

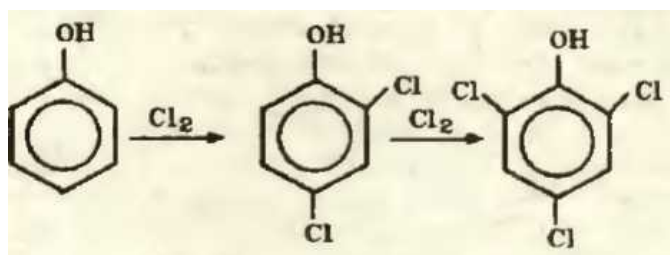
О химии и не только

Диоксины в питьевой воде

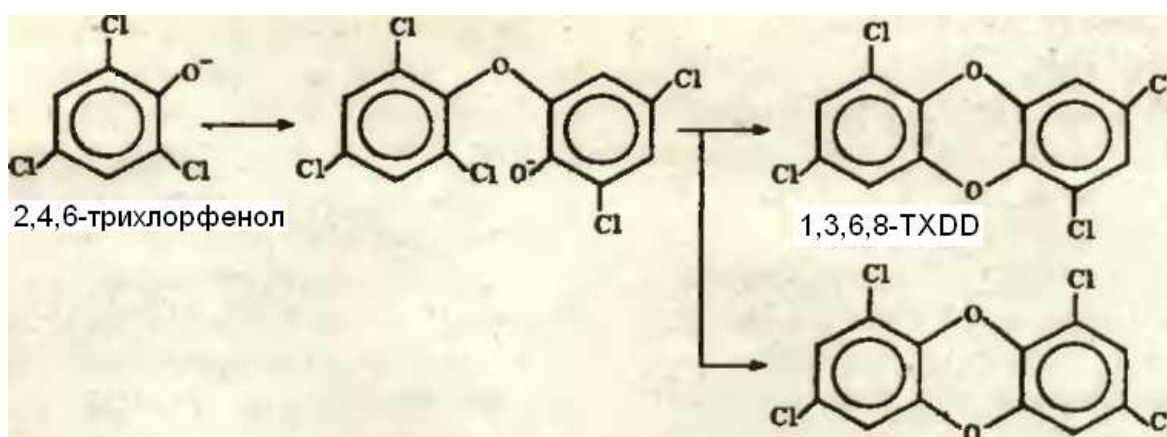
Л. А. Федоров

В ноябре 1990 г. бывшее Третье главное управление бывшего Минздрава бывшего СССР без особых афиш и фанфар провело поиск диоксинов в питьевой воде Москвы. Методически поиск был организован из рук вон плохо и закончился лишь маловразумительной статьей в не очень известной газете. Однако один из полученных результатов все же заслуживает внимания, хотя специалисты из упомянутого главка так и не поняли его значения. В питьевой воде, взятой из водопроводного крана на Белорусском вокзале, были найдены два редких тетрахлоридных диоксиновых изомера — 1,3,6,8- и 1,3,7,9-ТХДД. Это означало, что в питьевую воду столицы России проник пестицид, родившийся в Уфе.

Хлорирование фенола на уфимском ПО «Химпром» производят «с перебором», так что наряду с целевым 2,4-дихлорфенолом получается много 2,4,6-трихлорфенола:



Этот побочный продукт всерьез не отделяют, и он попадает в выпускаемый пестицид. Нашли путь в столицу и продукты самоконденсации 2,4,6-трихлорфенола в диоксины — 1,3,6,8-тетрахлордибензо-*p*-диоксин и 1,3,7,9-Cl₄ изомер, образующийся в результате так называемой перегруппировки Смайлса:



Читатель может сказать, что эти изомеры не столь токсичны, чтобы писать статью об их появлении в питьевой воде. Однако он окажется не прав: мы попытаемся возразить этому нередкому еще суждению.

Питьевая вода в нашей стране невыученных уроков и браконьерских технологий не менее других продуктов загрязнена диоксинами. Существует немало городов, где диоксины — и токсичные, и малотоксичные — сбрасываются промышленными предприятиями непосредственно в водные источники, откуда и начинают свой путь на стол граждан. И это не только уфимский, но и другие «химпромы» (Волгограда, Усолья-Сибирского, Зимы), равно как и хлорные производства Дзержинска, Чапаевска и многих других российских городов.

Мы же начнем с тех городов, где главный путь появления полихлорированных дибензо-*p*-диоксинов (ПХДД) и полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ) — их образование непосредственно в питьевой воде.

