

Академия наук СССР
Ордена Ленина Сибирское отделение
Институт биорганической химии
Государственная публичная научно-техническая библиотека

В. И. Высочин

ДИОКСИН И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.

Аналитический обзор

Новосибирск
1989

Высочин В.И.

Диоксин и родственные соединения: Аналит. обзор/ АН СССР. Сиб. отд-ние. Ин-т биоорг. химии. Гос. публ. науч.-техн. б-ка. - Новосибирск: Изд. ГПНТБ СО АН СССР, 1989.-153 с.

Обзор посвящен физическим и химическим свойствам диоксина и родственных соединений. Рассмотрены источники их поступления в окружающую среду, методы анализа, воздействия на живые организмы, долгосрочные последствия заражения диоксином.

В обзоре использованы материалы 5,6 и 7 Международных симпозиумов по хлорированным диоксидам, а также отдельные публикации в зарубежной печати - всего 179 назв. книг и статей преимущественно 1985-1987 гг.

В тексте даны 20 таблиц.

Ответственный редактор: д-р хим. наук
В. В. Власов

Обзор подготовлен к печати: к.п.н.
А. Н. Лебедевой, О. Л. Лаврик

© Государственная публичная научно-техническая библиотека Сибирского отделения Академии наук СССР (ГПНТБ СО АН СССР), 1989

ВВЕДЕНИЕ

Аварии на заводах, производящих гербициды или полупродукты для них, последствия химической войны США против народа Вьетнама, рост степени и опасности загрязнения окружающей среды — все эти события и явления так или иначе связаны с диоксином. Диоксин описывается как один из наиболее токсичных химикатов, усилиями прессы вокруг него создан ореол "сверхяда", "страшного яда", "смертельного яда" /2;3; 4;112/. Диоксину посвящены слушания в Конгрессе США /5;6/, в Сенате Австралии /7/, книги /8; 9; 10/, симпозиумы и конференции. Диоксин стал объектом такого интенсивного исследования, которому не подвергалось ни одно химическое соединение. Были развиты методы анализа, которые без диоксина развивались бы гораздо медленнее. И тем не менее, с диоксином связана масса неясных вопросов, и прежде всего — название.

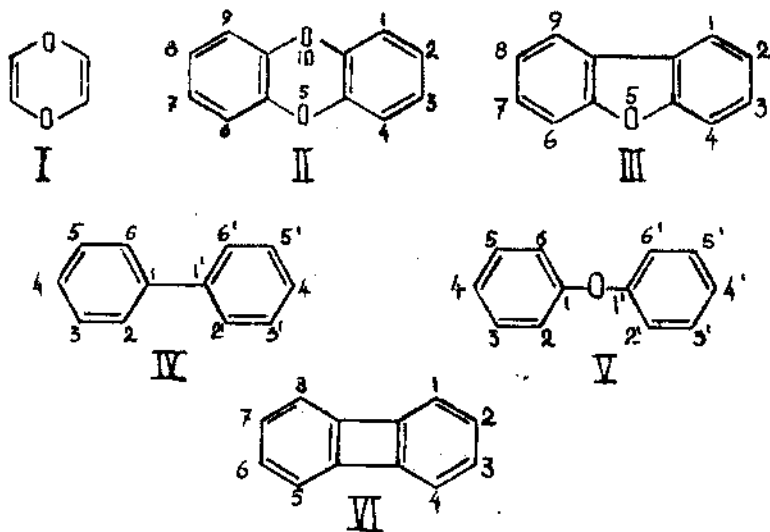
Часто под термином "диоксин" подразумевают 2, 3,7,8 — тетрахлор — дибензо-*p*-диоксин. Однако нередко все полихлорированные полициклические углеводороды называют диоксинами /127/. Более строго название диоксин относится к 1,4-диоксадиену(1) /112/, впервые полученному в 1939 г. из 2,3,5,6-тетрахлордиоксана при действии на него магниевой стружки /11/. Это неустойчивое соединение, легко образующее полимер. Сведений о свойствах его хлорированных производных не обнаружено. Нас интересуют в первую очередь полихлорированные дибензопроизводные соединения(1).

По мнению некоторых химических компаний, большая часть диоксинов не представляет опасности для человека, и пока нет данных о влиянии этих соединений на

здоровье людей. Поэтому компании выступают против законопроекта, согласно которому все отходы, содержащие диоксины, относятся к категории особо опасных и запрещенных к захоронению. Они требуют ограничения действия этого законопроекта, предлагая применять его только к 2,3,7,8-тетрахлордibenзодиоксину/ 12 /.

Из структурной формулы (11) (показан принятый порядок нумерации положений) видно, что, начиная с монохлорпроизводных и кончая соединениями с семью атомами хлора, возможны изомеры, отличающиеся положениями в кольцах. Таким образом, всего возможно 75 соединений (11)/ 12,13,14/.

Близкие к диоксинам химические и токсические свойства проявляют хлорированные dibензофураны (111). В этом случае из-за асимметрии молекулы число возможных соединений достигает 135/15,с.13; 17,с.36; 16/. К соединениям (11) и (111) близко примыкают полихлорированные бифенилы (1У), дифениловые эфиры (V), бифенилены (У1). Последние, судя по просмотренной литературе, совсем мало изучены.



Для удобства в обзоре приняты следующие сокращения:

АО-"Agent Orange" - "оранжевая смесь", состав, свойства и применение рассмотрены ниже.

Б, множественное число ББ - полихлорированные бифенилы. Число и положение атомов хлора указывается цифрами.

ГХ - газовая хроматография.

ГХВР - газовая хроматография высокого разрешения.

Д, ДД - полихлорированные диоксины.

ДЭ - долговременный эффект.

Е, ЕЕ - полихлорированные дифениловые эфиры.

ЖХ - жидкостная хроматография.

ЖХВР - жидкостная хроматография высокого разрешения.

МС - масс-спектрометрия.

МСВР(НР) - масс-спектрометрия высокого(низкого) разрешения.

ПСМ(О) - печи для сжигания мусора(промышленных отходов).

Ф, ФФ - полихлорированные дибензофураны.

ФУК - феноксиуксусная кислота.

В связи с тем, что в различных источниках используются различные способы выражения концентраций веществ, ниже приведены соотношения между ними:

$\text{ppm} = 10^{-3} \text{ г/г} = 1 \text{ мг/г (миллиграмм/грамм)}$

ppm - часть на миллион частей = 10^{-6} г/г = 1 мкг/г
(микрограмм/грамм)

ppb - часть на миллиард (биллион) частей = 10^{-9} г/г
(нанограмм/грамм)

ppt - часть на триллион частей = 10^{-12} г/г = 1 пг/г
(пикограмм/грамм)

ppq - часть на квадрильон частей = 10^{-15} г/г = 1 фг/г
(фемтограмм/грамм).

В данном обзоре использовано свыше 170 названий книг и статей, главным образом, иностранных публикаций 1985-1987 гг., среди которых основное место занимают материалы 5, 6 и 7 Международных симпозиумов по диоксидам, состоявшихся соответственно в 1985 (Байрейт, ФРГ), 1986 (Фукуока, Япония), 1987 (Лас-Вегас, США) годах и содержащих в своих выпусках/15, 17, 24/ в общей сложности более 500 статей и рефератов. Просмотренные материалы отнюдь не исчерпывают всю литературу по диоксидам за эти годы, поэтому обзор носит скорее ознакомительный характер. Для более глубоких и детальных выводов, анализа тенденции развития исследований в этой области, политических и экологических последствий требуется охватить больший период и, соответственно, больший массив литературы.

Часть просмотренных источников была получена путем машинного поиска в базах данных НИИ по ключевым словам: 1) диоксин; 2) полихлордибензодиоксины; 3) ТХДД, его анализ, токсикология, биоаккумуляция и дегазация; 4) полихлордибензофураны; 5) полихлорированные бифенилы; 6) 2,4,5-трихлорфеноксиуксусная кислота; 7) 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота; 8) полихлорфенолы; 9) пентахлорфенол; 10) трихлорфенол; 11) хлоракне; 12) оранжевая рецептура.

Целью данного обзора было привлечь внимание

научных сотрудников и общественности к проблемам ди-
оксида. Как автор решил эту задачу - судить читателям.

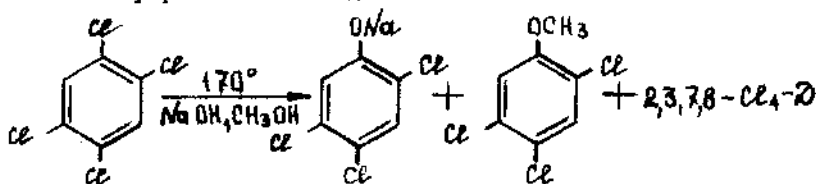
ГЛАВА 1. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ, ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДД И ФФ.

Вопросам синтеза, физических и химических свойств ДД, ФФ и ББ в рассмотренной литературе уделяется относительно небольшое внимание. Основные направления таких работ – синтез некоторых изомеров и гомологов; получение метчиков (стандартов) для хроматографии и МС; синтез ДД с иными заместителями, чем хлор; синтез метаболитов и возможных метаболитов.

В литературном обзоре диссертации/19/ приведены методы синтеза C_{14} -Д и его производных, химические свойства и физические методы установления структуры этих соединений.

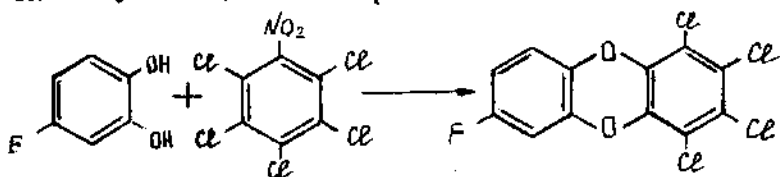
Проблемы синтеза и выделения ДД и родственных соединений обсуждались на 3 Международном симпозиуме по хлорированным диоксинам в Австрии/20/. В упомянутой ранее работе/2/ рассмотрены химические свойства, способы получения и возможные пути образования ДД, ФФ и ББ.

Обычно ДД получают при конденсации двух одинаковых или различных фрагментов (полихлорированных бензолов, фенолов и т.п.)

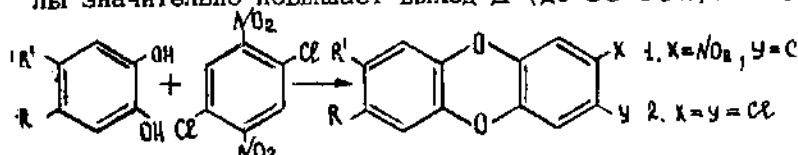


Конденсацией 4-фторкateхина с пентахлорнитробензолом с последующим восстановлением нитрогруппы и заменой аминогруппы на хлор по реакции Зандмейера

синтезирован 1,2,3,4-С1₄-7-фтор-Д /21/.

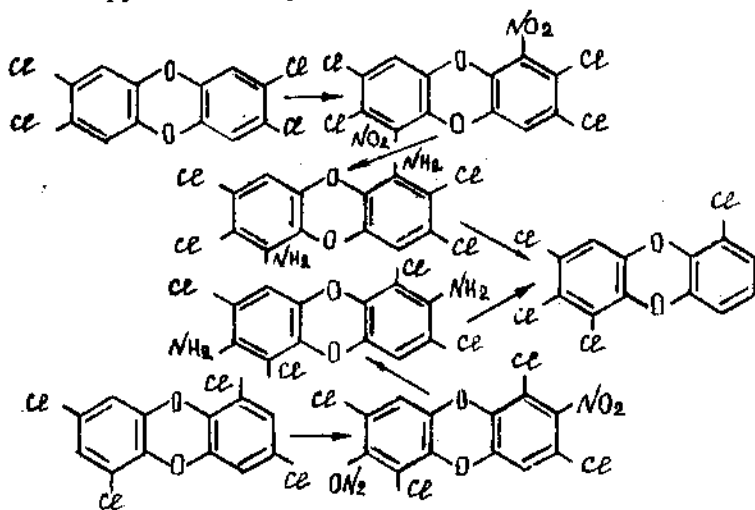


Замена нитрополихлорбензолов на динитрополихлорбензолы значительно повышает выход Д (до 85-95%) /22/.



R, R', выход 1 и 2 в %: H, H, 10, 85; Cl, H, 82, 9; Cl, Cl, 94, 5. После перекристаллизации чистота ДД выше 95%. Авторы показали, что в условиях реакции Зандмейера происходит перегруппировка 1-амино - 3,7,8-С1₃-Д в 1,4,7,8-С1₄-Д.

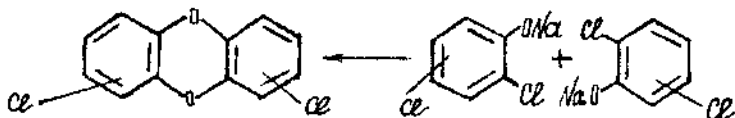
Представляют интерес два способа синтеза ДД путём нитрования ДД с меньшим числом атомов хлора с последующим восстановлением нитрогруппы и заменой аминогруппы на хлор /24, с. 1961-1964; 93/.



В работе /24, с. 2003-2006/ обсуждаются основные пути синтеза ДД:

1) прямое хлорирование незамещённых или с меньшим числом атомов хлора ДД. При этом всегда образуются сложные смеси, которые требуют тщательной очистки.

2) пиролитическая димеризация натриевых или калиевых солей хлорированных фенолов.



3) конденсация хлоркатехинов (калиевых солей) с полихлорированными бензолами или нитробензолами. Таким способом получены 22 изомера C_{14} - Д /24, с. 1601-1604/.

Таблица 1 .

Синтез изомеров C_{14} - ДД

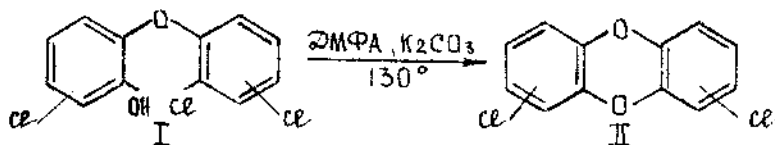
Изомеры	Хлоркатехины	Хлорнитробензолы	Выход, %
1,2,3,4	Катехин	C_6Cl_6	55
2,3,7,8	4,5 - $Cl_{1,2}$	1,2,4,5 - $Cl_{1,2}$	8
1,2,3,6; 1,2,3,9	3,4,5 - Cl_3	2,3 - $Cl_{1,2}$	5
1,2,4,7; 1,2,4,8	4 - Cl_1	2,3,5,6 - $Cl_{1,2}$	25
1,2,3,7; 1,2,3,8	4 - Cl_1	2,3,4,5 - $Cl_{1,2}$	20
1,2,4,6; 1,2,4,9	3 - Cl_1	2,3,5,6 - $Cl_{1,2}$	42
1,3,6,8; 1,3,7,9	3,5 - $Cl_{1,2}$	2,4,5 - Cl_3	37
1,4,7,8; 1,2,7,8	4,5 - $Cl_{1,2}$	2,3,6 - Cl_3	41
1,4,6,9; 1,2,6,9	3,6 - $Cl_{1,2}$	2,3,6 - Cl_3	5
1,2,6,8; 1,2,7,9	3,5 - $Cl_{1,2}$	2,3,4 - Cl_3	33
1,3,6,9; 1,2,6,8			
1,2,7,9	3,5 - $Cl_{1,2}$	2,3,6 - Cl_3	12
1,2,8,9; 1,2,6,7	3,4 - $Cl_{1,2}$	2,3,4 - Cl_3	20

Реакция нитрокатехинов с хлорнитробензолами даёт нитро - ДД/ 24, с.1961-1964/.

4) Гамма-облучение C_{18} -Д. Приводит к образованию ДД с меньшим числом атомов хлора.

5) термическая циклизация хлорированных 2-феноксифенолов.

6) радиационная конденсация C_6Cl_5OH с образованием C_{18} -Д. По способу 5 авторы работы/24, с. 1961-1964/ получили некоторые ДД. Основным преимуществом этого метода является почти количественный выход и простота проведения, что снижает воздействие токсических ДД.



Очевидно, что из-за перегруппировки Смайлса соединений I возможно образование 4 изомеров соединения II. Однако, если расположение заместителей в I симметричное, то число изомеров сократится до двух и даже до одного. В табл. 2 представлены полученные ДД, а в табл. 3 - полученные ФФ.

Синтез, очистка и анализ 22 из 28 возможных изомеров C_{18} -ФФ описаны в работе/24, с. 1931-1934/.

ДД, ФФ, ББ были синтезированы двумя путями/17, с. 45/: либо приводящим к чистым изомерам и гомологам, пригодным как стандарты для количественного анализа, либо реакциями хлорирования, приводящими к смесям, пригодным для качественного анализа. Иногда компоненты таких смесей могут быть выделены в чистом виде с помощью ЖХ. В первом случае использовались дикалийные соли замещенных катехинов и хлорированные бензолы и нитробензолы. Соединения были охарактеризованы с помощью ГХ-МС, ПМР, УФ, ИК - спектров.

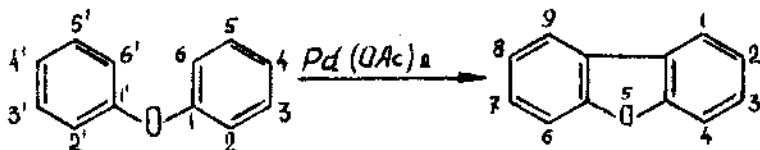
Из 2,6- C_{12} -анилина и 2,5- C_{12} -фенола был синтезирован 1,4,9- C_{18} -Ф (чистота более 98%)/17, с. 69/, который был превращен в 1,4,9- C_{18} -/ 3H_3 -Ф.

