболеваний, связанных с химическим и биотехнологическим загрязнением атмосферного воздуха. Вызывает особые опасения состояние здоровья подрастающего поколения. По данным обследования, абсолютно здоровые школьники составляют не более 20%, а в старших классах — 14%. В несколько раз возросло количество врожденных уродств. Возрастает число случаев спонтанного прекращения беременности. Генофонд страны находится в опасности. Недостаточное внимание к проблеме диоксина способствовало чрезмерному развитию технологий, поставляющих диоксин в природу, закупкам несовершенных технологий за рубежом. Это привело к загрязнению токсичными веществами больших территорий в аграрном секторе и появлению диоксинов в продуктах питания, загрязнению водоемов и выбросам этих ксенобиотиков в воздушное пространство”.

За прошедшее с 1990 года время ситуация вряд ли улучшилась. В конце 1995 года было принято постановление правительства №1102 “Защита окружающей среды и населения от диоксинов и диоксиноподобных токсикантов на 1996/97 годы”. О результатах реализации этой программы говорить преждевременно.

ПОЛУВЫВЕДЕНИЕ И ПОЛУПРЕВРАЩЕНИЕ Д

Выведение неизмененного Д из организма происходит в основном в результате почечной фильтрации. Медленность такого самоочищения связана с тем, что подавляющая часть Д сконцентрирована в жировых тканях организма. Это более лабильная форма удержания, чем, например, свинца в костном скелете с $t_{0,5} \approx 20$ лет, тем не менее $t_{0,5} = (1-3)$ года для ПХДФ, (3-8) лет для ПХДД и ~10 лет для ХБФ. Того же масштаба цифры характеризуют полупревращение Д в окружающей среде: для водных Д — содержащих взвесей и донных отложений $t_{0,5} \approx 2$ года и $t_{0,5} \geq 20$ лет для Д в почвах. Ни в почвах, ни в водной среде не происходит микробиологического окисления Д, так как Д — токсин для всех аэробных организмов, включая и микроорганизмы. Попытка искусственной селекции микроорганизмов, питающихся Д, успехом не увенчалась. Разрушение — дехлорирование Д происходит лишь под действием УФ-составляющей солнечного света. В истинном растворе в органическом растворителе и газовой фазе $t_{0,5}$ измеряется десятками минут. Однако выброшенные в атмосферу Д, как и соединения группы ПАУ, прочно адсорбируются на частицах сажи, гумуссодержащих пылевых частицах. При этом фотостойкость Д возрастает настолько, что Д успевает пропутешествовать с аэрозольными частицами на большие расстояния и осесть на поверхность почв неразрушившимися. Фотоинаktivация Д происходит не при любом отрыве атомов хлора. Токсич-

ность теряется лишь при нарушении целостности характерной для приведенной на рис. 2 структуры 2,3,7,8,-тетрахлордibenзодиоксина, группировки из четырех атомов хлора. В каждом из 28 токсичных Д такая или подобная группировка присутствует. Ее наличие определяет прочную связь Д с так называемым Ah-рецептором — “посадочной площадкой” на белковой молекуле, ответственной за активацию ароматических углеводородов (Aromatic hydrocarbons). Комплекс Д с Ah, взаимодействуя с генетическим аппаратом клетки, вызывает интенсификацию синтеза одного из ферментов цепи окисления, монооксигеназы. Образование комплекса Д с этим ферментом приводит к изменению механизма его действия. Окисление, протекающее в норме без образования свободных радикалов, сменяется механизмом свободнорадикальным со всеми неблагоприятными последствиями для организма.