ХЛОРИРОВАНИЕ — ПУТЬ К ДИОКСИНАМ

Еще в 1980 г. в одном американском официальном издании по диоксинам указывалось, что серьезным источником новообразования диоксинов в водопроводе может стать обеззараживание питьевой воды молекулярным хлором. Тогда же было показано, как именно под действием хлора преобразуются в хлорфенолы находящиеся в воде гуминовые и фульвокислоты — естественные источники фенольных веществ, а возникающие таким путем хлорфенолы действительно были найдены в водопроводной воде. В дальнейшем стало известно еще много новых фактов подобного рода. В частности, в воде, загрязненной фенолами, после ее обработки хлором обнаружили хлорированные феноксифенолы — предшественники диоксинов. Появилось сообщение и о том, что в сточных водах после их обработки хлором появляется пентахлорфенол.

Все это пока еще не позволяло говорить о превращении хлорфенолов в диоксины в реальных водопроводных системах. Однако в 1988—1989 гг. были опубликованы данные шведских ученых, полученные не только в лаборатории, но и непосредственно на станциях водоподготовки,— они полностью подтвердили высказанные ранее опасения. Как оказалось, хлорирование воды при обычной температуре даже в некаталитических условиях действительно вызывает образование опасно больших количеств ПХДФ и ПХДД. Таким образом, была экспериментально показана реальность конденсации хлорфенолов в диоксины в водопроводе.

При хлорировании воды образуются в основном не ПХДД, а ПХДФ. Всего существует 135 гомологов и изомеров ПХДФ, из которых лишь 10 относят к числу высокотоксичных. Так вот, среди ПХДФ, образующихся при хлорировании, найдены немалые количества именно высокотоксичных ПХДФ. Сам набор образующихся ПХДФ и их

количественные соотношения оказались столь специфичными, что позволяют говорить об определенном «образе» этой смеси, который характерен именно для хлорирования воды и совершенно отличен от того, что наблюдается в сбросах других производств, например, целлюлозно-бумажного.

Вот и получается, что там, где обеззараживание воды хлором — ключевой элемент водоподготовки, возникновение ПХДД и особенно ПХДФ, то есть заражение питьевой воды диоксинами, неизбежно.

ИСТОЧНИКИ ФЕНОЛОВ

Диоксины образуются в результате хлорирования фенолов. В природных водах всегда есть гуминовые и фульвокислоты, лигнины и другие органические вещества естественного происхождения, которые служат одним из источников фенолов. Например, Амударья серьезно загрязнена фенолами, хотя никаких техногенных источников их поблизости нет. Опасность усиливается там, где в природные воды постоянно проникают фенолы, сбрасываемые металлургическими, нефтеперерабатывающими, коксо- и иными химическими заводами. А так как эти предприятия обычно располагаются на берегах главных рек страны, сегодня загрязнены фенолами почти все эти реки — Волга, Амур, Енисей, Обь, Лена, Дон, Кубань, Печора и т. д.

Особенно опасны залповые сбросы фенолов: если после них немедленно не прекратить хлорирование, они дадут дополнительный вклад диоксинов, которому неспособны противостоять ныне действующие очистные сооружения. Так случилось в ноябре 1991 г. в Оренбурге, где из-за залпового сброса фенола Орским нефтеперерабатывающим заводом, расположенным выше по реке, большие количества фенола попали в водозабор Оренбурга, а хлорирование питьевой воды там не приостановили. Правда, анализы воды на диоксины дали тогда отрицательный результат, но, во-первых, в воде искали только ПХДД, а не ПХДФ, а во-вторых, в стране нет таких лабораторий, где могли бы определять токсичные ПХДФ и ПХДД в тех концентрациях, в которых они еще не вызывают острых отравлений. Да что говорить о диоксинах, если даже хлорфенолы, образующиеся при хлорировании, обычно определяются органолептически — по характерному неприятному запаху...

А еще раньше крупнейшую экологическую катастрофу десятилетия вызвал залповый сброс фенолов уфимским ПО «Химпром» (см. «Химию и жизнь», 1991, № 7). Здесь ПХДД были найдены, несмотря на несовершенство аппаратуры, потому что концентрации их были огромны: даже три-четыре недели спустя их содержание в реке

Уфе превышало тогдашнюю санитарную норму (0,26 мг/л) более чем в 147 тысяч раз, а в питьевой воде из водопровода — в 20— 50 тысяч раз!