Таблица 2

ДД из ЕЕ

Исходное соединение	Полученные ДД
$2,4,4',6,6'-C_{15}-E$	1,3,6,8- C_{14} -Д; 1,3,7,9- C_{14} -Д
$2,3',4,4',6,6'-C_{16}-E$	1,2,4,6,8- C_{15} -Д и 1,2,4,7,9- C_{15} -Д
$2,4,4',5,6,6'-C_{16}-E$	1,2,3,6,8- C_{15} -Д и 1,2,3,7,9- C_{15} -Д
$2,3,3',4,5,6'-C_{16}-E$	1,2,4,7,8- C_{15} -Д и 1,2,3,7,8- C_{15} -Д
$2,3',4,4',5,6,6'-C_{17}-E$	1,2,3,6,8,9- C_{16} -Д и 1,2,3,6,7,9- C_{16} -Д 1,2,3,6,7,8- C_{16} -Д и 1,2,3,7,8,9- C_{16} -Д
$2,3',4,4',5,5',6'-C_{17}-E$	1,2,3,4,7,8- C_{16}^{2} -Д
$2,3',4,4',5,5',6,6'-C_{18}-E$	1,2,3,4,6,7,8- C_{17} -Д

Таблица 3



<u>Исходное соединение</u>	<u>Полученный фуран Ф</u>
2,2',4,4'-C ₁₄ -E	2,4,6,8-C ₁₄ -Ф
3,3',4,4'-C ₁₄ -E	2,3,7,8-C ₁₄ -Ф
2,2',4,4',5-C ₁₅ -E	1,2,4,6,8-C ₁₅ -Ф
2,3',4,4',5-C ₁₅ -E	1,2,4,7,8-C ₁₅ -Ф
2,2',3,4,4'-C ₁₅ -E	2,3,4,6,8-C ₁₅ -Ф
3,3',4,4',5-C ₁₅ -E	1,2,3,7,8-C ₁₅ -Ф
2,3,3',4,4'-C ₁₅ -E	2,3,4,7,8-C ₁₅ -Ф
2,2',3,4,4',5-C ₁₆ -E	1,2,3,4,6,8-C ₁₆ -Ф
2,2',3,4,4',5-C ₁₆ -E	1,2,4,6,7,8-C ₁₆ -Ф
2,2',3',4,4',5'-C ₁₆ -E	1,2,4,6,8,9-C ₁₆ -Ф
2',3,3',4,4',5-C ₁₆ -E	1,2,3,6,7,8-C ₁₆ -Ф
2,2',3,3',4,4'-C ₁₆ -E	2,3,4,6,7,8-C ₁₆ -Ф
2,2',3,3',4,4',5-C ₁₇ -E	1,2,3,4,6,7,8-C ₁₇ -Ф
2,2',3,4,4',5,5'-C ₁₇ -E	1,2,3,4,6,8,9-C ₁₇ -Ф

Меченый тритием 2,3,7,8-C₁₄-Ф³ получен хлорированием /³H₂ /-добензофурана в хлороформе с последующим препаративным разделением на ЖХВР.

Пиролитические процессы обычно приводят к сложной смеси продуктов, тем не менее их используют для получения стандартов ДД, пригодных для качественного анализа. Кроме того эти процессы лежат в основе образования ДД и других соединений при горении. Так, образование ДД начинается при 180-400° при щелочных условиях или в присутствии порошка меди как промотора /51/.

Пиролиз только двух хлорфенолов при 400-500° приводит к образованию всех 210 ДД и ФФ /24, с.1369 - 1372/. Однако основным продуктом в этих смесях в

большом диапазоне температур является 2,3,7,8-С₁₄-Д /24, с. 2129-2132/. 22 С₁₄-ДД, 14 С₁₅-ДД и 10 С₁₆-ДД были получены микропиролизом индивидуальных или смешанных калийных солей хлорфенолов. Как минорные компоненты образуются другие ДД, при этом не происходит термической изомеризации/24, с. 2035-2040/.

Очевидно, что В_х - аналоги ДД и ФФ, могут быть получены теми же методами. Так, из гексабромбензола и катехина был получен 1,2,3,4-В_х₄-Д, из пентабромфенола - В_х₅-Д/17, с. 68; 24, с. 2111-2113/. Всего известно свыше 5000 ДД и ФФ, различающихся количеством и положением атомов хлора и брома, свыше 400 из них являются тетра-, пента- и гексагалогенированными соединениями, имеющими заместители в латеральных, 2, 3, 7, 8-положениях. При использовании новой процедуры бромирования синтезировано большое число В_х-ДД из С₁-ДД (гамма-облучение в дибромэтано/17, с. 107/. В_х-ДД и ФФ и В_х/С₁-ДД и ФФ были синтезированы электрофильным бромированием дибензодиоксина или дибензофурана с последующим хлорированием или наоборот /15, с. 39; 17, с. 51/.

Пиролиз замедлителей пламени, а это обычно бромированные фенолы, бифенилы, дифениловые эфиры, также даёт значительное количество В_х-ДД и ФФ/15, с. 79; 17, с. 108, 126/. Некоторые В_х/С₁-ДД были получены конденсацией Ульмана галофенолятов/15, с. 42/.

Для изучения превращений ДД и ФФ в организмах был синтезирован ряд соединений, являющихся их метаболитами. Так, из 2,5-С₁₂-4-нитроанизола и 4,5-С₁₂-катехина получен 2-Метокси-3,7,8-С₁₃-Д, а из него деметилированием трехбромистым бором - 2-окси-3,7,8-С₁₃-Д/24, с. 2081-2083; 78/. Получены ФФ, содержащие кроме хлора, окси и другие группы/17, с. 44/. Синтез метилсульфоновых метаболитов ББ описан в работе /15, с. 107/.

Наряду с реакциями образования ДД, ФФ и ББ

большой интерес представляют реакции нуклеофильного замещения атомов хлора и радикальные реакции. Атомы хлора могут быть замещены на окси-группы действием раствора едкого кали в метиловом эфире полиэтиленгликоля/25/, поташа и перекиси натрия в полиэтиленгликоле-6000/26/, горячего спиртового раствора едкого кали/15,с. 20/. Последний случай надо учитывать при омылении биологических объектов. Чем более хлорирован ДД, тем в большей степени происходит его деградация в этих условиях. Так, 1,2,3,4,7,8-С1₆-Ф разлагается на 50% через 1 ч. кипячения. При этом могут образовываться новые ДД и ФФ (артефакты), а в ряде случаев происходит увеличение их концентрации. Отмечается, что ДД и ББ реагируют с водным раствором гипофосфита натрия в присутствии палладия/27/ или с водным раствором гидразина.

В /24,с. 1935-1940/ изучен фотолиз 1,2,3,7-С1₄- и 1,3,6,8-С1₄-ДД в системе вода-ацетонитрил при 313 нм, а в /28/ - фотолиз 2,3,7,8-С1₄- в воде, в смеси вода-ацетонитрил и в гексане при 313 нм и солнечным светом. Определены квантовые выходы: квантовый выход фотолиза 2,3,7,8-С1₄-Д в гексане в 20 раз больше, чем в воде.

Интересен факт образования катион-радикалов некоторых ДД и их полимеризация на поверхности медьсодержащего глинистого материала смектита /29/.

ДД и ФФ - обычно твердые вещества (см.табл.4) /18/, лишь некоторые смеси ББ имеют низкую температуру плавления - $28 \div 184^{\circ}$. Все они хорошо растворяются в органических растворителях: дихлорбензоле, хлорбензоле, хлороформе, ацетоне и пр., но плохо растворяются в воде. Растворимость 2,3,7,8-С1₄-Д в воде оценивается в $8,25 \pm 3,47$ нг/л /24,с. 1397-1400/, а С1₄-ДД - С1₈-ДД - $10^{-7} - 10^{-10}$ г/л /24,с. 1379-1386/. Присутствие гуминовых веществ увеличивает растворимость. В работе /24,с. 1467-1472/ обсуждается связь коэффициента распределения ДД и ФФ в системе

октанол — вода со структурными параметрами.

Давление паров является важной характеристикой ДД и ФФ. В работах /24, с. 1325-1332, 2073-2076/ получена линейная корреляция между давлением паров, энтальпией и энтропией сублимации и числом атомов хлора в ДД, ФФ и родственных соединениях. Упругость паров ФФ, как и ДД, сильно падает с ростом числа атомов хлора в молекуле. Упругость паров нехлорированного дибензофурана и C_{18} -Ф выше, чем у соответствующих ДД в 5 раз. У остальных они сближаются.

2,3,7,8- C_{14} -Д — твердое вещество, бесцветные кристаллы. Впервые синтезирован в 1957 г. каталитическим хлорированием незамещенного дибензо-*p*-диоксина. Примесь к гербициду 2,4,5- C_{13} -ФУК(2,4,5-Т) /17 с. 69; 37/.

Синтез и характеристики антропоизомеров 2,2',3,4,6- C_{15} -, 2,2',3,4,4',6- C_{16} - и 2,2',3,3',4,4',6,6'- C_{18} -ББ описаны в работе /24, с. 2061-2064/.

Температуры плавления и температуры кипения некоторых
ДД и ФФ / 18; 24, с. 1325 - 1332/

Наименование	Диоксин	2,7-Cl ₂ -Д	2,3,7,8-Cl ₄ -Д	Cl ₈ -Д	1,3,7-Cl ₃ -Д
	Фуран	3,6-Cl ₂ -Ф	- -	Cl ₈ -Ф	2,4,8-Cl ₃ -Ф
Т.пл. С°	122	209	305	331	148
	86	188	- -	259	154
Т.кип. С°	266	374	44	510 ^х	398 ^х
	287	357	- -	537 ^х	375

х - предсказанная на основании расчётов

ГЛАВА 2. ИСТОЧНИКИ ПОСТУПЛЕНИЯ ДД, ФФ И ББ В ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ.

На севере Канады была найдена замёрзшая более 100 лет назад семья эскимосов. Анализ печени, легких, пиши в её чуме, а также дерева и углей в очаге показали отсутствие ДД и ФФ в определенных количествах /17,с. 13/.

Первый представитель ДД-С₁₈-Д был синтезирован в 1972 г. при пиролизе пентахлорфенола и встречено получен хлорированием дибензодиоксина в хлороформе в присутствии иода и хлорного железа в 1957 г./30/. В 1940-50 гг. началось производство гербицидов на основе ФУК, и к этому же времени относятся слои донных отложений в озёрах, в которых впервые обнаруживаются ДД и ФФ /17,с. 13; 24,с. 1417-1420/. Подобные факты показывают, что не лесные и степные пожары, не извержения вулканов и прочие явления, а деятельность человека приводит к загрязнению природы ДД, ФФ и т.д. Отсюда возникает интерес к источникам этих загрязнений.

В 1983 г. Агентство по защите окружающей среды (ЭПА, США) приступило к интенсивному выполнению программы по исследованию загрязнения национальной природы ДД и ФФ. Вся программа была разбита на 7 уровней по возможной степени и источникам загрязнения:

- 1) предприятия, ранее производившие 2,4,5-С₁₃-фенол, и загрязненные места, связанные с этим производством;
- 2) производство 2,4,5-С₁₃-ФУК и места, связанные с отходами производства;
- 3) места превращения технического продукта в коммерческий;
- 4) места сжигания;
- 5) места прежнего использования гербицидов на основе ФУК;
- 6) места возможного образования 2,3,7,8-С₁₄-Д;
- 7) места с фоновыми уровнями.

При анализе проб из всех этих мест главное внимание обращено на 2,3,7,8-С1₄-Д, наиболее токсичный компонент загрязнений. Эти исследования финансируются многомиллионными суммами /24,с. 1401-1404/.

В 1984-1985 гг. в США продолжались исследования по вышеупомянутой программе, охватившие 21 завод и связанные с ними стоки и загрязнения. Кроме того, в программу включены 13 источников загрязнения воздуха; 64 установки по созданию торговых марок пестицидов; 18 заводов, где 2,3,7,8-С1₄-Д может образоваться при определенных условиях; 26 мест по применению пестицидов; 410 водных фоновых мест, где были собраны образцы тканей рыб; 364 городских и сельских фоновых места, где были собраны образцы почв. Исследования продолжаются /17,с. 206/, но полученные результаты уже позволяют сделать вывод, что основными загрязнителями природы ДД и ФФ являются химические производства, в том числе фирмы и предприятия, производящие гербициды, а также хозяйства, применяющие их. Во многом сходная программа была разработана в ФРГ /24,с. 2001-2002/.

Большие усилия сосредоточены на идентификации, оценке и очистке 2,3,7,8-С1₄-Д /17,с. 207/. Не следует думать, что ДД, ФФ и др. образуются только при производстве гербицидов. При испытании технического хлоранила и полупродуктов его синтеза на содержание ДД обнаружено наличие в 2,4,6-С1₃-феноле 1,3,6,8- и 1,3,7,9-С1₄-ДД; 2,3,7,8-С1₄-Д в образцах не был найден/31/. К образованию ДД приводят процессы производства некоторых красителей, клеев/32/, процессы, включающие хлорароматику, неорганическую химию хлора, использование хлорсодержащих катализаторов и растворителей /24,с. 2001-2002/.

Во всех просмотренных материалах отмечается, что гербициды содержат в качестве примеси ДД и ФФ, особенно важно наличие в них 2,3,7,8-С1₄-Д /15,с.82,

83; 38-42/. Из 1400 действующих веществ разных препаратов, рекомендованных для применения в сельском хозяйстве, около 150 подозреваются как вероятные канцерогены. Самое пристальное внимание общественности привлекают гербициды на основе 2,4-С₁₂- и 2,4,5-С₁₃-ФУК. Основные данные по этим гербицидам представлены в материалах /38-42/. Общественность встревожена наличием ДД в гербицидах, явной неполнотой информации о ДД со стороны компаний /33/. Вопросы о содержании ДД/ФФ в гербицидах неоднократно обсуждались на Международных симпозиумах по ДД /20,34/. Компания Dow Chemical выделила почти 3 млн. долл. на новые исследования влияния ДД на природу и здоровье людей, из них 750 тыс. долл. на усовершенствование методов анализа /36/.

Образование ДД, ФФ, ББ и др. при производстве гербицидов и выступления общественности по этому поводу привели к тому, что в ряде стран гербициды на основе хлорированных фенолов запрещены к применению, в частности, 2,4,5-С₁₃-ФУК, а там, где нет запрета, каждая партия гербицидов проверяется на наличие С₁₄-ДД /33/. Так, 27 января 1981 г. Министерство сельского хозяйства Канады сообщило о прекращении производства 2,4-С₁₂-ФУК /43,44/. Производство и продажа 2,4,5-С₁₃-ФУК в Италии запрещены с 1970, в Нидерландах в 1978г., подобное запрещение ожидается в ФРГ, в Дании его производство сокращено. В США разрешение на применение гербицидов на основе 2,4-С₁₂- и 2,4,5-С₁₃-ФУК было дано в марте 1948 г. /37,189/, а в 70-х годах применение 2,4,5-С₁₃-ФУК запрещено в лесном и сельском хозяйстве США /46,47/. В Швеции использование гербицидов на основе ФУК началось с конца 40-х годов по специальным лицензиям. Оно быстро росло, но за последние 10 лет медленно снижается /15, с. 82,85/. В Англии производство 2,4,5-С₁₃-ФУК продолжается при стандартном содержании ДД 0,01 мг/кг /45/, там выпущена книга с требованием запретить про-

изводство этого гербицида из-за отсутствия в нём 2,3,7,8-С1₄-Д /48/. По данным из Японии, почвы в ней сильно загрязнены гербицидами, ДД и ФФ /17,с.76/.

Резко обострилось отрицательное отношение общественности к гербицидам после того, как стали известны факты использования их в войне США против народа Вьетнама. США не были первыми в этом деле. В печати появились данные о применении 2,4-С1₂-ФУК и 2,4,5-С1₃-ФУК в виде бутиловых эфиров в различных рецептурах во время войны в Малайе в 1950-1953 гг. Расследование последствий, связанных с возможным ущербом, нанесённым ДД, в Малайе проведено не было /49/.

Размах применения гербицидов во Вьетнаме был гораздо больше - 14 различных рецептур /51,52/, среди которых использовано 7 рецептур смесей. Для трех из них в обзоре /40/ указано количество каждой (оранжевой, белой, голубой), примененное по годам, площади обработки, приведены карты Вьетнама, где отмечены зоны поражения растительности. Больше всего использовалась смесь АО: за период 1962-1971 гг. американскими самолетами было рассеяно над территорией Вьетнама более 37,8 тыс. т только АО /50/.

Состав АО: 50% 2,4,5-С1₃-ФУК и 50% 2,4-С1₂-ФУК /7,112/. Содержание 2,3,7,8-С1₄-Д колеблется в разных образцах, но принята средняя величина 1 мкг/кг /53/. Авторы работы /14/ считают, что среднее содержание 2,3,7,8-С1₄-Д в АО составляют 2 ppm, а максимальное превышает 47 ppm. Всего на территорию Вьетнама было вылито около 300 кг диоксина, пострадало до 20% территории /54/.

Материалы, представленные в работе /55/, содержат программу действия ВВС США в Южном Вьетнаме (операция Рэнч Хэнд) по демаскировке партизан и уничтожению зерновых. От 40 млн. л АО /56/ пострадало не только мирное население, но даже личный состав армии

интервью /6,7/. Заявления некоторых представителей химических компаний и американской администрации о том, что ничего не было известно о наличии диоксина в АО, лишены основания. Научно-консультативный комитет при президенте и президент США знали о наличии диоксина в АО ещё в 1965 г., но только в 1971 г. опрыскивание было прекращено /57/. Следует отметить, что в военной смеси АО содержание диоксина было в 5000 раз выше, чем в гербицидах, применявшихся в сельском хозяйстве /7/.

В 1962-70 гг. 2,4,5-С1₃-ФУК была применена в северо-западной части шт. Юта, в северо-западной части шт. Флорида и на западе шт. Канзас /56/. На полигоне в шт. Флорида было использовано 73 т 2,4,5-С1₃-ФУК и 76 т 2,4-С1₂-ФУК. Показано, что оба гербицида и диоксин очень устойчивы /58/.