СКОЛЬКО МОЖНО ТОГО, ЧЕГО НЕЛЬЗЯ ВООБЩЕ

Для Д не существует таких норм, как ПДК, — эти вещества токсичны при любых концентрациях, меняются лишь формы проявления Д-токсикации организма. Пока как основной принят показатель онкотоксичности Д. Расчет ДСД-допустимой суточной дозы ведется так, чтобы за 70 лет жизни в организм поступило не больше $2 \cdot 10^{-2}$ мг Д или 10^{-11} г/кг день. Принято, что при этом условии индивид не пополнил группу риска по раковым заболеваниям¹. В настоящее время в США предлагается за основу принять показатель иммунотоксичности. При этом ДСД будет понижена в сотни раз. Пока же накопление ДСД = 10^{-11} г/кг день $\cdot 70$ кг = $7 \cdot 10^{-10}$ г/день происходит в результате среднего рациона питания. Именно с пищей, а не с водой или воздухом попадают в организм основные количества Д. Содержание Д в пищевых продуктах определяется главным образом их жирностью. Больше всего содержание Д в жирных сортах рыбы и мяса, масле, сырах. Допустимые концентрации Д в почве, воде отчасти ориентированы на приведенную величину ДСД, а отчасти — на степень уже достигнутой загрязненности. Так, в США, Германии, Италии норматив для воды $(1-5) \cdot 10^{-14}$ г/л, в России $2 \cdot 10^{-11}$ г/л. Для сельскохозяйственных почв $\sim 10^{-8}$ г/кг, для почв, не используемых в сельском хозяйстве, — до 10^{-5} г/кг (в США). Для воздуха населенных мест $(2-4) \cdot 10^{-14}$ г/м³, в России в 50–100 раз больше. Не следует так уж сетовать по поводу завышенных в десятки–сотни раз норм в

¹ В №8 “Соросовского Образовательного Журнала” за 1997 год опубликована статья Г.К. Будникова о диоксинах. Там как ДСД приведена цифра 10 нг/кг день = 10^{-8} г/кг день, то есть в 1000 раз большая, чем действительная. При такой норме опасная по раку концентрация Д в организме накопилась бы за 20 дней. Цифра 10 нг/кг фигурирует в нормативных данных как предельная для сельскохозяйственных почв.

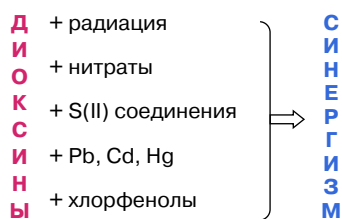


Рис. 3. Комбинации диоксинов и других факторов негативного воздействия на организм, для которых обнаружено явление синергизма – эффекта воздействия, превышающего сумму эффектов воздействия каждого из факторов

России. С одной стороны, нормировать приходится “от достигнутого”, а с другой – не надо забывать, что, как указывалось выше, основное количество Д попадает в организм не с водой и воздухом, а с пищей. Конечно, связь между содержанием Д в этих объектах есть, но, к счастью для россиян, не линейная.

В заключение следует сказать о малоприятных наблюдениях эффекта синергизма – токсическое действие Д и других экотоксинов может оказаться больше суммы их действия. Перечень вероятных синергистов представлен на рис. 3.

Наиболее полная в русскоязычной литературе информация о диоксинах содержится в [4]. Наиболее привлекательным по форме изложения и свежести материалов является издание [5], разосланное по библиотекам всех “зеленых” организаций Рос-

сии. Доктора химических наук С.С. Юфита автор благодарит за большую информационную помощь по проблеме диоксинов и надеется, что материалы статьи станут известны ученикам наших школ, тем, кому предстоит жить и препятствовать дальнейшей токсикации планеты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коломиец А.Ф. Полихлорполициклические ксенобиотики // Успехи химии. 1991. № 3. С. 536–544.
2. Harte J., Holden C., Schneider R., Shirely C. “Toxics A to Z” – a Guide to Every Day Pollution Hazards. Berkley; Los Angeles; Oxford: Univ. Calif. Press, 1991. 680 p.
3. Проблемы загрязнения окружающей среды и токсикологии / Ред. Дж. Уэр. М.: Мир, 1993. 192 с.
4. Федоров Л.А. Диоксины как экологическая опасность: Ретроспективы и перспективы. М.: Наука, 1993. 266 с.
5. Юфит С.С. Диоксины. Два мира, 1996. 37 с.

* * *

Анатолий Павлович Пурмаль, доктор химических наук, главный научный сотрудник Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, профессор МФТИ и Высшего химического колледжа РАН. Область научных интересов: окислительно-восстановительные реакции в растворах, катализ ионами металлов, химия процессов в окружающей среде. Автор более ста научных публикаций, нескольких учебных и научно-популярных изданий.