ОТ ФЕНОЛОВ К ДИОКСИНАМ

Фенолы превращаются в ПХДД и ПХДФ по нескольким механизмам. Это может быть, например, хлорирование примесных фенолов с превращением образующихся хлорфенолов в диоксины (см. формулу 1 на следующей странице).

Уже образовавшиеся ПХДД могут в результате хлорирования превращаться в новые — с большим числом атомов хлора (2).

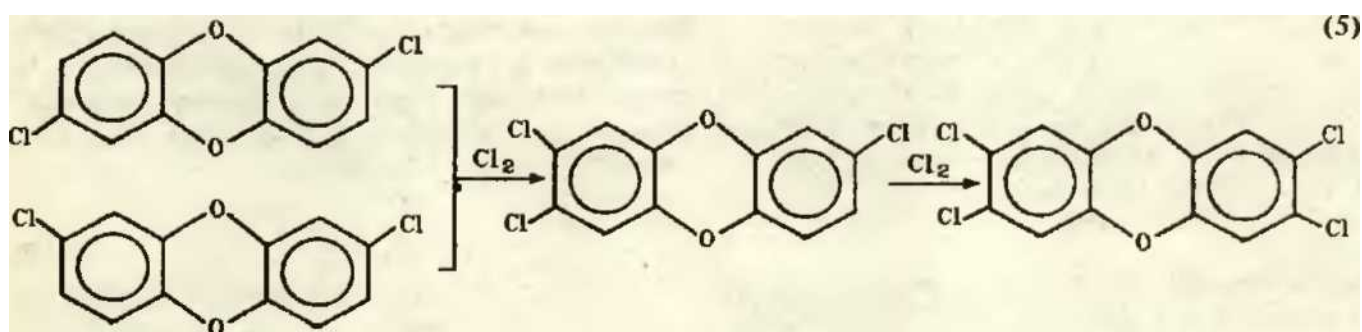
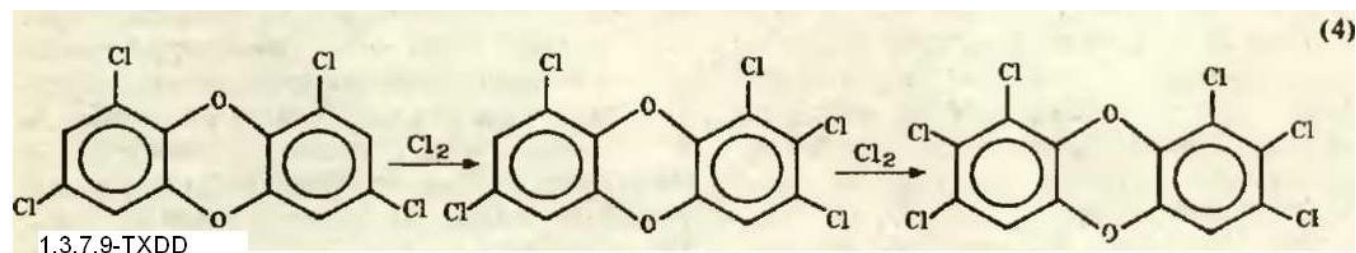
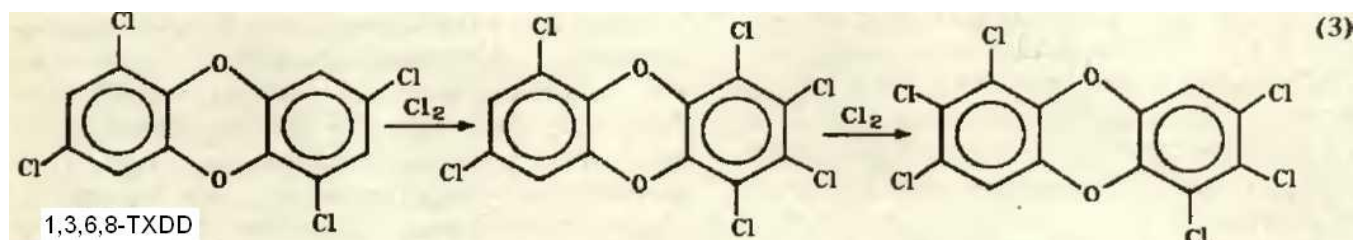
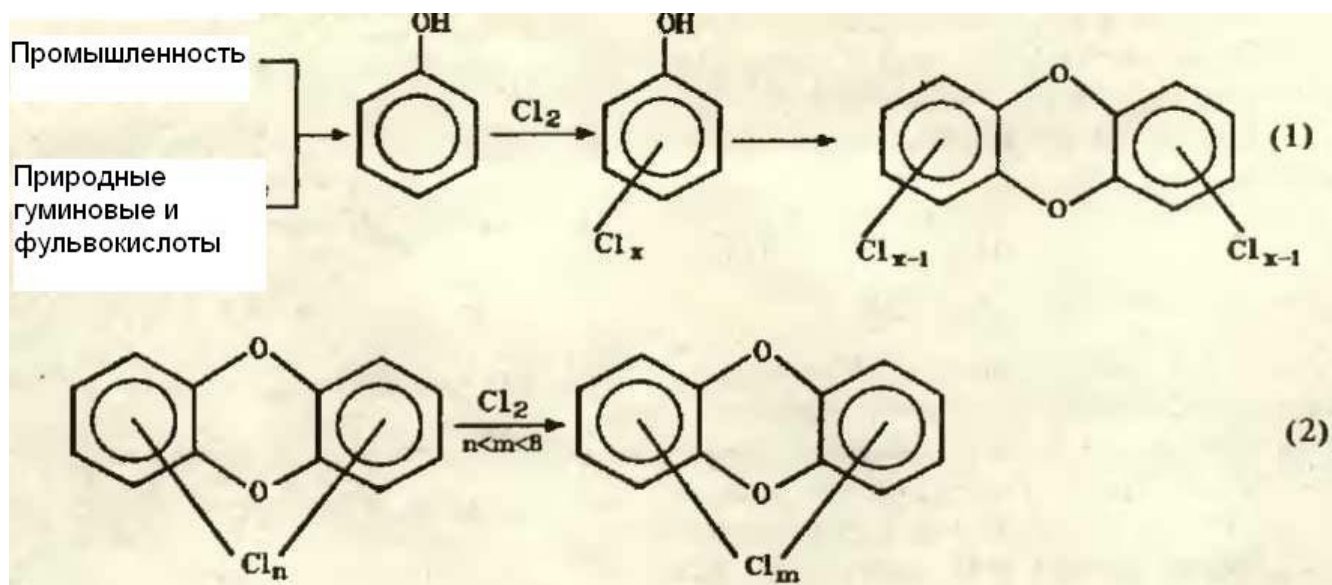
Атомы хлора присоединяются в свободные бета-положения, и образующиеся диоксины приобретают фрагмент 2,3,7,8-Cl₄. В результате неизбежен, например, «привет из Уфы» московскому и иным водопроводам — превращение малотоксичных диоксинов, содержащихся в качестве примеси в гербициде 2,4-Д, в высокотоксичные (3, 4).