С 1980 по 1982 годы Лаборатория инженерно-технического обслуживания ВВС США изучала содержание гербицидов и диоксина в почве и в воде на о. Джонстон, Тихий океан, в Галфпорте и на Эглинской базе ВВС, где хранили, снаряжали, грузили и испытывали АО. И, если за 2 года содержание гербицидов в почве снизилось на 70%, то содержание диоксина почти не изменилось. Наблюдается его миграция под действием эрозии почвы от воды, ветра и деятельности человека /59/.

Одним из опаснейших источников загрязнения природы являются аварии на химических предприятиях, при работе которых возможно образование ДД, ФФ, ББ и др. Обычно они происходят внезапно, в довольно густонаселенных районах, среди населения, морально и физически неподготовленного к аварийной ситуации /60/. В 1983 г. Международный институт исследования несчастных случаев выпустил книгу, в которой детально описаны последствия применения АО во Вьетнаме, а также последствия аварий в Севезо, Италия (1976), Болсовер, Англия (1968), Лав Кэнал, США (1953), в которых заметную роль играл диоксин /61/.

В материалах Конференции по утечке опасных веществ г. Нешвилл, США, 1984 г. рассмотрены /62/ :

- 1) случаи и причины аварий;
- 2) программа правительства США в этой области;
- 3) методы индикации (мониторинга) опасных веществ;
- 4) меры по дегазации и очистке зараженных территорий;
- 5) данные о моделировании и оценке риска при работе с опасными веществами;
- 6) вопросы безопасности персонала и его обучение;
- 7) проблемы регулирования общественных отношений при авариях;
- 8) методология исследования ДД в шт. Миссури, США, способы отбора проб, дегазация, анализ;
- 9) планы немедленной эвакуации населения из зараженной ДД зоны.

Известно несколько аварий, в результате которых люди оказались заражены ДД/ФФ. Так, в 1949 и 1964 гг. произошли две аварии в Монсанта, США /4/. Пострадали 182 рабочих (по другим данным - 250 человек /37/) из которых к 1979 г. 36 человек умерло /104/.

17.11.1953 г. на заводе в Людвигсхафене, ФРГ, на производстве пентахлорфенола реакция в автоклаве закончилась взрывом. В результате инцидента 2,3,7,8-С14-Д были поражены 42 рабочих, а затем ещё 75 человек, у которых появились все характерные признаки отравления диоксином. Ориентировочно период полураспада 2,3,7,8-С14-Д принят около 5 лет, рассчитанный средний уровень в 1953 г. в жировой ткани 4200 pp ; наивысший уровень - 7000 pp . Даже через 32 года у пострадавших отмечены повышенные уровни ДД и ФФ в жировой ткани: в 1985 г. средний уровень 2,3,7,8-С14-Д составлял 50 pp (пг/г). Знаменательно, что некоторые люди с высоким уровнем заражения прожили более 30 лет /17, с. 145/.

Нет данных об аварии в Лав Канел, США, 1953 г., отмечается только, что там был взрыв, аналогичный Севезо, Италия /4/.

70 рабочих были поражены 2,3,7,8-С14-Д при взрыве на заводе в Болсовере, графство Дербишир, Англия, в 1968 г. Этот случай стал достоянием прессы,

которая назвала 2,3,7,8-С1₄-Д "наиболее смертельным ядом", известным людям. Интерес прессы к проблеме ДД/ФФ, питаемый частыми аналогичными случаями во всём мире /4; 24,с. 1543-1546/, остаётся высоким.

9-10 февраля 1968 г. в деревне Юшо, Южная Япония, среди местного населения началась болезнь, причину которой долго не удавалось выяснить. Наконец, было установлено, что пострадавшие - 141 человек (по другим данным - 1821) /17,с. 17/ употребляли в пищу рисовое масло. На заводе, где оно производилось, в результате аварии в пищевой продукт попала смесь из системы высокотемпературного теплоносителя, содержащего ББ и ФФ/15,с.94-95; 24, с.1621-1628/. В образцах масла были найдены С1₅-С1₈ ДД, общая концентрация 0,13 ppm, что составляет 0,68 от уровня ФФ. Отравление было вызвано ФФ и ДД, среди которых были 2,3,7,8-С1₄-Д/Ф. Содержание ББ в организме пострадавших в зависимости от возраста (в пределах 0-11 лет люди менее чувствительны к этим веществам) доходило до 2400 ppm, что в 20 раз превышает контроль. Уровни ФФ в тканях пациентов Юшо были на 2-3 порядка выше, чем у контрольной группы /15,с. 93/. Почти аналогичный случай произошел в 1979 г. в деревне Ю Ченг на Тайване /15,с. 94-95; 17,с. 160-161/.

Наиболее известной является авария на заводе *Imesa* в местечке Севезо близ Милана /2/. Здесь, 10 июля 1976 г., на установке получения трихлорфенола из-за неисправности системы охлаждения в аппарате резко повысилось давление, что привело к разрушению предохранительной мембраны, и в атмосферу попала перегретая смесь, содержащая около 2 кг (ориентировочный подсчёт) 2,3,7,8-С1₄-Д, который рассеялся на площади 2 000 га. Было поражено 5 000 человек, в том числе 607 детей. Кроме того, 30 000 человек оказались в промежуточных зонах. Всего была заражена территория 11 муниципалитетов с общим числом жителей около 220 000 человек /15, с. 87; 24,с. 1851, - 1865/. Авария в Севе-

зо дала богатейший материал о влиянии 2,3,7,8-С1₄-Д на здоровье людей, окружающую флору и фауну /4,63, 64/. Пока единственным наблюдаемым эффектом у населения Севезо является хлоракне, и можно надеяться на его обратимость. Эти результаты отличаются от предварительных данных и могут быть отнесены к особенностям экспозиции, к характеристике населения и интервалу после экспозиции /15,с.86/. Инцидент в Севезо, его характер и последствия не только активно обсуждались на страницах печати, но и исследовались на протяжении 1976 - 1984 гг. в различных аспектах. Показана тенденция к снижению уровней ДД/24,с. 1549-1556; 65-67/.

После аварии в Севезо и мероприятий по очистке образовалось много отходов, загрязненных диоксином и вывезенных из Севезо в 1982 г. Перевозку осуществляла французская фирма. 10 апреля 1983 г. было сообщено о пропаже бочек с отходами. Представители администрации швейцарской фирмы Гоффман-Ля Рош - владельца завода в Севезо, объяснили, что западногерманское промышленное объединение Маннесман было согласно уничтожить эти отходы, подключило французскую фирму перевозок, и отходы были где-то захоронены 4.11. 1982г. В действительности ещё шли переговоры об их захоронении /68,151/, а бочки с диоксином "расползались по Европе. В середине апреля 1983г. в Голландии, Бельгии, Франция, ФРГ и Люксембурге была обнаружена 41 стальная бочка с 2,2 т кристаллов, содержащих 300 г диоксина, дальнейшая судьба отходов неизвестна. После 6-летнего исследования последствий аварии в Севезо перед судом предстали 5 человек. Среди них председатель фирмы *Imesa* и её материнской компании *Civacdan* технический директор этой фирмы и трое служащих фирмы *Imesa* /69,151/.

По-видимому, не все аварии, подобные аварии в Севезо, попадают в поле зрения общественности. Так, в пе-

чати сообщалось, что сходные с Севезо явления наблюдались в мае 1984 г. в районе Гамбурга/2/.

Факты неправильного захоронения и использования отходов химической промышленности, приводящие к загрязнению природы, всё чаще становятся достоянием общественности/47/. По сообщению газеты "Юманите" (Франция) в карьере Румазьер (департамент Шаранта) было обнаружено 850 т отходов, содержащих ДД. Эти отходы вывезены с завода *Phone - Poitiers*, находящегося в г. Пон-де-Колле /70/.

Ранее/2/ упоминалось о неблагоприятии в состоянии окружающей среды в районе Гамбурга, ФРГ. В таких городах в связи с ростом химической промышленности и, следовательно, сложности хранения и уничтожения отходов, возрастает опасность аварийных ситуаций, а также хронического воздействия вредных отходов на людей и природу /71/. В отчёте Управления по защите окружающей среды г. Гамбурга приведены сведения о работах по определению концентрации диоксида в грунтовых и поверхностных водах, в пыли и почве, воздухе в районе городской свалки Георгеведер, а также о воздействии на растительность, животных и человека /72/. Площадь свалки 43 га, высота над уровнем моря 40 м. Кроме других остатков хранится 150 тыс. м³ загрязнённых масел и жидких химических отходов в 10 резервуарах. Имеется 50 тыс. бочек по 200 л для твёрдых отходов в четырех хранилищах. Обнаружено высокое содержание ДД и ФФ в стоках и осадках около сепаратора для очистки масел (данные приведены в табл. 5). Причём, вода через дренажную систему и овраг может попадать в р. Эльбу.

При производстве пентахлорфенолята натрия из гексахлорбензола образуются отходы, которые в Германии вывозились на свалку десятилетиями. Основными компонентами этих отходов являются гексахлорбензол, С18-Д, С110-Б, С110-Е, пентахлорфенол, а также 2,3,7,8 - С14-Д. Для анализа этой сложной смеси разработана

Таблица 5

Уровни 12 наиболее токсичных ДД и ФФ в Георгиевдер (ррв)
/24,с. 1981- 1984/

ДД	ррв	ФФ	ррв
2,3,7,8-С1 ₄ -	60	2,3,7,8-С1 ₄ -	9
1,2,3,7,8-С1 ₅ -	28	1,2,3,7,8-С1 ₅ - и 1,2,3,4,8-С1 ₅ -	322
		2,3,4,7,8-С1 ₅ -	261
1,2,3,4,7,8-С1 ₆ -	476	1,2,3,4,7,8-С1 ₆ -	748
1,2,3,6,7,8-С1 ₆ -	1440	1,2,3,6,7,8-С1 ₆ -	334
1,2,3,7,8,9-С1 ₆ -	310	1,2,3,7,8,9-С1 ₆ -	558
		2,3,4,6,7,8-С1 ₆ -	144

новая методика. Содержание самых токсичных 2,3,7,8-С1₄-Д 0,035 мг/кг; 2,3,7,8-С1₄-Ф менее 0,005 мг/кг /24,с. 1991-1994/.

Не лучше ситуация с хранением отходов химической промышленности в Голландии. Севернее Амстердама имеется свалка Фольгермерпольдер, на которой скопилось свыше 2000 т хлорорганических отходов, находящихся в стальных барабанах. Значительная часть барабанов проржавела и разрушена, поэтому для уменьшения загрязнения найденные 1128 барабанов (из общего количества 10000) были сложены в стальные контейнеры. Операция заняла более 4 месяцев, выполнение всех мероприятий по наведению порядка на свалке будет стоить 2 млн. гульденов /24,с. 1557-1566/ Но этого недостаточно: в верхнем слое свалки содержится около 2 ppm 2,3,7,8-С1₄-Д и свыше 8,5 ppm соответствующего Ф, что приводит к заражению животных и растений /24,с.1995-2000/. Необходимо создание дренажной системы, замена верхнего слоя почвы, установление вертикального защитного экрана на глубине 15 м и длиной 6 км, строительство завода по очистке воды. Все работы займут до 20 лет и будут стоить 80 млн. гульденов /24,с. 1567-1568/.

Штат Миссури называют диоксиновой столицей США. Общее количество 2,3,7,8-С1₄-Д, широко распространенных по всему штату, оценивается в 50-150 фунтов. Установлено более 40 зараженных мест в городах центральной и южной частей штата Миссури, и их число продолжает расти. Загрязнение началось с 1971г, при использовании масляных отходов, содержащих 2,3,7,8-С1₄-Д для борьбы с пылью. При очистке гексахлорофена кубовые остатки, содержащие ДД/ФФ, сдавали независимому посреднику Расселу Блисссу. 18,5 тыс. галлонов отходов он смешивал с отходами масел, и эту смесь и даже неразбавленные отходы использовал для опрыскивания обочин и полотна проселочных дорог, мест парков-

ки машин, стойла для лошадей. После поливки(25.5.71) стали погибать птицы, на следующий день в конюшне Шенандоа заболели и через несколько недель пали лошади, погибли собаки и кошки, заболели 2 дочери владельца конюшни. Ветеринары и токсикологи не смогли быстро определить токсический агент. Только в 1974г. в Центре по контролю за заболеваниями установили, что действующий агент- 2,3,7,8-С1₄-Д. Ему сопутствует еще ряд соединений, в том числе гексахлороксантиен/24, с. 2069-2072/. Считая время полураспада диоксида в почве менее одного года, власти не приняли эффективных мер против загрязнения. К тому времени было установлено уже 14 зараженных мест, политых Блиссом. Наиболее зараженным оказался городок Таймс-Бич с численностью более 2000 человек населения. Правительство согласилось выделить 90% из 37 млн. долл., необходимых для выкупа и эвакуации городка, остальные 10% выделил штат Миссури. Прошло уже 14 лет после первого обнаружения заражения, ни одна из проблем не решена: город выкуплен неполностью, въезд в город запрещен/24,с. 1543-1546/.

Захоронение отходов считается не самым лучшим методом избавления от них. При этом неизбежно происходит загрязнение природы, выводится из сферы использования земли, да и не так много мест, где можно организовать такие свалки. Более перспективным выглядел другой путь - сжигание /24,с. 1193-1199/.

Были разработаны различные конструкции печей для сжигания промышленных отходов(ПСО) или городского мусора(ПСМ). Французская компания VJEARB SA продаёт оборудование, которое эффективно разрушает хлорированные остатки сжиганием с одновременным получением соляной кислоты высокого качества и/или пара. Температура процесса 1200-1600⁰, остатки могут содержать до 80% хлора. Можно сжигать как твёрдые, так и жидкие остатки. Поглощается до 99% хлора, содержащегося

гося в отходах. Если теплотворная способность отходов выше 2200 ккал/кг, то не требуется дополнительного подвода топлива, эффективность сжигания 99,9%, однако данных о содержании ДД в выхлопных газах не приводится. Всё оборудование работает под отрицательным давлением, процесс автоматический и непрерывный; требуется минимум обслуживания /17, с. 119-121/. Процесс разрабатывался 15 лет. Подобные ПСО были построены во Франции(3), Испании(1), Марокко(1), США(1) и в СССР (4).

Тем не менее, вопрос уничтожения отходов сжиганием нельзя считать решенным. Он обсуждается на каждом симпозиуме по ДД /34,74/, рассматривается в официальных документах /47/, статьях /32,73/, обзорах /13/, книгах /9/. При сжигании печи выделяют шлак или подовую золу, пепел из зоны котла, пыль с электростатических фильтров, остатки из скрубберов в виде жидкости или ила, дымовые газы и тепло. Тепло можно утилизировать, а всё остальное в той или иной степени окисляется загрязненным ДД, ФФ и пр./24, с.1225-1237/ В табл. 6 показано типичное содержание ДД и ФФ в выделениях ПСМ. Следует учесть, что дымовой газ после очистки уносит ещё 10-20 мг/м³ пыли.

Пепел из ПСМ интенсивно исследуют в последнее десятилетие. В нём обнаружены полиядерные ароматические углеводороды, ДД и ФФ. А, если в отходах для сжигания имеется бром в той или иной форме, то образуются бромсодержащие ДД/ФФ /15, с. 36,38/.

Естественно, что конструкция ПСМ, а также состав отходов различны в разных странах, поэтому выбросы ДД и ФФ печами также сильно различаются. В Японии ведутся исследования, касающиеся источников этих опасных веществ /17, с. 113; 93; 75/. Так, в 1984г. проведено изучение содержания ДД в выбросах/33/ ПСМ. Отбирались образцы дымового газа, пепла, шлака и загрязненной воды после скрубберов, исследовались поверх-

Таблица 6.

ДД и ФФ в выделениях ПСМ

Выделение	ДД/ФФ	Концентрация
Дымовой газ	2,3,7,8-С1 ₄ -Д	0,05 - 0,7 нг/м ³
	сумма С1 ₄ - ДД	4 - 25 нг/м ³
	сумма С1 ₃ -С1 ₇ -ДД	20 - 145 нг/м ³
	С1 ₈ -Д	4 - 49 нг/м ³
	2,3,7,8-С1 ₄ -Ф	0,9 - 6 нг/м ³
	сумма С1 ₄ -ФФ	22 - 144 нг/м ³
	сумма С1 ₃ -С1 ₇ -ФФ	91 - 361 нг/м ³
	С1 ₈ -Ф	1 - 8 нг/м ³
Пыль	сумма ДД и ФФ	0,25 - 3 ррв
Пыль на фильтрах	сумма ДД и ФФ	1,2 - 1,4 ррв
Шлак		менее 20 ррв

ностный слой почвы, сточные воды, грунтовые воды. Результаты анализа приведены в табл. 7. В то же время исследование работы ПСМ в г. Мачида (Япония) при удалении из мусора негорюемых материалов и пластмасс и сжигании в "кипящем" слое с добавкой извести показало очень низкое, а в некоторых образцах не обнаруживаемое /17, с. 38/ содержание ДД и ФФ в пепле. Распределение изомеров ДД и ФФ в образцах из выбросов ПСМ речной воды, грунтовых вод, почвы, ила, пепла, шлака и др. описано в работе /17, с. 129/. Содержание ДД в сточных водах ПСМ 0,33 - 1,22 ррт, в реке около ПСМ 0 - 0,13 ррт, в речном иле 0,98 - 1,25 ррв, на поверхности почвы около ПСМ 2,16 - 79,76 ррв. ФФ не были обнаружены в сточных водах и речной воде. В иле содержание ФФ 0,04 - 0,9 ррв, на поверхности почвы 0 - 109,1 ррв. 2,3,7,8-С₁₄-Д был определен только в пепле. Среди ДД основным был С₁₈-Д, среди ФФ-С₁₇-Ф.

После трагических событий 1972 г. в Юшо, Япония было запрещено применение ББ. Остались неиспользованными 5000 т, которые хранятся в баках. В 1985 г. был проведен эксперимент по их уничтожению: 38 т ББ сожжены при температуре 1400° и времени пребывания в зоне горения 2 сек. Дымовые газы проходили через промывочный скруббер и колонку с активированным углем. Анализ активированного угля показал, что основными загрязняющими компонентами дымовых газов являются хлорированные бензолы, есть заметное количество хлорированных фенолов. Из ДД и ФФ обнаружены С₁₈-Д/Ф /17, с. 110/.

Группа японских ученых изучала содержание ДД в пепле некоторых ПСМ в течение 1980-1982 гг. Показано, что содержание С₁₄-ДД - 0,056 - 30 нг/г; С₁₅-ДД - 0,26 - 72 нг/г; С₁₆-ДД - 2,0 - 72 нг/г; С₁₇-Д - 0,49 - 59 нг/г и С₁₈-Д - 10 - 50 нг/г /17, с. 104/. Другая группа провела более обширное исследование на комплексе из трех печей, производительностью

Таблица 7

Анализ выбросов ПСМ в Японии /17с. 112/

Образец	Количество образцов	ДД/ФФ	Концентрация
Дымовой газ	25	сумма C1 ₄ -ДД	0 - 109 нг/м ³
		сумма ДД	133 - 13 600 нг/м ³
		сумма ФФ	436 - 10 000 нг/м ³
Пепел	35	2,3,7,8-C1 ₄ -Д	не обнаружен
		сумма C1 ₄ -ДД	0, - 14,5 нг/г
		сумма ДД	2,7 - 10 700 нг/г
Шлак	30	сумма ФФ	1 - 1510 нг/г
		2,3,7,8-C1 ₄ -Д	0 - 4,8 нг/г
		сумма C1 ₄ -ДД	0,3 - 7,3 нг/г
Шлак	30	сумма ДД	5,0 - 2470 нг/г
		сумма ФФ	2,3 - 864 нг/г
		2,3,7,8-C1 ₄ -Д	0, - 0,05 нг/г

каждая 400 т мусора в день с системами удаления NO_x , окислов азота и пыли. Исследовали дымовой газ, пыль с фильтра и шлак. Ввиду высокого содержания влаги в отходящих газах ПСМ была поставлена ловушка для сбора влаги, а для сбора пыли поставлены 2 коллектора. Сравнивались результаты анализа неослабленного и ослабленного таким образом потока газа. Данные приведены в табл. 8. ПСМ обуславливают содержание ББ в воздухе г. Кобе, Япония, порядка $\text{нг}/\text{м}^3$, а ДД и ФФ - порядка $\text{нг}/\text{м}^3$ /17, с. 84/.

Данные анализа содержания ДД и ФФ в воздухе Пекина, Шанхая и других городов Китая приведены в работе /17, с. 91/.

Активно исследуется работа ПСО и ПСМ в Европе и Америке. Так, в США в 1985 г. была разработана исследовательская программа стоимостью 675 тыс. долл., которая ставила целью исследование образования ДД в ПСМ и на основе этого выработку мер по снижению содержания ДД в выбросах ПСМ. Предполагалась проверка гипотезы о связи содержания СО и ДД в дымовых газах. Подтверждение гипотезы даст возможность упростить анализ на ДД и позволит оператору путём простого контроля за СО контролировать выброс ДД. Будет изучена роль поливинилхлорида в образовании ДД в ПСМ. Производители ПВХ выделили на эту программу 100 тыс. долл. /76/.

Помимо этой программы изучалось влияние конструкции ПСМ, способа подачи мусора, скорости и объёма отходящих газов, температуры печи, времени нахождения мусора в зоне горения на содержание ДД и ФФ /24, с. 1239-1246/. Конструкция печи фирмы *Martin* позволяет получать самое низкое в Европе и Америке содержание 2,3,7,8-С14-Д в дымовых газах - $0,1 \text{ нг}/\text{м}^3$ с учётом содержания 10% CO_2 для печи на 750 т мусора в день /17, с. 1173/. Обычно общая концентрация ДД и ФФ 764 $\text{нг}/\text{м}^3$, 59,6 $\text{нг}/\text{г}$ в пепле и 2,3 $\text{нг}/\text{г}$ в золе.

C1₄-C1₈-ДД/ФФ /15,с. 58/

ДД в неослабленном потоке дыма	459 - 1226 нг/м ³
ДД в ослабленном потоке дыма	10,3- 14,9 нг/м ³
ФФ в неослабленном потоке дыма	485,2- 497 нг/м ³
ФФ в ослабленном потоке дыма	28,3 - 39,5 нг/м ³
2,3,7,8-C1 ₄ -Д в неослабленном потоке дыма	0 - 0,57 нг/м ³
2,3,7,8-C1 ₄ -Д в ослабленном потоке дыма	0
ДД в шлаке	0,35 нг/г
ФФ в шлаке	0,142 нг/г
ДД в пыли с фильтров	10,3 - 59,7 нг/г
ФФ в пыли с фильтров	11,7 - 66,1 нг/г
2,3,7,8-C1 ₄ -Д в пыли с фильтров	0,017-0,036 нг/г

Пепел, образующийся при горении, переносится на различные расстояния в зависимости от размера его частиц и выпадает на землю, в реки и озёра. Так, в иле озёр Гурон, Мичиган, Эри ДД и ФФ являются обычными, со значительным преобладанием C_{18} -Д. Сходство профилей ДД и ФФ в иле и в пепле ПСМ подтверждает их общий источник /24,с. 1417-1420/.

Большое количество ДД было уничтожено в США при сжигании более 2 млн галлонов АО, оставшегося после войны во Вьетнаме. В центре Тихого океана отходы были сожжены на специальном судне "Вулкан". В ходе процесса установлено, что при нарушении температурного режима горения возможно образование новых ДД /79/.

Аналогичная национальная программа по исследованию и разработке методов сжигания отходов создана в Канаде. При этом ставится целью не только уничтожение отходов с минимальным выделением ДД/ФФ, но и получение энергии. Проведено 1057 анализов, показано, что применение двухкамерных(двухступенчатых) печей с дожиганием резко снижает выделение ДД. Выясняется роль температуры в топке: чем ниже температура, тем выше выход ДД, но ниже выход ФФ. Низкий уровень отношения $CO/углеводороды$ может быть индикатором низкого выделения ДД/ФФ /24,с. 1201-1212/.

Проверка ПСМ показала, что все они выделяют ДД и ФФ, и среднее общее выделение ДД и ФФ составляет 1100 нг/м^3 . Доминирующими являются вещества, содержащие 6 и 7 атомов хлора /17,с. 111/. Поэтому продолжают попытки создания систем очистки дымовых газов от ДД/ФФ и прочих примесей. Приводятся примеры таких систем: 1) с влажно-сухим скруббером плюс фильтр и 2) сухой скруббер плюс фильтр. Для удаления многих загрязнений важна температура дымовых газов. ДД, ФФ и следы органики удаляются на 98%, кислые газы - на 95% /17,с. 118/.

Вопросами сжигания отходов активно занимаются

скандинавские страны. С 1985г. в Швеции проводится исследовательская программа для изучения выделения ДД различными печами и корреляция этих данных с риском для здоровья человека. Для оценки токсичности предложено понятие "2,3,7,8-С1₄-Д" - эквивалента, подобное понятию тротилового эквивалента для атомной бомбы. В ходе выполнения программы были проанализированы образцы: 1) остатки на фильтре из стеклоткани; 2) адсорбент ХАД-2, через который пропускали дымовые газы; 3) конденсат из дымовых газов и промывной раствор. Средние значения выделений ДД из печей были 0,055 $\mu\text{г}/\text{м}^3$ в течение года. Были сделаны попытки связать эффективность сгорания с выделением ДД/ФФ. Термическая стабильность ДД высокая, и поэтому высокая эффективность сгорания не гарантирует от их образования. Выделение ДД и ФФ может быть уменьшено подбором условий сгорания и системы очистки дымовых газов /24,с. 2041-2044/. В результате этих исследований в Швеции 13 февраля 1986г. был установлен мораторий на строительство новых ПСМ /17,с. 123; 24,с. 1213-1217/. Однако уже через 5 месяцев мораторий был отменён и введены новые допустимые пределы выделение ДД и ФФ из ПСМ: на существующих печах - 0,5 - 2 $\text{нг}/\text{м}^3$ с учётом 10% содержания CO_2 ; на новых печах - 0,1 $\text{нг}/\text{м}^3$. Эти пределы дополняются требованиями по ртути, HCl и пыли. Экспозиция такими дозами даёт поступление ДД в организм, сравнимые с поступлением с пищей /17,с. 114/.

Исследования в Дании показали, что ДД/ФФ на 70% находятся в газовой фазе и на 30% на частицах пыли. Особенно трудно удалить ДД и ФФ из газовой фазы из-за их гидрофобности. При конденсации возможно образование аэрозоля. Чем ниже температура входящего на очистку газа, тем выше эффективность удаления. Достигнуто общее удаление ДД/ФФ 95% и выше /24,с.1247-1254/.

С 1984 г. в Англии 5 работающих ПСО, но только одна ПСО позволяет сжигать ограниченное количество галогенсодержащих веществ и только одна может сжигать твёрдые отходы. Все 5 печей способны сжечь до 90 тыс. т в год в зависимости от теплотворной способности отходов. На работу каждой ПСО выдается лицензия от Комиссии по контролю за загрязнением и других контролирующих организаций. Требования к ПСО: 1) температура в топке должна быть выше 1100° , время нахождения в зоне горения не менее 2 сек., избыток O_2 более 3 %; 2) наличие контроля за дымовыми газами и скрубберной жидкостью; 3) контроль за содержанием ББ в отходах, поступивших на сжигание. Работа печей финансируется предприятиями и фирмами.

В 1984-1985 гг. 2 ПСО выделяли ДД/ФФ. Степень сжигания отходов в них составляет 99,9%, выделение ДД/ФФ в дымовых газах ниже 1 ppf. По экономическим причинам за последние 10 лет закрылось 7 ПСО. Закрытие ПСО обострило ситуацию, так как реальная и теоретическая нагрузки сблизились: 56 и 61 тыс. т, при том, что хранение отходов, особенно содержащих ББ, на свалках запрещено /24, с. 1543-1546/.

ПСО в Боннибридже, Шотландия, сжигает отходы производства 2,4,5- Cl_3 -ФУК, C_6Cl_5OH , ББ и др. Имеется скруббер, куда впрыскивается вода, подщелоченная известью. После отстоя вода сливается в р. Каррон. Температура в топке 1100° , время нахождения смеси в зоне горения 4 сек. Отходы растворяются в дизельном топливе. Содержание ДД в отходах: Cl_4 -ДД - менее 1 ppm; Cl_6 -ДД - 5 ppm; Cl_7 -ДД - 200 ppm; Cl_8 -Д - 500 ppm. Выделение ДД/ФФ в различных местах ПСО составляет менее 10^{-4} - 10^{-5} г/час в зависимости от вида отходов, места взятия пробы и т.д. Авторы считают, что это не представляет опасности для людей и природы /24, с. 1577-1584/.

Большинство ПСМ Бельгии находятся во Фландрии:

там действует 22 ПСМ с общей производительностью 600 тыс. т в год, что соответствует почти 50% производимого в стране мусора. Сообщается о результатах исследования работы двух печей различного типа. Ни у одной из них нет системы утилизации тепла. При исследовании регистрировалась подача мусора и топлива, температура топки и другие параметры. Среднее выделение ДД/ФФ показано в табл. 9, а в табл. 10 приведены данные о количестве ДД/ФФ на тонну сожженного мусора.

Отмечается, что количество выделяемых ДД/ФФ зависит от характера мусора. При сжигании городского мусора средняя сумма ДД и ФФ почти в 2 раза выше, чем при сжигании сельского.

В работе /24,с. 2089-2092/ исследовано выделение ДД/ФФ при сжигании отходов бумаги в "кипящем" слое. Отходы (содержание хлора 4%) сжигались с добавкой и без добавки бурого угля. Его доля составляла 0, 50 и 90%, температура слоя 740, 850, и 870°. Анализировали пыль, конденсат и вещества, поглощаемые из газа на адсорбенте. Были обнаружены C_{14} - C_{18} - ДД/ФФ. С ростом количества угля снижается количество ДД, в шлаке ДД/ФФ не обнаружены, основная часть ДД/ФФ находится в конденсате и на адсорбенте, ФФ образуется больше, чем ДД.

Было проведено сравнение работы 6 ПСМ, расположенных в городах: Торонто (Канада), Осло (Норвегия), Париж (Франция), Киото, Хиросима и Мачида (Япония). Для анализа собирали образцы пепла в электростатических пылеуловителях. Методики и условия анализа были одинаковы. Результаты приведены в табл. 11. Наиболее чистая зола из ПСМ г. Мачида, где сжигают мусор, не содержащий пластика. Однако профили ДД и ФФ во всех случаях довольно сходные. Аналогичные исследования были проведены в США /24,с. 1179-1185/.

По мнению К.Бреннера и др. /24,с. 1193-1199/, условиями хорошей (с минимальным выделением ДД/ФФ)

Таблица 9

Среднее выделение некоторых ДД и ФФ в $\text{нг}/\text{м}^3$
из двух печей в Бельгии /24, с. 1255-1260/

Соединения	ПСМ-1	ПСМ-11
$\text{C}_{14}\text{-C}_{18}\text{-ДД}$	1005	354
$\text{C}_{14}\text{- ДД}$	20	40
$2,3,7,8\text{-C}_{14}\text{-Д}$	0,97	3,8
$\text{C}_{15}\text{-ДД}$	396	34
$\text{C}_{16}\text{-ДД}$	185	53
$\text{C}_{17}\text{-ДД}$	206	67
$\text{C}_{18}\text{-Д}$	202	153
$\text{C}_{14}\text{- C}_{18}\text{- ФФ}$	1185	1216
$\text{C}_{14}\text{-ФФ}$	116	196
$2,3,7,8\text{-C}_{14}\text{-Ф}$	9	36
$\text{C}_{15}\text{-ФФ}$	209	188
$\text{C}_{16}\text{-ФФ}$	318	220
$\text{C}_{17}\text{-ФФ}$	337	372
$\text{C}_{18}\text{-Ф}$	204	433

Выделение ДД/ФФ мг/т мусора /24,с.1255-1260/

Соединения	ПСМ-1	ПСМ-11
C1 ₄ - C1 ₈ -ДД	13,3	3,1
C1 ₄ - ДД	0,27	0,35
2,3,7,8-C1 ₄ -Д	0,015	0,038
C1 ₅ -ДД	5,2	0,3
C1 ₆ -ДД	2,5	0,46
C1 ₇ -ДД	2,7	0,59
C1 ₈ -Д	2,68	1,34
C1 ₄ -C1 ₈ -ФФ	15	6,9
C1 ₄ -ФФ	1,5	1,0
2,3,7,8-C1 ₄ -Ф	0,14	0,22
C1 ₅ -ФФ	2,7	0,97
C1 ₆ -ФФ	4,0	1,5
C1 ₇ -ФФ	4,3	1,9
C1 ₈ -Ф	2,6	1,5

Содержание ДД/ФФ в пепле ПСМ из разных стран, нг/г

Город	Торонто	Осло	Париж	Киото	Хиросима	Мачида
Вещества						
2,3,7,8-С1 ₄ -Д	436	27	18	8	29	0,2
С1 ₅ -ДД	504	77	50	17	95	0,8
С1 ₆ -ДД	668	149	142	38	149	4
2,3,7,8-С1 ₄ -Ф	294	55	81	15	90	2
С1 ₅ -ФФ	508	74	136	23	92	7
С1 ₆ -ФФ	420	80	192	22	85	12

работы ПСМ являются: 1) очень эффективный ввод отходов в топку и смешивание их с воздухом; 2) двухстадийное горение (камера дожигания); 3) долгое время нахождения горячей смеси в топке (у авторов 7 плюс 3 сек.) 4) высокая температура в топке и камере дожигания; 1100 - 1200°; 5) длительное пребывание шлака при температуре плавления; 6) комбинация многокаскадной системы (топка-камера-бойлер-поглотительная система).

Несмотря на интенсивные исследования, механизм образования ДД/ФФ в ПСМ(О) до сих пор неизвестен. Очевидно, если ДД/ФФ присутствуют в отходах (мусоре), то благодаря своей высокой термической стойкости (термолиз начинается выше 700°) /17, с. 124, 79/, они частично могут проходить через ПСМ(О). Считается, что деструкция 2,3,7,8-С1₄-Д при 750° минимальна, а образование максимально, выше 1000° преобладает деструкция. Поэтому ПСМ дают больше 2,3,7,8-С1₄-Д, чем ПСО, так как последние работают при более высоких температурах /37/.

Если в отходах имеются ББ, то при их пиролизе возможно образование ФФ, а иногда и ДД, что подтверждено лабораторными экспериментами /77/. Фураны образуются также при сжигании органических отходов, содержащих хлор /17, с. 195/.

В реальных условиях ПСМ, по-видимому, действует слишком много факторов, что не позволяет создать какую-то общую теорию образования ДД/ФФ в ПСМ. Так, в работе /24, с. 1255-1260/ не было обнаружено четкой взаимосвязи выделения ДД/ФФ и температуры печи в диапазоне 800 - 1050°. Попытки выяснить роль температуры и времени пребывания отходов в зоне горения приняты итальянскими авторами /15, с. 60/. Показано, что с ростом температуры и времени пребывания в зоне горения выделение ДД/ФФ падает. Однако работа была выполнена на различных ПСМ, и неясно, как сказываются индивидуальные особенности ПСМ, мусора и другие факторы.

Датские исследователи /17, с. 124/ исходят из факта, что термическая деградация углеводородов начинается выше 750° , СО — выше 850° , а ДД разлагаются за 2 сек. только выше 1000° и считают, что при температуре в топке ниже 850° будет выделяться много СО и ДД. Однако бывает, что при низком содержании СО происходит увеличение выделения ДД.