Даже совсем уж «безобидные» Cl₂-диоксины, обнаруживаемые в стоках в результате конденсации основного продукта — 2,4-ДХФ, дают при дехлорировании наиболее токсичный «вьетнамский» диоксин 2,3,7,8-ТХДД (5).

Таким образом, низкая токсичность некоторых ПХДД, сбрасываемых уфимским «Химпромом» в воду со своими отходами и распространяемых по всему миру с его продукцией, не дает оснований для самоуспокоения: при хлорировании воды малотоксичные диоксины превращаются в более хлорированные и токсичные, а катализатором служит железо водопроводных труб. Именно эти малотоксичные ПХДД, заодно с образующимися после хлорирования высокотоксичными диоксинами, составляют «джентльменский набор» водопровода любого города, питающегося из водоисточников, куда попадают стоки с полей, обрабатываемых гербицидами.

Вообще же в сбросах уфимского производства гербицида 2,4-Д глорфенолов пока много. А образующиеся при их самоконденсации и взаимоконденсации многочисленные ди-, три- и тетрахлордибензо-п-диоксины и через год, и через два после «фенольной катастрофы» обнаруживались в воде рек, протекающих по территории Уфы, до ее превращения в питьевую воду, то есть до хлорирования.

Анализы 1991 г. выявили и еще один источник высокохлорированных диоксинов. Не только после, но и до хлорирования — в реках Уфа и Белая, в ручье Чернушка — были обнаружены токсичные 1,2,3,4,7,8- и 1,2,3,6,7,8-ГкХДД а также большие количества октахлордибензо-п-диоксина. Правда, в мае 1991 г. норма допустимого содержания диоксинов в воде была повышена Минздравом бывшего СССР в 77 раз — с



0,26 до 20 пг/л; это превратило загрязнение питьевой воды миллионной Уфы высокотоксичными веществами в безобидный эпизод, который нимало не волнует государственные органы, призванные заботиться о здоровье людей и природы...