Японскими специалистами /15, с. 63/ исследована работа ПСМ с "кипящим" слоем и показано, что наиболее высокая концентрация ДД наблюдается в трубе, а не в зоне горения. Это может быть объяснено образованием ДД после зоны горения. Другая группа авторов из Японии /15, с. 58/ образование ДД прямо связывает с содержанием O_2 в дымовых газах при температуре печи $670-950^{\circ}$. От этого зависит и число атомов хлора в молекуле ДД. Аналогичная, но менее чёткая тенденция наблюдается для ФФ.

Большую роль при образовании ДД/ФФ играет пепел (пыль). При прокаливании его в диапазоне $120, 200, 300, 400, 500$ и 600° содержание ДД практически не меняется до 200° (395 ррв). При 300° — увеличивается до 3915 ррв, причём, различные компоненты в различной степени: C_{18} -Д — в 5 раз, C_{17} -ДД — в 10 раз, C_{16} -ДД — в 20 раз, C_{15} -ДД — в 15 раз, 2,3,7,8 - C_{14} -Д — в 4 раза. При 400° идёт обратный процесс: содержание ДД падает до 90 ррв; при 500° — до 4 ррв; при 600° — до 0,1 ррв. Аналогично ведут себя ФФ, но они несколько более стабильны термически и более летучи. Выводы: 1) в пепле есть предшественники, дающие ДД и ФФ при прокаливании; 2) часть ДД/ФФ образуется после камеры сгорания, когда температура падает до $300-400^{\circ}$; 3) количественное разложение ДД/ФФ происходит при 600° в течение 1 часа; 4) возможно изменение содержания ДД/ФФ при отборе проб, когда температура падает до 250° и ниже /24, с. 1373-1378/.

Позднее эти же авторы показали, что важную роль

в образовании ДД играет кислород. В инертной атмосфере идёт дегградация уже имеющихся ДД/ФФ. В работе /17,с. 130/ также изучено поведение на пепле ДД и ФФ при 300° и недостатке или избытке кислорода. При недостатке происходит дехлорирование/ восстановление, катализируемое пеплом. Из C_{18} -Д образуется смесь C_{11} - C_{17} - ДД. При избытке кислорода увеличивается содержание ДД и ФФ. Если пепел обработать предварительно сероводородом при pH 10, то образования ДД не наблюдается /17,с. 116/.

Были сделаны попытки выяснить судьбу хлора, который попадает в ПСМ с мусором. В основном он содержится в бумаге(водорастворимая форма) и в пластике (водонерастворимая форма). Среднее содержание хлора в мусоре 0,45% (50% в бумаге, 25% в пластике и 25% в остальных компонентах). Могут быть и другие варианты: хлора - 0,89%(50% в пластике, 25% - в бумаге и 25% - в остальных компонентах). Лабораторные опыты в калориметрах в различных условиях с добавкой песка и до 1% поливинилхлорида, в смесях O_2 и азота (от 0% O_2 до 100%) показали: ДД и ФФ не были обнаружены, но это не исключает их присутствие в количествах ниже предела обнаружения /24,с. 1339-1368/.

В то же время Р. Де Фре /24,с. 1255-1260/ высказывает мысль, что поливинилхлорид, который содержится в мусоре в количестве 3-15 кг/т, является наиболее важным источником органического хлора в ПСМ. При разложении ПВХ даёт 100% выход HCl. Играет ли это какую-нибудь роль - неясно, однако показано, что хлор является ингибитором разложения ДД /17,с.122/.

Образование ДД и ФФ обычно связывают с хлорированной ароматикой. Последние данные подтверждают, что они могут образовываться и из короткоцепных хлорированных углеводородов, таких как трихлорэтилен. Обработка этого соединения 2-нормальной щёлочью при повышенной температуре даёт ДД,ФФ и большое число хлорсо-

державших соединений. Предполагается, что промежуточным соединением является дихлорацетилен /17, с. 128/.

Ранее /17, с. 38/ было показано, что ПСМ в Мачида, Япония, выделяет очень мало ДД/ФФ. Одна из причин этого, по мнению авторов, в том, что в "кипящий" слой вводится известь, которая связывает или разлагает пепел, в результате чего прекращается катализируемое поверхностью пепла образование ДД и ФФ. Но, по-видимому, на поверхности пепла идут не только процессы синтеза ДД, но и их деградация. Как оказалось, медь катализирует этот процесс. При 120°C C_{12} -Д дехлорируется до других ДД на 93% за 20 часов. При 300° процесс проходит на 99,99% за 1 мин, причём разлагаются и все остальные ДД /17, с. 100 /.

Новая теория образования ДД в ПСМ выдвинута Р.Д. Гриффином /24, с. 1987-1990/. Согласно его данным, ДД образуются при сжигании отходов, а не при сжигании угля. Оценка общих концентраций хлора и серы в отходах и угле показывает, что в отходах отношение хлора к сере 2,5 - 3,5, а в угле оно менее 0,2. Прослежена связь этих отношений с содержанием ДД в дымовых газах: с ростом отношения растёт количество ДД. Контроль за содержанием хлора в дымовых газах может быть использован для контроля за образованием ДД в ПСМ. Для снижения образования ДД необходимо увеличивать содержание серы, сжигая отходы с углем или производя их сепарацию.

Образование ДД/ФФ при пиролитических процессах происходит не только в ПСМ. В печати отмечается выделение ДД/ФФ из медеплавильных печей, из печей для сжигания ила /17, с. 205/, на ТЭЦ, в системах дымового отопления, при курении /14/. Детальных описаний не приводится.

За последние 20 лет в домах Западной Германии было использовано несколько тысяч т. консервантов дерева на основе пентахлорфенола, содержащего следы ДД и ФФ. Анализы показывают наличие их в атмосфере комнат /17, с. 92/.

К серьезным последствиям приводит нагревание во время пожара веществ способных при пиролизе давать ДД/ФФ. Такая ситуация встречается, в частности, при пожарах трансформаторов, в которых диэлектрической жидкостью являются смеси, содержащие ББ. Ранее было показано, что при пиролизе ББ образуются ФФ и, как минорные компоненты, ДД /77/. Поскольку диэлектрические жидкости в трансформаторах являются смесями, содержащими ББ, хлорированные бензолы и С14-этилены, то образование ДД при пиролизе несколько выше, чем в случае чистых ББ, но всё же ниже, чем ФФ. Оптимальной температурой образования ФФ из ББ является 675° и время 0,8 сек и более при избытке кислорода в 8%. При этом 1 - 3% ББ переходит в ФФ. Степень превращения С13-бензола составляет 5×10^{-4} , а С14-этилена - 4×10^{-4} . Смесь ДД и ФФ содержит почти все гомологи. В присутствии хлорбензолов образуется ДД /24, с. 1261-1264/.

Смеси, применяемые в трансформаторах, часто называются аскарелями. В 1981 г. в США было примерно 131 200 трансформаторов, заполненных такими смесями, что составляет примерно 1% всех трансформаторов. Состав аскарелей: 40 - 100% ББ и до 60% хлорированных бензолов. Всего в трансформаторы залито несколько миллионов литров этих смесей, которые через несколько лет работы загрязняются выше безопасного уровня в 50 ppm. Как основа диэлектрической жидкости могут быть использованы минеральные масла и силиконовые жидкости с добавкой ББ. В случае горения таких жидкостей также образуются ФФ в количествах мг/г /24, с. 1265-1271/.

В принципе все смеси в трансформаторах могут быть заменены на силиконовые масла более безопасные в обращении. Но даже следы ББ при пожаре приводят к образованию ФФ, хотя и на низком уровне: С14-ФФ - 0,42 ppm из Арохлор 1260; 0,38 ppm из Арохлор 1254 и 0,08 ppm из Арохлор 1242; С15-ФФ было 0,31, 0,14 и 0,04 ppm из соответствующих Арохлоров /24, с. 1257-1260/.

В литературе встречаются описания нескольких случаев пожаров трансформаторов и конденсаторов, содержащих ББ. Так, 5 февраля 1981г. загорелся трансформатор в конторском здании в Бингхамптоне шт. Нью-Йорк, США. Произошла утечка 180 из 1100 галлонов трансформаторной жидкости, состоящей из 65% ББ и 35% смеси C_{13} - и C_{14} - бензолов. По воздушным шахтам сажа, загрязненная ББ, ФФ и ДД проникла, в верхние этажи здания. Сажа имела уровень загрязнения ФФ свыше 2000 мкг/г, 20 000 ррв ДД, 50 000 ррв ББ. Основными компонентами загрязнений были 2,3,7,8- C_{14} - , 2,4,7,8- C_{15} - , 1,2,3,4,7,8- C_{16} - и 1,2,3,6,7,8- C_{16} -ФФ. Были найдены относительно большие количества ДД, в том числе 2,3,7,8- C_{14} - и 1,2,3,7,8- C_{15} - ДД. Исползованные методы очистки: мойка, снятие старой краски, замена деревянных частей, новая покраска, заливка эпоксидной смолой снизили уровень загрязнения, но он всё ещё слишком высок, чтобы в здании можно было безопасно работать. Пострадало около 500 человек, в первую очередь пожарные, полиция, рабочие по очистке здания, электрики и др., 3 человека получили сильные поражения печени. За 6 лет после пожара отмечены различные формы рака, было несколько самоубийств среди пострадавших /17, с. 200; 24, с. 1291-1295, 1273-1280/.

Спустя 6 лет после пожара и после тщательной очистки и обновления, вход в здание закрыт. Построенное за 9 лет до пожара, оно стоило 17 млн. долл., а на его очистку и ремонт уже потратили около 40 млн. долл. Поданы судебные иски на сумму свыше 1 млрд. долл. против шт. Нью-Йорк и против производителей трансформатора, трансформаторного масла и других.

22 июня 1982г. возник пожар трансформатора в частной школе на Среднем Западе США. Потеря 50 из 290 галлонов аскареля привела к образованию белого тумана, державшегося в течение 2 часов. В разной сте-

пени пострадало 58 человек, однако эффекты были обратимыми, и примерно через месяц состояние пострадавших вернулось к исходному /24, с. 1305-1311/.

15 мая 1983г. загорелся трансформатор в отсеке здания на *One Market Plaza* (Сан-Франциско), США. Дым из трансформаторного отсека вышел наружу и через воздухозаборник проник в здание. Содержание ББ в различных местах здания было в воздухе 0,02 - 1500 мкг/м³, на поверхности до 73 мкг/м²; 86 000 ppm при фоновых значениях 0,1-10 нг/м³. Содержание ФФ в воздухе составляло 4-3000 пг/м³, на поверхности 200-23000 нг/100 см². После интенсивной очистки и удаления загрязненного оборудования здание может быть вновь принято в эксплуатацию при условии соответствия критериям: 1) допустимая экспозиция за 20 лет работы, 2) уменьшение загрязнения с периодом полураспада 5 лет, 3) осуществление систематического контроля. В отличие от случая в Бингхамптоне, здесь в трансформаторной жидкости не содержались полихлорбензолы, и поэтому загрязнения ДД оказались незначительными. Отмечается резкое снижение загрязнения в декабре по сравнению с маем /17, с. 200; 24, с. 1281-1289/.

Пожар трансформатора и потеря 15 галлонов масла вызвали срочную эвакуацию из конторского здания в Чикаго. Образцы сажи содержали: 28 000 пг/кв. фут C14-ФФ, 3800 пг/кв. фут 2,3,7,8-C14-Д, 40 000 пг/кв. фут C15-ФФ, 33 000 пг/кв. фут C16-ФФ, 11200 пг/кв. фут C17-ФФ, 1238 пг/кв. фут C18-Ф, 314 пг/кв. фут C14-ДД и 127 пг/кв. фут C18-Д. Содержание ДД было средним по сравнению со случаями в Бингхамптоне и Сан-Франциско. Были госпитализированы 2 пожарных и 2 служащих, данных о хронических эффектах нет./24, с. 1297-1303/.

Между 1981 и 1985гг. в США произошло 8 пожаров трансформаторов, в том числе пожар в Белом Доме в 1985г. После всех пожаров требовалась длительная и дорогая очистка.

В Европе произошел единственный случай - пожар трансформатора в подвале жилого здания в Реймсе, Франция. Пострадало 342 человека, однако к концу 1985г. не было существенных различий в содержании ББ, ФФ и ДД в организме пострадавших и контрольной группы. Здание до сих пор закрыто. Исследования продолжаются /24, с. 1953-1955/.

Но в Европе произошло 20 взрывов и пожаров конденсаторов, чего не было в США /24, с. 1291-1295/. После срочной замены конденсаторов с ББ на новые, с новыми наполнителями аварии прекратились.

Следует ясно представлять, что: 1) ДД и ФФ не образуются при нормальной работе трансформаторов. Требуются высокие температуры и наличие кислорода; 2) электрическая дуга не приводит к образованию ДД и ФФ; 3) оптимальная температура образования ДД и ФФ 600-680°; 4) количество ФФ зависит от концентрации ББ в масле; 5) для образования ДД требуется присутствие полихлорбензолов /17, с. 109/.

В 1985г. были сформулированы правила по использованию ББ в трансформаторах /24, с. 1313-1323/:

- 1) запрещается использование сетевых ББ-трансформаторов с высоким вторичным напряжением (480 вольт и выше) около коммерческих зданий после 1.10.1990;
- 2) требуется установить до 1.10.1990 устройство электрической защиты на низковольтной вторичной обмотке и на высоковольтной обмотке радиальных трансформаторов при их использовании в или около коммерческих зданий;
- 3) запрещается дальнейшая установка ББ-трансформаторов в или около коммерческих зданий после 1.10.1985;
- 4) требуется регистрация до 1.12.1985 всех внешних ББ-трансформаторов с указанием ответственных за их ПБ и владельцев здания;
- 5) требуется маркировка всех внешних ББ-трансформаторов;
- 6) требуется удалить запасы всех горючих материалов от ББ-трансформаторов.

Это не означает прекращения выпуска ББ-трансфор-

маторов, но обращает внимание на их опасность. Аварии при пожарах хранилищ с арохлорами могут иметь катастрофические последствия. ДД четко идентифицированы только при пожаре в Бингхамптоне. Для их образования нужны полихлорбензолы. Проводятся исследования пиролиза трансформаторной жидкости /24, с. 1313-1323/.

В 1985г. были обнаружены следы 2,3,7,8-С1₄-Д в осадках из пульпы бумажной промышленности. Сточные воды бумажной промышленности были официально признаны источником загрязнения /15, с.2/. В сточных водах отбеливающих цехов уровни загрязнения были 10-414 ppb. Кроме того, 2,3,7,8-С1₄-Д был обнаружен в рыбе из тех рек, куда попадали стоки отбеливающих цехов бумажных фабрик. Уровни загрязнения рыбы от 5 до 85 ppb.

С июня 1986г. по январь 1987г. для определения источника загрязнения, количества сточных вод и концентрации ДД/15, SE 02/ был изучен материальный баланс и технология пяти бумажных фабрик, разработана аналитическая программа, проведено много анализов. Было показано, что 2,3,7,8-С1₄-Д/Ф являются основными компонентами смеси ДД/ФФ, рассмотрено влияние породы дерева на количество ДД/ФФ. Пробы для анализа отбирались в осветленной пульпе, в загрязненной воде и в сбросе после очистки. Установлено:

1) 2,3,7,8-С1₄-Д и Ф являются основными компонентами смеси ДД/ФФ в осветленной пульпе; 2) они образуются при осветлении крафт-пульпы из твердых и мягких пород дерева хлором и его производными (окисью хлора); 3) отношение Д и Ф почти постоянно для данной бумажной фабрики, но изменяется при переходе от одной фабрики к другой /15, SE 02/.

Загрязнение окружающей среды ДД/ФФ может происходить при работе двигателей внутреннего сгорания. Показано, что, если двигатель автомобиля работает на этилированном бензине с добавкой в качестве очистителя от копоти дихлорэтана, происходит выброс в атмосферу ДД и ФФ /17, с. 33/. Их общее количество составляет

30 - 540 пг - эквивалентов 2,3,7,8-С1₄-Д на 1 км. Если же используется неэтилированный бензин, то ДД/ФФ не образуются. Использование регенерированного отработанного масла в моторах также приводит к загрязнению как выхлопа, так и почвы. Анализ выхлопа автомобилей показывает наличие С1₆, С1₇ и С1₈-ДД и ФФ и сходен с анализом пепла ИСМ /24,с. 1923-1926/. Содержание С1₅-С1₈-ДД было на уровне ррв/17,с.48, 98/.

Ранее /17,с. 126; 24,с. 2111-2173/ отмечалось, что бром-аналоги диоксинов образуются при пиролизега-сителей пламени - полибромированных соединений. При производстве бромированных дифениловых эфиров также возможно образование небольшого количества дибензофурана, содержащего бром /15,с. 41/.

ГЛАВА 3. АНАЛИЗ ДД, ФФ И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

Всё увеличивающееся поступление ДД/ФФ в природу из самых разнообразных источников ставит вопрос о методах анализа. Если анализ этих соединений как обычных химикатов не представляет особых сложностей, и их структура неоднократно подтверждалась элементарным анализом, ИК-, УФ- и ПМР-спектрами, то качественное и количественное определение в природных объектах является чрезвычайно сложной, трудоёмкой и дорогой задачей. Так, стоимость анализа колеблется в зависимости от разных факторов и составляет от 500 до 2000 долл. Среднее время анализа измеряется месяцами /24, с. 1273-1280/, например, 3-6 месяцев для почвы/24, с. 1571-1576/. Однако по данным /17, с. 37/ требуется 15 часов для препаративной ГХ и 2 часа для элюирования с углеродной колонки. Два техника легко могут проэкстрагировать и приготовить 3 образца в день для ГХ/МС-анализа.

Не всякая лаборатория способна выполнить анализы природных образцов на ДД и др. В работе /24, с. 1941-1946/ рассмотрены возможности 55 лабораторий мира анализировать ДД и ФФ. Это хорошо известные исследовательские группы: из 55 лабораторий 25 - правительственные, 13 - академические, 8 - промышленные 6 - по частным контрактам и 3 других прикладные. 32 лаборатории находятся в США, 8 - в Италии, остальные 15 - в Японии, Южной Африке, Скандинавии и в других европейских странах. 37 лабораторий способны анализировать почву и осадки, 35 - пепел ПСМ, 33 - воду и рыбу, 31 - ткани животных и человека, 26 - сток ПСМ, 26 - промышленные химикаты, 21 - воздух, 19 - растения, 9 - образцы после пожара. Большинство работ

направлены на оценку загрязнений в природе, а не на источник этих загрязнений, за исключением работ по ПСМ. 45 лабораторий анализируют общие группы гомологов ДД - С₁₄-, С₁₅-, С₁₆-, С₁₇- и С₁₈- ДД. 45 лабораторий проводят анализ всех изомеров С₁₄-ДД. Значительная часть лабораторий занимается анализом ФФ и 33 лаборатории - анализом С₁₄-ФФ. Только 16 лабораторий сообщили о проведении анализов на С₁ - С₁₃ - ДД, о токсических свойствах которых мало что известно. Обычно анализы делаются на 12 из 210 ДД и ФФ. Некоторые методы анализа по меньшей мере вызывают удивление, например, кислотная или щелочная обработка водных образцов. Мало используется ЖХВР из-за отставания в создании стандартных колонок. Только 17 лабораторий используют положительную и отрицательную химическую ионизацию, 80% лабораторий не удовлетворены качеством промышленных стандартных растворов.

По-видимому, не случайно при анализе образцов и стандартов две лаборатории дали результаты, расходящиеся в 17 раз по ДД и в 5 раз по ФФ. В две другие лаборатории давали результаты, расходящиеся от 1,3 до 6,3 раза. Только наличие заведомых образцов ДД и ФФ и оборудования для ГХ - МС позволит получать совпадающие анализы /24, с. 1273-1280/.

Понятно стремление каким-то образом стандартизировать методику анализа в различных лабораториях. EPA (США) предложен метод 8290, который будет рассмотрен ниже /15, с. 16/.

Вопросы анализа природных образцов на ДД, ФФ и др. постоянно находятся в повестке дня симпозиумов /20/, специально создаются новые лаборатории. Так, в Онтарио, Канада, в связи с заражением озера Онтарио был организован отдел из 75 человек, а для функционирования лаборатории построена система независимой вентиляции и фильтров /80/. В 1984г. в рамках национальной программы США по токсикологии планировалось исследование токсического действия различных веществ, в

том числе и ДД. Одна из главных целей программы – разработка новых методов анализа ДД/ФФ. Всего на программу выделено 73 млн. долл. /81/. В Европе одной из лучших лабораторий по анализу ДД/ФФ считается лаборатория *Harwell*, Англия, оснащенная новым оборудованием стоимостью более 2,5 млн. фунтов стерлингов /155/.

Сложность анализа ДД, ФФ и др. в природных образцах заключается в том, что они обычно содержатся в чрезвычайно малых количествах (до фемтограммов, 10^{-15} г). Кроме того, в пробах обычно присутствует набор соединений с очень близкими физическими и химическими свойствами. Уже упоминалось, что диоксинов, имеющих бром и хлор, насчитывается около 5000 /17, с. 107/. О каких-либо качественных реакциях на присутствие ДД и родственных соединений в рассмотренной литературе не сообщается.

Существует множество вариантов анализа природных соединений на содержание ДД/ФФ. Все они укладываются в одну общую схему: 1) отбор проб, гомогенизация; 2) экстракция; 3) введение меток, стандартов; 4) очистка, осветление; 5) концентрация с помощью ЖХ и другими методами; 6) применение ГХ, ГХ-МС в различных комбинациях; 7) обсуждение и представление результатов.

1) Отбор проб, гомогенизация.

Растворимость ДД в воде очень низкая /24, с. 1397–1400/. В работе /24, с. 1127–1134/ приводится величина 200 пг/г. В любом случае приходится иметь дело с пробами воды большого объема – 10 л и более, поэтому разработан патрон с фильтром-поглотителем ДД/ФФ. В качестве поглотителя может быть использована смола ХАД-2 или сорбент с обращенной фазой (C_{18} -силикагель). Показано, что при работе с заведомым образцом 2,3,7,8- C_{14} -Д открывается до 60% введенного образца. Значительная часть ДД/ФФ может быть ассоциирована со взвешенными частицами в воде, что требует

дополнительной стадии фильтрации и отдельного анализа осадка. Патрон лишен этих недостатков.

Не представляет затруднений отбор проб почвы, ила, золы ПСМ, сажи в случае пожара. Для исследования зараженности поверхности определенную площадь протирают салфеткой, смоченной октаном /17, с. 200/. Для отбора проб пепла из ПСМ используют два метода: фильтрование дымовых газов через стеклоткань /24, с. 135/ или сбор его в электростатических фильтрах-осадителях или циклонах /24, с. 2093-2097/.

Гораздо более сложную техническую задачу представляет отбор проб в газовой среде (воздух, выхлопные и дымовые газы). Использование различных методик отбора проб приводит к тому, что измеренные уровни ДД/ФФ различаются в 10 и более раз /24, с. 1187-1192/. ДД и ФФ могут находиться в газовой, жидкой и твердой фазах. В газовой фазе их количество определяется уругостью паров при данной температуре /24, с. 1325-1332, 2073-2076/. В жидкой фазе ДД/ФФ оседают на капельках тумана и могут частично растворяться в них. В твердой фазе ДД и ФФ могут присутствовать в виде пыли, оседать на частицах пыли или пепла. Потери в любой из этих фаз скажутся на результатах анализа, поэтому в ФРГ, например, используют систему отбора проб, состоящую из фильтра, конденсатора и поглотителя. Сходные системы отбора газовых проб применяют в США и Японии. Это усложняет анализ /17, с. 113/.

Понятно стремление упростить и ускорить отбор проб. Предложено применять фильтр, импрегнированный парафином, или смолу ХАД-2. Смола выдерживает температуру до 90° и может быть помещена на различных участках тракта. Там, где стоит патрон с ХАД-2, не нужно ставить другие фильтры и поглотители. Авторы работы /24, с. 1187-1192/ считают, что улавливается до 95% общего количества ДД/ФФ. Стандартная методика позволяет уловить 73% ДД и 58% ФФ, длительность отбора проб сокращается с 4 часов до 0,5 часа. В ра-

боте /15, с. 33/ описаны конструкции тefлокового и титанового пробостборников с холодильником и двумя патронами для смолы ХАД-2. Кроме смолы ХАД-2 и парафина, как поглотитель и одновременно как фильтр используется пенополиуретан /15, с. 19; 24, с. 1193-1199, 1917-1922/, а также тефлон /82/.

Существуют различные приборы для отбора проб воздуха. Проблема состоит в полноте улавливания ДД и ФФ. Обычно используются сорбенты: силикагель, пенополиуретан, смола ХАД-2 и их различные комбинации. Изучено влияние скорости потока, относительной влажности и других параметров на поглощение ДД/ФФ /15, с. 31/. Отбор проб воздуха производят прокачиванием его через фильтр, а далее через трубку с флоризилом. Самым тщательным образом должно быть выбрано место отбора пробы /17, с. 200; 24, с. 1173-1178/.

Отбор проб тканей организмов также является предметом тщательных исследований. Вопрос в том, что брать, сколько брать и у кого брать? Описан метод определения 2,3,7,8-С1₄-Д в крови, мозге, лёгких, печени, почках, жире и т.д. /83/. Очевидно, что пробы ряда тканей могут быть взяты только у трупа, и это не даёт возможности проследить динамику загрязнений у данного организма. Отбор проб крови не составляет проблемы. Пробы жира берут либо у трупов, либо под местной анестезией /15, с. 113/. Пробы тканей затем подвергают гомогенизации /24, с. 1085-1090/, а твёрдые пробы высушивают и гомогенизируют /24, с. 1991-1994/.

2) Экстракция.

Отобранные пробы для выделения ДД/ФФ экстрагируют подходящими растворителями. Не все методы экстракции были проверены на заведомых образцах или исследованы на полноту извлечения /24, с. 1157-1164/. Для улучшения экстракции образцы предварительно обрабатывают щелочами или кислотами. Показано, что обработка образцов пепла, почвы, консервантов дерева HCl

улучшает экстракцию ДД и ФФ /24,с. 2093-2097; 2077-2080; 1135-1140/. Образцы биологических тканей гидролизуют щелочью /15,с. 93/, 40% КОН /17, с. 42; 83/ или кислотой /24,с. 1085-1090/(эти операции проводят не всегда).

Экстракция осуществляется следующими растворителями или смесями растворителей: толуол-метоксиэтанол /24,с. 1135-1140/, толуол /24,с. 1085-1090, 1135-1140, 2115-2120/, бензол /24,с. 1141-1146/, гексан /83/, хлористый метилен /82,84/, хлористый метилен-гексан-ацетон (15: 80: 5)/85/, петролейный эфир-ацетон-гексан-серный эфир (9 : 5,5 : 2,5 : 1)/24, с. 2103-2104, 2109-2110/, этиленгликоль /24,с. 1193-1199/, этоксиэтанол /24,с. 1187-1192/ и другими. Со смолы ХАД-2 ДД/ФФ обычно смываются ацетоном /24,с. 1127-1134/. Степени экстракции ДД/ФФ из пепла различными растворителями определены в работе /24,с. 1927-1930/. Испытаны толуол, вода, гексан, смеси метанол-вода. Наилучшим экстрагентом оказался толуол, который снимает до 90% ДД и ФФ.

Для экстракции больших проб воды (200 л и более) жидкостью тяжелее воды разработан специальный экстрактор /15,с. 18/. Иногда экстракт образца делят на две части и каждую анализируют на отдельные группы соединений /24,с.1091-1098/.

На кафедре прикладной химии Университета шт.Мичиган, США, по гранту фирмы *Dow Chemical* (250 тыс. долл.) разрабатываются способы выделения ДД из промышленных и городских сточных вод адсорбцией на глине или с помощью микроорганизмов /85/.

3) Введение меток, стандартов.

Обычно на этом этапе, иногда раньше, иногда позже, в пробу вводят метку(стандарт) для контроля процесса очистки и анализа. Вопросам приготовления и качества стандартных растворов посвящены работы /15, с.28,29; 17,с. 49; 24,с. 1947-1952/. В работе /15,

с. 29/ описывается приготовление, очистка и проверка качества стандартных растворов 17 наиболее токсичных изомеров и гомологов ДД и ФФ. Растворы готовились по строго определённой процедуре, проводились межлабораторные сравнения и сопоставления с независимыми стандартами.

В работе /24,с. 1947-1952/ показано проведение анонимного анализа коммерческих стандартов ДД. Таких стандартов стало больше, и сейчас возможно получить стандарт хотя бы одного из изомеров каждой группы (по хлору) ДД и ФФ. В стандартах обнаружены расхождения в концентрациях, загрязнения, входящие в растворитель (толуол), нерастворимые примеси. Отклонения в стандартах сильно влияют на точность анализа.

В работе /21/ описан синтез 1,2,3,4-С₁₄-7-фтор-Д, который может быть использован как стандарт. Наряду с такими немечеными стандартами /24,с. 2109-2110/ используются стандарты, несущие ¹³С, ³Н, ³⁴С-метки /15,с. 16; 24,с. 1941-1946, 2077-2080; 79/. Метод анализа 8290, представленный в работе /15,с.16/ требует использования в качестве стандарта 2,3,7,8-С₁₄-Д, меченый ¹³С. Возможно использование и других меченых ДД, кроме С₁₈-Д.

Обнаружение стандарта составляет в среднем 70-80%. Сравнимые результаты получаются при введении нескольких стандартов. В табл. 12 приводятся проценты и диапазоны обнаружения стандартов в различных образцах /24,с. 1941-1946/.

4) Очистка, осветление.

Экстракты, полученные на предыдущей стадии, содержат массу балластных веществ и далее подвергаются очистке, осветлению. Это один из самых трудоёмких этапов анализа /24,с. 2115-2120, 1099-1106/. Нередко очистку экстрактов проводят пропусканием их через колонку с активной окисью алюминия /15,с.5; 24,с. 1187-1192, 2077-2080, 2103-2104/, активированным флор-

Проценты и диапазоны обнаружения стандартов в различных образцах

Образец	Стандарт	Число данных	Средний % обнаружения	Диапазон обнаружения %
почва	2,3,7,8-C1 ₄ - Д	21	75	10-179
	C1 ₈ - Д	15	66	0-184
рыба	2,3,7,8-C1 ₄ - Д	11	71	6-150
	C1 ₈ - Д	5	70	10-110
вода	2,3,7,8-C1 ₄ - Д	13	80	40-110
	C1 ₈ - Д	10	82	40-116
пепел	2,3,7,8-C1 ₄ - Д	10	80	10-118
	C1 ₈ - Д	6	80	37-122

изилом /85/ силикагелем /15,с. 5; 82/, безводной содой /83/, активированным углем /15,с. 5/. Экстракты подвергают кислотно-щелочной /79,87/ или кислотной (концентрированная серная кислота) /24,с. 2103-2104/ обработке. Применяются и более сложные методы очистки: пропускание через многослойную колонку из силикагеля + 44% серную кислоту /силикагеля + азотнокислое серебро/ силикагеля + 33% едкий натр /24,с. 2093-2097/ или едкое кали /15,с. 93/. При этом порядок слоёв может меняться /24,с. 2093-2097, 1107-1112/. Иногда такие колонки дополняются колонкой с активированным углем на силикагеле /15,с. 93/ или волокне /24,с. 1107-1112/, а также колонкой с окисью алюминия /15,с. 93/. Используются колонки с последовательным расположением силикагеля, окиси алюминия и углеродной колонки марки Амосо АХ-21/15,с.13/Р.Е. Адамс и др. /24,с.1113-1121/ применили последовательно две колонки с окисью алюминия и силикагелем для выделения ДД и ФФ из масел, загрязнённых ББ. Гель-проникающая фильтрация применена авторами работ /17,с. 82; 24,с. 1085-1090/ для очистки экстрактов из рыбы и ила, а в работе/87/ для очистки биологических проб с высоким содержанием жира. Специфичность гель-проникающей хроматографии для определения ДД/ФФ в тканях животных существенно увеличивается добавлением миниатюрной колонки из активированного угля на стекловолкне сразу после колонки с гелем. Специальный аппарат позволяет элюировать сразу с трёх колонок с активированным углем размером 2,5 на 1,5 см (диаметр)/17,с. 37/.

И. Штиглиц и др. /24,с. 1135-1140/ подвергали экстракт из пепла криовысушиванию, а затем остаток экстрагировали толуолом.

5) Концентрация с помощью ЖХ и другими методами.

Совершенно очевидно, что использование для очистки и осветления экстрактов хроматографии одновременно служит одним из способов предварительного разделения,

концентрации экстракта /15, с. 93; 24, с. 1113-1121, 2077-2080, 2093-2097/. Другой способ концентрации - упаривание экстракта с последующей обработкой остатка подходящим растворителем.

Чаще всего концентрация и предварительное разделение экстрактов производится на колонках с силикагелем /24, с. 1931-1934/, окисью алюминия различной активности /15, с. 21; 17, с. 74, 82; 24, с. 1085-1090, 2077-2080, 2103-2104; 83; 88/ или активированном угле /17, с. 82; 24, с. 1085-1090, 2103-2104; 88/ на обращенных фазах: цианопропил, дифенил, фенил, C_8 - C_{18} - силикагелях /15, с. 21; 17, с. 74; 24, с. 1123-1126/, на флоризиле /88/. Разработана полупрепаративная ГЖХ на бондапак - NH_2 и обращенных фазах /15, с. 15/. Многостадийная система анализа на ДД и ФФ сложной смеси отходов производства пентахлорфенолята натрия с помощью ЖХВР на окиси алюминия и обращенной фазе описана Х.Хагенмайером и А. Берхтольдом /24, с. 1991-2000/. Используя систему ЖХВР, удалось очистить и выделить ДД и ФФ из сложных природных образцов. Были взяты две колонки, одна из нормальной фазы сферосорб, другая - из обращенной фазы микропак МСН-10. Собранные фракции проанализированы различными методами /24, с. 1141-1146/. В работе /15, с. 69/ показано, что для сорбции и концентрации ДД из водных водноацетоновых и др. растворов могут быть использованы монтморрилониты-цеолитоподобные микропористые сорбенты, часть катионов на поверхности которых заменена на оксисилициевые и цетилпиридиниевые группы. ДД могут быть элюированы с таких глин, сконцентрированы и уничтожены.

6) Применение ГХ, ГХ-МС в различных комбинациях

Следующий этап можно считать собственно анализом, качественным и количественным определением ДД, ФФ и пр. Это самый дорогой этап, поскольку здесь используется самое современное и дорогостоящее оборудо-

вание — газовые и газожидкостные хроматографы, масс-спектрометры с сопутствующим оборудованием. Нет смысла перечислять марки оборудования, использованного в рассмотренных работах. По-видимому, подходит любой газовый хроматограф и масс-спектрометр, обладающий высокой точностью, чувствительностью и устойчивостью в работе. Некоторые условия проведения анализов представлены в табл. 13.