ДИОКСИНЫ ИЗ ПЕЧИ

С 1977 г. известно, что ПХДД и ПХДФ могут рождаться не только в ходе производства, но и при уничтожении его отходов. Не обошла эта беда и нас. В частности, высокохлорированные диоксины выбрасывает в воздух над Уфой печь сжигания хлор-

органических отходов, действующая на «Химпроме» в нынешнем виде с начала 70-х годов. Такие печи есть во многих городах хлорной химии: Дзержинске, Зиме, Усолье-Сибирском, Сумгаите, Ереване. Все это — печи первого поколения, конструкция которых не предусматривала уничтожения диоксинов. Уфимская же печь, рассчитанная на рабочую температуру отходящих газов 1400 °С, фактически действовала при 800—900 °С — в режиме, благоприятном не для уничтожения, а, скорее, для генерирования новых диоксинов.

Накапливаясь зимой на территории уфимского «Химпрома» и в прилегающем районе, эти диоксины весной попадают в водоемы и вносят солидный вклад в токсический фон вод. Об этом свидетельствуют анализы снега — прекрасной ловушки для диоксинов. Зимой 1987/88 года «вьетнамский» 2,3,7,8-ТХДД был найден в снегу в километре от «Химпрома». Этот и другие ПХДД и ПХДФ нашли в снегу с подветренной стороны от печи и зимой 1990/91 года.

Таким образом, несмотря на игры с нормами, диоксины в питьевой воде остаются постоянной угрозой экологическому благополучию Уфы. Весной 1992 г. их вновь обнаружили в воде, отобранной из всех водозаборов. Измерения, проведенные Институтом биорганической химии РАН 30 апреля 1992 г., когда сошла основная часть диоксинов, смываемых талыми водами с территории «Химпрома», показали, что вода из некоторых уличных водоразборных колонок содержала до 83,45 пг/л 2,3,7,8-ТХДД. Нашлись в ней и другие ПХДД, в том числе — впервые — ПХДФ, и в значительных количествах. Особенно тревожно то, что и после повышения предельной допустимой нормы концентрация диоксинов во всех пробах значительно превышала даже ее.

ДИОКСИНОВО ГЯЗНЫЕ ГОРОДА

Итог нашего ретроспективного взгляда неутешителен. Диоксины постоянно присутствуют в питьевой воде и окружающей среде Уфы. Обнаружены они и на «дикой» городской свалке (не обустроенной, не изолированной от грунтовых вод и исторически связанной с прошлыми трудовыми подвигами «Химпрома» — например выпуском гербицида 2,4,5-Т, чей заокеанский собрат прославился в химической войне во Вьетнаме). Значит, только в питьевой воде Уфы может быть не менее четырех источников диоксинов: старые «запасы», действующие производства, продукты сжигания их отходов и хлорирование воды.

То же относится и к прочим городам хлорной химии: Дзержинску, Зиме, Усолье-Сибирскому, Рубежному, Стерлитамаку, Еревану, Сумгаиту, Кемерову, Перми, Славго-

роду, Павлодару и многим другим. На один источник меньше в городах, где отходы не сжигают,— Волгограде и Чапаевске (где гексахлоран-пентахлорфенольное производство загубило большой участок Волги — см. «Химию и жизнь», 1992, № 2).

Опасное следствие диоксинового загрязнения промплощадок — проникновение диоксинов в водоносные горизонты. Такой перенос их веществами-курьерами — углеводородами, растворителями, фенолами и т. д.— доказан экспериментально. У нас это явление зафиксировано весной 1991 г. в Уфе, где диоксины обнаружались в водоносном слое на глубине 7,3 м. В Чапаевске осенью 1990 г. токсичный 2,3,7,8-ТХДД был найден в артезианской питьевой воде — значит, загрязнения с завода химических удобрений уже достигли водоносного горизонта, питающего артезианские скважины региона. Найдены фенолы и в артезианской воде Рубежного — это результат деятельности «Красителя». Анализ на диоксины там пока не проводили, но нельзя забывать, что диоксиногенные технологии уфимского «Химпрома» отработывались именно в Рубежном. Следовало бы поискать диоксины и в подземных водоносных горизонтах Зимы, Дзержинска, Волгограда.

В заключение подчеркнем, что в названных и многих неназванных городах при очистке питьевой воды не применяют весьма эффективный, но дефицитный и дорогой реагент — активированный уголь. А через обычные песчаные фильтры беспрепятственно проходят органические компоненты, в том числе и токсичная диоксинсодержащая их часть. Такое положение недопустимо и требует принятия самых срочных мер.

(Химия и жизнь)