Следует отметить, что пока нет возможности заранее предсказать, какой образец, на каких колонках и в каких условиях следует анализировать. Имеется замечание общего характера: более полярные колонки мало подходят для скрининговых исследований (SP 2330, DB 225, *Silar* 10 c). В ряде работ просто сообщается о применении ГХ-МС без описания условий /15, с. 5, 16, 79, 93; 17, с. 37, 39, 42, 50, 112, 129; 24, с. 1091-1106, 1157-1164, 1935-1940, 2109-2110, 2103-2104; 79; 80; 84; 88-90/. Использование метода химической и электронной ионизации в масс-спектроскопии позволило создать селективную высокочувствительную систему детекции, которая может быть использована для анализа ДД/ФФ в окружающей среде /17, с. 40/. В работе /92/ обсуждаются возможности метода мониторинга по нескольким селективным ионам диоксинов. После описанной предварительной обработки образец вводят в хроматомасс-спектрометр с ионизацией электронным ударом. 2,3,7,8-С1₄-Д идентифицируют по времени удерживания и трём ионам *m/e* 320, 322 и 324. Данный метод обеспечивает высокую чувствительность и специфичность индикации ДД в природе. Обоснованность такого подхода обсуждается в статье /24, с. 1435-1443/.

Для быстрого селективного определения субнанogramмовых количеств 2,3,7,8-С1₄-Д в поле создан передвижной масс-спектрометр ММ-1. Ввод образца осуществляется с помощью никелевой нити, покрытой силиконом и нагретой до 200°, через капиллярную колонку с

Таблица 13

Колонки и условия для анализа ДД,ФФ и ББ

Колонка	Длина м	Диаметр мм	Жидкая фаза	Температура С°	МС	Ссылка
ДР - 5	30			320	МСВР	24,с.1931-1934
ДВ - 5	60			320	МСВР	- " -
Силар 10с	30			250		24,с.1991-1994
ДВ - 5	30	0,25		320	МСВР	15,с. 36
ДВ - 5	30	0,25	SE - 54	250	МСВР	24,с.1193-1199
SP - 2330	60	0,25	цианопроп.	250	МСВР	22;24,с. - " -
SE - 54	50	0,32		285	МС	24,с.2093-2097
SP - 2331	30			250	МС	24,с.1187-1192
Кварц МХО	0,12	22	SE - 52	300	МС	82
Стекл. капл	40	0,35	OV - 101	220	МСВР	83
WCOT	50	0,31	OV 1,FS - WCOT	260	МС	24,с.1085-1090
ОТС	30	0,106	силар 10 с		МС	- " -
WCOT	50	0,2	OV - 17 иммоб.	250	МС	- " -

Продолжение таблицы 13

SR - 2331					МСНР 17,с. 113
Ср <i>Wax</i> 52 СВ	50	0,32		270	МСВР 24,с.2077-2080
SR 2330	60	0,25		240	МСВР - " -
Ср сил 88	50	0,25		240	МСВР - " -
ДВ - 5	30	0,32	н		
		0,25		275	МСВР 24,с.1135-1140
ДВ - 5	30	0,32		300	МСВР 24,с.1141-1146
Стекл. кол					
<i>Supersorbt</i>					
100-200 меш	2		0 - 17, - 1		84
Е 30	30	0,25	.		86
Стекл. кол	0,5	6	0 -210,0 - 17		
			хромосорб		МСНР 24,с.1107-1112
SR 2340	60	0,25		240	МСВР - " -
Хромпак					
Ср сил 88	60	0,22		240	МСВР 24,с.1113-1121
SE - 54	25	0,32		300	МСВР - " -
Силар 10 с	55		пианосилоксан		15,с. 3 226
ДВ - 5	60		5% силиксана		- " - 226
ДВ - 25	30		25% силиксана		- " - 226
ДВ - 225					- " - 226

Продолжение таблицы 13

ДВ - 5	30	0,25			МСНР	90
Силар 10 с	55	0,27			МСНР	90
капил. кол	50	0,25	OV - 101	270	МС	24,с.2027-2030
Дексил 410	30	0,25		265	МС	- " -
SR 2250	30	0,25		260	МС	- " -
Капил. кол	40	0,25	OV - 101	270	МС	- " -

ДВ - 5

на пл.

кварце

МСВР 15,с. 13

Е - 54. Газ-носитель - обыкновенный воздух. Прибор позволяет быстро проводить скрининг /24,с. 2031-2034/

В обзоре /93/ представлены достижения в области масс-спектрометрии за 1981-1982 гг. Приведены работы по применению тандем-масс-спектрометрии для детекции 2,3,7,8-С₄-Д, уровень детекции 50 пг. Об ещё более низком уровне детекции 2,3,7,8-С₄-Д (10 - 10г) при достаточной скорости анализа сообщается в работах по тандем-масс-спектрометрии /94,95/.

Сравнение результатов, полученных с помощью ГХ - МСНР, ГХ - МСВР и ГХ - МС-МС показывает, что легче всего идёт работа на ГХ - МСВР. Не все экстракты поддаются анализу даже после тщательного осветления. Нередко трудно соблюдать сходство условий, чтобы иметь возможность сравнить результаты /24,с. 1147-1156/. Тем не менее, применение ГХ - МСНР - МСНР позволяет быстро анализировать образцы почвы, рыбы и др. на содержание ДД/ФФ на уровне РРТ. Использование ГХ-МС - МС позволяет значительно уменьшить число химических обработок перед инструментальным анализом и сократить время анализа /15,с. 22-25/.

В работе /24,с. 1601-1604/ сообщаются относительные коэффициенты чувствительности для 22 С₄-ДД при ионизации их электронным ударом. Использовалась капиллярная колонка Сп сил 88 с масс-спектрометром с разрешающей способностью 10 000. Однако при такой высокой разрешающей способности происходит снижение чувствительности прибора. Чтобы этого избежать и определять ДД на уровне фемтограмм, предложены ион-оптические приставки и контроль с помощью компьютера /15,с. 26/.

Использование малых и средних ЭВМ в качестве систем сбора и обработки данных ГХ - МС значительно повышает эффективность этого метода. В таком случае информация, получаемая при анализе сложных смесей, даёт возможность почти автоматически идентифицировать

все компоненты этих смесей. Однако высокая стоимость и сложность аппаратуры не позволяет повседневно и повсеместно использовать такие системы в клиниках или для диагностических целей. Внедрение микропроцессоров и разработка специальных масс-спектрометров может удешевить и упростить эту систему /96/.

Для упрощения процесса анализа с применением более дешевых приборов предприняты попытки использовать ЖХВР на нормальной или обращенной фазе /15, с. 21; 24, с. 1141-1146, 1123-1126/. Другое направление - усовершенствование ГХ. Так, термомодулированный электронзахватный детектор обеспечивает высокую чувствительность и селективность при скрининге проб на содержание ДД и позволяет обходиться без дорогостоящего процесса очистки проб /97/. Разрабатывается метод двумерной ГХ: проба последовательно делится на двух системах и лишь затем вводится в МС. Получаются как бы отпечатки пальцев /15, с. 7/.

Показана уникальная возможность отделения 2,3,7,8-С1₄-Д и Ф от других С1₄-изомеров с помощью колонок с полисилоксановой жидкокристаллической пленкой. Возможен анализ смеси С1₄-С1₈-ДД за один проход /15, с. 9; 17, с. 36/.

Очень полезным оказалось использование для анализа ДД/ФФ МС с отрицательными ионами /15, с. 12/.

Разработан метод расчёта времени удерживания для ДД в условиях хроматографии. Он основан на определении

вклада во время удерживания каждой половины молекулы ДД /15, с. 42/.

Оценена возможность применения ЯМР, ¹³С-ЯМР, ИК - спектроскопии, а также таких методов как ферментативный и иммунофлуориметрический /98/, радиоиммунный анализ /90/.

С целью повышения чувствительности определения 2,3,7,8-С1₄-Д в образцах проверялась возможность ком-

бинирования-биоаккумуляции ДД в печени кролика с последующим определением их с помощью ГХ-МС. Предложенный метод позволил определить 2,3,7,8-С1₄-Д в концентрации 2х10⁻⁷ мг/л при полноте определения 83% и выше /99/.

В работе /100/ исследована *in vitro* способность сажи от горения ББ вызывать кератинизацию. Обнаружена хорошая корреляция с методом ГХ-МС. Авторы предполагают, что модель кератинизации *in vitro* может быть использована в качестве полуколичественного метода исследования на диоксиноподобную активность.

Использование моноклональных антител с высоким сродством к 2,3,7,8-С1₄-Д обеспечивает чувствительность радиоиммуноанализа 1 нг/мл /15, с. 11; 101; 102/.

Для определения ДД/ФФ/ББ в пищевых продуктах /103/ и в продуктах пиролиза замедлителей пламени /15, с. 79/ разработан чувствительный биологический тест, основанный на возрастании активности гидроксилазы арилуглеводородов в присутствии этих веществ. Предел обнаружения 2,3,7,8-С1₄-Д 10 пг. Хорошая корреляция с данными ГХ-МС /24, с. 2105-2107/.

7) Обсуждение и представление результатов.

Полученные в результате анализа данные о содержании ДД/ФФ в образце имеют ценность в том случае, если известен предел определения для данной аналитической системы и степень извлечения загрязнений из образца. Предел определения зависит от многих факторов: размера образца, обнаружения метки, чувствительности инструмента, степени химического осветления и пр. /24, с. 1941-1946/. Сравнение пределов определения, полученных в различных лабораториях, очень сложно. Групповой анализ ДД/ФФ ухудшает предел определения по сравнению с определением одного изомера. При обсуждении пределов измерения во внимание должны быть приняты следующие моменты:

а) что такое предел определения? Формулировок много, они основываются на различных исходных данных. Наиболее общая формулировка предела определения – это наименьшая концентрация вещества в образце, которая может быть определена.

б) количественная характеристика, точность и достоверность данных. Имеются полезные рекомендации по количественной характеристике предела определения: $\bar{b} = \frac{b_{обц} - b_{хол}}{b_{обц}}$, где $b_{обц}$ – данные, полученные из анализа; $b_{хол}$ – данные холостого опыта; все величины меньше $3\bar{b}$ считаются сомнительными и неопределёнными; предел определения равен $3\bar{b}$; область менее определённых величин $3\bar{b} - 10\bar{b}$; область количественных определений более $10\bar{b}$.

в) техника измерения. За 18 последних лет предел определения снизился с 500 пг до 1 пг за счёт развития приборного парка, применения маркеров, многочисленных улучшений процедур очистки.

г) тип исследуемых веществ. Если для неполярных технических продуктов предел определения лежит в районе ppv , то при анализе почвы, воды, пепла – в районе ppq . Обычно теоретический предел определения никогда не достигается: мешают остаточные загрязнения в образце, химические шумы в лаборатории. Предел определения в $10\ ppv$ является приемлемым для многих образцов /24, с. 1099-1106/.

Степень извлечения ДД/ФФ из образца также зависит от многих факторов: природы образца, методов экстракции и т.д. Обычно она колеблется от 0,55 до 0,95, высокие значения редки /24, с. 2109-2110/. Так, в ра-

боте /85/ сообщается о степени извлечения 0,9; в /88/- 0,8; в /24, с. 1941-1946/- 0,7-0,8; в /17, с. 37/ - 0,9. Могут быть получены завышенные результаты /24,

с. 1085-1090/ - для 2,3,7,8-С1₄-Д - 0,75 - 1,02; для С1₈-Д - 0,82 - 1,09. Степень извлечения обычно определяется по степени обнаружения метчика.

Предел обнаружения 2,3,7,8-С1₄-Д в работе /90/ 1 нг/мкл. Тщательное соблюдение регламента анализа позволяет определять пико- и даже фемтограммовые количества ДД/ФФ /17, с. 36; 24, с. 1085-1090/.

Сложной задачей может оказаться превращение данных ГХ-МС в концентрации ДД/ФФ. Здесь много зависит от различных критических факторов. Обычно в статьях порядок такого превращения не описывается. Для увеличения сравнимости результатов различных исследователей и улучшения качества данных разработаны рекомендации по проведению исследований и представлению данных /24, с. 1157-1164/: а) должны быть определены все компоненты смеси ДД и ФФ; б) должны быть включены, когда возможно, дополнительные данные (% липидов, источник и т.д.); в) даётся описание методик, необходимых для анализа; г) должно быть приведено как можно больше данных об образце: время и место сбора, способ сбора, методика гомогенизации, условия хранения и т.д.; д) должны быть приведены данные об уровнях метчиков; е) следует дать детальное описание методов анализа или ссылки на соответствующие статьи; ж) необходимо описание условий ГХ-МС, энергия электронов и т.д.; и) должны быть даны % обнаружения метчиков и предел определения; к) должны быть описаны методы расчётов пределов обнаружения; л) предел определения должен учитывать % обнаружения, чувствительность прибора и перекрытие уровней; м) в пробу следует вводить более одного метчика; н) следует дать чёткое описание метода количественного анализа; о) должна быть приведена хроматограмма образца и число обнаруженных изомеров; п) рекомендуется использование стандартизированной номенклатуры. Кроме того, рекомендуется приводить отношение сигнал/

шум при низком уровне метчика /15,с. 27/.

Неоднократно предпринимались попытки упростить процесс анализа, были исследованы стадии подготовки и проведения анализа. Показано, что этот путь может быть сокращён /24,с. 2116-2120/.

ГЛАВА 4. КРАТКИЙ ОБЗОР ДЕЙСТВИЯ ДД, ФФ И ДР. НА ОРГАНИЗМЫ.

Основная масса просмотренной литературы в той или иной мере касается токсикологических свойств ДД/ФФ. И это понятно: самый важный вопрос — действие ДД/ФФ на человека — пока остается открытым. Может оказаться, что 2,3,7,8-С1₄-Д очень опасен для людей, но пока нет данных о том, что хотя бы один человек умерот ДД /119/. Мнение о чрезвычайной токсичности ДД основано на токсичности 2,3,7,8-С1₄-Д для морских свинок — ЛД₅₀ 0,6 мкг/кг. ЛД₅₀ для крыс равно 0,045 мг/кг. Морские свинки заболевают немедленно после затравки, смерть наступает через неделю. Сравните эти величины с данными табл. 14.

Таблица 14

Летальные дозы некоторых ядов /104/

Вещество	Животное	Летальная доза, моль/кг веса
Ботулинтотксин А	мышь	$3,3 \times 10^{-17}$
Токсин столбняка	мышь	$1,0 \times 10^{-15}$
Токсин дифтерии	мышь	$4,2 \times 10^{-7}$
Буфотоксин	кошка	$5,2 \times 10^{-7}$
Кураре	мышь	$7,2 \times 10^{-7}$
Стрихнин	мышь	$1,5 \times 10^{-6}$
Мускарин	кошка	$5,2 \times 10^{-6}$
Диизопропилфторфосфат	мышь	$1,6 \times 10^{-5}$
Цианистый натрий	мышь	$2,0 \times 10^{-4}$

Воздействие ДД/ФФ на живую природу чрезвычайно обширно, многогранно и, по-видимому, очень опасно. Одним из проявлений осознания этой опасности являются материалы многочисленных конференций, съездов, обзоры и книги / 6; 19; 34; 41; 52; 60; 105; 109/, посвящённые токсикологии ДД/ФФ и, в частности, воздействию их на стдельные виды организмов.

Так, 2,3,7,8-С1₄-Д увеличивает частоту реверсий в сторону образования стрептомицинорезистентных штаммов *E. coli*, обуславливает диплоидность и хромосомные аномалии, вызывает мутации у *Salmonella typhimurium* и *E. coli* /24, с. 1815-1823; 109/. Была определена бактериальная мутагенность для *Salmonella typhimurium* соединений: 2-нитро-, смеси 2-нитро-7-С1- и 2-нитро-8-С1-, 7-нитро-2,3-С1₂-, 8-нитро-2,3,7-С1₃-, 2-нитро-1,3,7,8-С1₄- и 3-нитро-1,2,4,7,8-С1₅- ДД с метаболическим активатором из печени крысы и без него. Все перечисленные соединения в той или иной мере обладают мутагенной активностью. С увеличением содержания хлора активность значительно уменьшается. Было установлено, что некоторые нитро-ББ также обладают мутагенной активностью /24, с. 1961-1964/.

В обзоре /110/ упоминается, что микроорганизмы, метаболизирующие 2,3,7,8-С1₄-Д, неизвестны. Позднее сообщалось /5/, что ЕРА, США, изучает возможность применения биологических методов (использование дрожжей, грибов, генетически изменённых бактерий) для уничтожения ДД/ФФ. На 1985г. на финансирование работ ЕРА запрашивалось около 2 млрд. долл.

Обычно ДД и ФФ входят в состав сложных смесей, например, АО /40,56,57/, и проследить воздействие на растения каждого компонента затруднительно. Эксперименты по выращиванию кукурузы и бобов в горшках с почвой, загрязнённой 2,3,7,8-С1₄-Д в концентрациях 1-752 ppb, с целью определения способности высших растений поглощать, переносить и накапливать его, привели к выводу, что в корнях и в осадке от промывки растений

диоксина содержится больше, чем в почве. Ещё раньше было показано, что корни поглощают из питательного раствора 90% введённого туда 2,3,7,8-С1₄-Д, меченого тритием. Однако выше корня не было обнаружено увеличения концентрации диоксина или его содержания в почве в течение контрольного времени. Было обнаружено увеличение концентрации диоксина в растениях, растущих рядом с зараженными горшками. Похоже, 2,3,7,8-С1₄Д, поглощается из газовой фазы, и этот процесс является доминирующим. Поглощение ДД корнями требует осторожности при использовании в пищу моркови, картофеля и других корнеплодов /24, с. 1387-1388/.

Ранее /24, с. 1991-1994/ уже упоминалось высокое загрязнение ДД/ФФ почвы на свалке Фольгермерпольдера, Голландия. Анализ земляных червей на эти соединения обнаружил их накопление. Данные показывают, что идёт сложный процесс бионакопления липофильных соединений. Это противоречит сообщениям из Севезо, Италия, что после аварии черви, жабы и змеи имели как во всём теле, так и в печени концентрацию ДД, сравнимую с концентрацией в верхнем слое почвы: 0,1 - 12 ррв. 2,3,7,8-С1₄-Д не действует на молодых или взрослых дафний при концентрации выше 1030 ррф. при экспозиции 48 часов с последующим наблюдением в течение недели /24, с. 1503-1511/. Исследование голубых мидий в заливе Осака, Япония, показало, что все образцы содержат С1₄-С1₈-ДД, а также ФФ и ББ /17, с. 92/. Неоднократно встречаются в литературе указания о наличии в рыбах ДД/ФФ /17, с. 33, 82, 132; 24, с. 1379-1388, 1635-1639, 2103-2104; 80; 87/, однако данных о характере воздействия ДД/ФФ на рыб найдено мало. Описано влияние 2,3,7,8-С1₄-Д на ранние стадии развития щуки /113/.

Механизм накопления ДД/ФФ в рыбах неясен. Известно, что молекулы с поперечным сечением больше чем 0,95 нм не способны накапливаться в них. Были проведены исследования накопления в самцах и самках гуппи

C1₁-; 2,7-C1₂-; 1,2,4-C1₃; 1,2,3,4-C1₄- и C1₈-ДД; а также C1₈-Ф, мирекса, 2,4,5-C1₃- и C1₁₀-ББ. Эти соединения вводили в пищу и в воду. C1-Д не был определен в гуппи, так как, возможно, он выводится в результате метаболизма. Содержание ДД и ФФ в гуппи через 31 день водной экспозиции было очень низким, что соответствует коэффициенту биоаккумуляции 800-2500. Но даже через 82 дня пищевой экспозиции в гуппи не наблюдалось заметных количеств ДД/ФФ, в то время, как ББ были в высоких концентрациях. Авторы делают вывод, что ДД и ФФ в рыбе не накапливаются /24,с. 1985 - 1986/. Более детально эта же проблема на гуппи рассмотрена в работе /2049-2052/. Выводы: 1) биоаккумуляция ДД и ФФ несравнима с ББ и не может быть предсказана на основе физико-химических свойств, подобных растворимости в воде; 2) константа скорости ввода ДД/ФФ находится в соответствии с теорией аккумуляции гидрофобных веществ рыбой; 3) только метаболизм не может объяснить отсутствие накопления многих ДД/ФФ в рыбе; 4) накопление ДД/ФФ в рыбе может быть объяснено комбинацией процессов.

Изучение действия 2,3,7,8-C1₄-Д на гольянов показало, что фактор бионакопления колеблется от 2000 до 26000 и зависит от длительности экспозиции. Смерть наступает через несколько недель после 1 дня экспозиции при концентрации 2,3,7,8-C1₄-Д 7,1 нг/л. Время достижения 90% насыщения составляет 48 дней /24,с. 1503-1511/.

Балтийский лосось содержит 150-500 ррв ББ и 30-100 ррв хлорфенолов, 1-15 ррв ДД + ФФ. В двух случаях найдено 9 ррв 1,2,3,7,8-C1₅-Д и 3 ррв 2,3,4,7,8-C1₅-Ф /17,с. 86/.

Для оценки относительной токсичности ДД и ФФ были использованы мальки радужной форели /24,с. 1165-1172/.

Из всех 22 изомеров ДД, содержащихся в пепле ПСМ, карпы, обработанные экстрактом из пепла, накап-

ливают только 2,3,7,8-С1₄-Д и содержащие хлор в положениях 2,3,7,8. Уровни ДД в рыбе не связаны напрямую с уровнями в пепле. Сравнение содержания ДД в пепле и карпе приведены в табл. 15.

Таблица 15

Содержание ДД/ФФ в пепле и в карпе
/24, с. 2023-2026/

Вещество	Пепел мг/г	Карп мг/г
1,3,6,8-С1 ₄ -Д	48000	не определ.
1,3,7,9-С1 ₄ -Д	45000	не определ.
2,3,7,8-С1 ₄ -Д	2000	7,5
1,2,3,7,8-С1 ₅ -Д	-	43
1,2,3,6,7,8-С1 ₆ -Д и		
1,2,3,4,7,8-С1 ₆ -Д	15800	105
1,2,3,4,6,7,8-С1 ₇ -Д	53000	104
1,2,3,4,6,7,9-С1 ₇ -Д	54000	2
2,3,7,8-С1 ₄ -Ф	-	7,6
1,2,3,7,8-С1 ₅ -Ф	-	14
1,2,3,6,7,8-С1 ₆ -Ф	-	24
1,2,3,4,6,7,8-С1 ₇ -Ф	-	27

Определено, что период полураспада ДД в рыбе составляет 300-320 дней. Чем выше содержание хлора в веществе, тем хуже оно вымывается из карпа. Наивысшее содержание 2,3,7,8-С1₄-Д в жире, печени и в мозге (300,150 и 370 мг/г).

По данным работы /73/ в рыбе из водоёмов, расположенных в промышленных районах, концентрация 2,3,

7,8-С1₄-Д достигает 20 нг/кг.

Концентрация ББ в озёрной форели одного возраста из озера Онтарио снизилась от 8 мг/кг в 1977 г. до удовлетворительных значений в 1981 г., но средняя концентрация ББ за период 1981 - 1983 гг. увеличилась. Концентрация 2,3,7,8-С1₄-Д в рыбе из этого озера колеблется от менее 3,2 нг/кг до 107 нг/кг и имеет тенденцию увеличиваться в более взрослых особях, что указывает на продолжающееся загрязнение озера. Попадание в озеро 5 - 50 г 2,3,7,8-С1₄-Д в год увеличивает его концентрацию в рыбе на 10-20 нг/кг /24,с. 1405 - 1416/.

Анализ стоков завода в Мидланде, США, обнаружил 2,3,7,8-С1₄-Д на уровне 50 ррр; в рыбе из протекающей рядом реки - до 100 ррр; тогда, как за несколько лет до этого в рыбе содержалось 0 - 0,19 ррр при пределе обнаружения 0,02 ррр. Найдены ещё 16 изомеров С1₄-Д. Фактор накопления в рыбе оценивается в 6 600. Образцы рыб были собраны из 19 рек шт. Мичиган, США и из озёр Мичиган и Эри. В 34 из 62 рыб 2,3,7,8 - С1₄-Д не был обнаружен. В других уровень был ниже 17 ррр; при пределе обнаружения 12 ррр. 586 ррр; были наивысшей величиной в этих образцах /37/.

Полихлорированные соединения обнаружены в большом количестве в рыбьем жире для детей из печени рыб / 24,с. 1429-1433/.

Сходство и различие реценторов ДД из организмов млекопитающих и немлекопитающих, в том числе рыб, рассмотрены в работе /24,с. 1665-1672/.

Огромная площадь в районе Великих озёр, США, опустела от катастрофического воздействия 2,4,5-С1₃-ФУК и примеси в ней 2,3,7,8-С1₄-Д. В яйцах колонии чаек его концентрация достигает величины 0,013 мг/л (залив Сагино), 0,009 мг/л (оз. Гурон), а в яйцах, собранных в 1971 г. на оз. Онтарио, концентрация составляет 0,116 мг/л /114/. Изучение распределения ряда ДД и ФФ в яйцах чаек с озёр Онтарио и Мичиган с

1974 по 1985 гг. показывает, что установилось равновесие между поступлением ДД/ФФ и их удалением /17, с. 85; 24, с. 1405-1416/.

Наличие ДД, ФФ и ББ в организме птиц отмечалось в работе / 24, с. 2103-2104/, а пентахлорфенола и сопутствующих ему ДД/ФФ в бройлерных курах в работе /115/.

Голуби являются удобными и чувствительными биологическими индикаторами загрязнений. Они были отловлены в парке Акабана, в Токио. Очень небольшие количества 2,3,7,8-С1₄-Д были определены в жире грудных мышц - 0,4 пг/г жира. Это подтверждает относительно низкий вклад атмосферного загрязнения организма ДД. С1₈-Д определён в концентрации 3,1 ррв в жире и 1,2 ррв в печени /17, с. 72/. В органах и тканях белохвостых орлов с Балтики содержится 1 - 6 x 10⁵ ррв ББ, 100 - 900 ррв - хлорфенолов и 10 - 100 ррв ДД и ФФ /17, с. 86/.

В экспериментах на животных исследуется токсическое действие ДД, ФФ, ББ и др., проверяется токсичность различных препаратов, гербицидов, экстрактов и т.д., содержащих эти вещества / 56, 74, 109, 116-117/.

Токсикологические исследования проводятся также на культурах клеток различных органов и тканей человека, мышей, крыс, хомяков, обезьян и свиней. Обсуждается эффективность использования культур клеток /118/ для этих исследований. Крысы и мыши часто применяются в качестве лабораторных животных. Так, на крысах исследовалось токсическое действие С1₈-Д. Самцы крыс получали по 50 мкг (4_μСi)¹⁴С-С1₈-Д на кг веса в 1 мл кукурузного масла 5 раз в неделю в течение 13 недель. С1₈-Д плохо поглощается в пищеварительном тракте крыс; то, что поглощается, на 97% концентрируется в печени, значительно меньше в жире. Период полураспада в организме крысы для него составляет несколько месяцев, поэтому возможна его биоаккумуляция. Отмечено действие С1₈-Д на кровь, лёгкая анемия, изме-

нения в печени и в ферментной системе печени. Можно принять, что С18-Д обладает 0,01 - 0,001 активности 2,3,7,8-С14-Д на ферменты. Острая токсичность мала, но заметна хроническая токсичность /15, с. 80/.

¹⁴С-1,2,3,7,8-С15-Д (доза 8,4 - 10 мкг/кг веса) также локализуется, главным образом, в печени и в жире. Это соединение считается более устойчивым в природе, чем 2,3,7,8-С14-Д. Оно хуже сорбируется из пищи. Период полураспада его 29 ± 3 дня, 2,3,7,8-С14 - 17 - 31 день (для крысы). Обнаружено 3 метаболита фенольного характера /24, с. 1473-1476/.

Исследование острой оральной токсичности 1,3,6,8- и 1,3,7,9-С14-ДД для крысы показало, что их ЛД₅₀ превышает 5000 мг/кг /31/.

2,3,7,8-С14-Д является антагонистом эстрадиола и полностью блокирует его действие в организме самки крысы /17, с. 57/, влиянию 2,3,7,8-С14-Д и некоторых ФФ и ББ на почки, печень, на состояние ферментной системы печени, на состояние эндокринной и центральной нервной системы (цнс) крыс посвящены работы /15, с. 56; 17, с. 58, 60, 70; 24, с. 1681-1686, 1715-1723, 1745-1748; 1905-1911, 1971-1976, 2085-2089, 2125-2128; 119-121/.

Фактор биоконцентрации для крыс, получавших с пищей 2200 нг/кг, 210 нг/кг и 2,2 нг/кг 2,3,7,8-С14-Д составляет 10,9 - 24, 5 в печени и 3,7 - 24, 5 - в жире /24, с. 1495-1502/.

Метаболизм ряда ФФ - 1,3,7,8-; 2,3,6,8-С14-ФФ; 2,3,4,7,8-; 1,2,3,4,8-; 1,2,3,7,8-С15-ФФ; 1,2,3,6,7,8-С16-Ф и 1,2,3,4,6,7,8-С17-Ф в органах и тканях крыс обсуждается в работе /15, с. 50/. Основными метаболитами являются метокси-производные. Наиболее сложно протекает биотрансформация 2,3,4,7,8-С15-Ф, где идентифицировано 9 из 10 метаболитов. Медленно проходит метаболизм С16- и С17-ФФ, особенно при содержании по 3 атома хлора в каждом кольце.

Группа крыс находилась 13 недель на диете, содер-

жашей: 2,3,4,7,8-С1₅-; 1,2,3,7,8-С1₅-ФФ и 1,2,3,6,7,8-С1₆-Ф, каждый в дозах 2,20 и 200 мг/кг пищи; 1,2,3,4,8-С1₅-Д, 600 и 6 000 мг/кг пищи и 1,2,3,7,8-С1₅-Д, 20 и 100 мг/кг пищи. Другой группе с пищей вводилась смесь 2,3,7,8-С1₄-; 1,2,3,7,8-С1₅-; 2,3,4,7,8-С1₅-ДД и 1,2,3,6,7,8-С1₆-Ф на уровнях 2, 10, 20, 100 ррв соответственно и с 10-кратным разбавлением. Эти пропорции примерно соответствуют их присутствию в коровьем молоке. Во всех случаях наблюдались токсические синдромы: уменьшение потребления пищи, снижение веса тела, атрофия тимуса, изменения в печени, желтуха. Однако были большие различия в дозах, требуемых для одинакового эффекта: действие 2,3,7,8-С1₄-Д оказалось менее выраженным. Составлены эквиваленты токсичности, вклад в общую токсичность аддитивен от каждого компонента смеси /15,с. 51/. Аналогичное исследование было проведено на крысах при соотношении ДД/ФФ близком к их соотношению в женском молоке. Все симптомы соответствовали выше описанным. Полученные данные показывают, что коцепция "С1₄-Д" - эквивалента может не соответствовать реальному положению дела /15,с. 53/.

Исследование эмбриотоксичности 2,3,7,8-С1₄-Д показывает, что, возможно, она является в большей степени результатом действия вещества на материнский организм, чем на эмбрион на стадии развития /15,с. 54/. Сравнение его действия на крыс и морских свинок проведено в работе /15,с. 55/. От одинаковых токсических доз 2,3,7,8-С1₄-Д крысы постепенно выздоравливают через 4 недели после затравки, в то время как морские свинки не выздоравливают и после 16 недель. Действие 2,3,7,8-С1₄-Д на морских свинок рассмотрено также в работе /128/.

Основная причина гибели отравленных ДД/ФФ крыс - поражение печени. В то же время 2,3,7,8-С1₄-Д - мощный канцероген для крыс. При дозах 10-100 мг/кг резко увеличивается число случаев рака печени, при более

высоких дозах – рака рта, носа, лёгких. Различные формы рака вызывают у крыс дозы 22, 210 и 2 200 ppт. /24, с. 1815–1823/. По расчётам 2,3,7,8-С1₄-Д для крыс и мышей в 3 раза более сильный канцероген, чем афлатоксин В. Однако в дозах ниже 10 нг/кг увеличение случаев рака не обнаружено /104/.

Характер действия ДД/ФФ на мышей и крыс в общих чертах, по-видимому, сходен, хотя отмечены различия влияния на репродукцию /104/.

Действие 2,3,7,8-С1₄-Д на безволосых мышей рассмотрено в работах /15, с. 49; 104/. Отмечено, что такие мыши способны, как и люди, заболеть хлоракне /24 с. 2065–2067/.

В работе /24, с. 1995–2000/ показано, что мыши, живущие на свалке Фольгермерпольдера, Голландия, способны более быстро метаболизировать нетоксичные ФФ, чем токсичные, и поэтому накопление 2,3,7,8-С1₄-Д/Ф в них больше, чем в земляных червях. Концентрация 2,3,7,8-С1₄-Д в мышцах и крысах на этой свалке достигает максимума его концентрации в почве и колеблется между 10 и 1 500 ppт. Это подтверждают также данные по Севезо, Италия.

Механизм влияния 2,3,7,8-С1₄-Д на иммунитет мышей рассмотрен в работах /15, с. 14; 122, 123/. Диоксин снижает резистентность к бактериальным инфекциям. Важную роль играет при этом возраст мыши. Всаживание 2,3,7,8-С1₄-Д в печени мышей и паталогические изменения, вызываемые при этом, изучены в работах /17, с. 64; 124–126/.

Ранее (см., например, /24, с. 1815–1823/), неоднократно упоминалось о канцерогенном действии ДД/ФФ, в том числе и на мышью. Однако в опытах на 6–8-недельных мышках (самки) установлено, что 2,3,7,8-С1₄-Д ингибирует на 80 – 100% в дозе 0,1 x 10⁻⁶ до 0,1 x 10⁻⁷ г образование на коже опухолей от бензоапирина. Обсуждается возможный механизм такого действия /127/.

Действие экстракта из целла РСМ на самцов хо-

мяка и крысы, беременной и кормящей самок крысы и задержка 2,3,7,8-С1₄-Д и Ф, а также 1,2,3,7,8-С1₅-Д/Ф в печени взрослых, сосунков и плода рассматривается в работе /24, с. 1477-1487/. Перенос веществ через молоко матери сосункам в 50-100 раз более эффективен чем через плаценту. Выведение из печени всех 4-х ДД/ФФ после однократного введения происходит в течение 10 дней. О биохимических и морфологических изменениях в хомячке при действии 2,3,7,8-С1₄-Д в /24, с. 1749-1752/.

Ещё в 1963 г. из опытов на кроликах было известно о наличии примесей ДД в АО /57/. Позднее экстракт из пепла ПСМ вводили кроликам, через 10 дней их забивали, печень анализировали на содержание ДД и ФФ. Лиофилизованную печень кролика добавляли в пищу крысам, которых через 90 дней забивали, их печень анализировали. Результаты показывают, что токсический эффект хорошо соответствуют рассчитанному на основе "С1₄-Д"-эквивалента. Токсичности индивидуальных ДД и ФФ аддитивны /15, с. 52/.

Анализ жировых тканей некоторых морских (дельфины, киты) и сухопутных (человек, собака, кошка) животных на содержание ДД, ФФ, ББ, особенно копланарных ББ, показывает, что названные вещества встречаются во всех видах. Во всех случаях уровни копланарных ББ гораздо выше, чем ДД и ФФ и содержатся даже в животных открытого моря. ББ становятся очень важным фактором морских экосистем. Высшие водные хищники, подобные китообразным, более подвержены действию ББ, особенно 3,3',4,4',5-С1₅-Б, 2,3,3',4,4',5-С1₅-Б, чем ДД/ФФ /17, с. 109/.

Известно, что некопланарные ББ, особенно 3,3',4,4',5-С1₅-Б, 3,3',4,4',5-С1₅-Б и 3,3',4,4',5,5'-С1₆-Б обладают токсическим действием, сходным с токсическим действием ДД. Они обнаружены в рыбах, китах, дельфинах, собаках, кошках, птицах и людях в количествах от нескольких ppb до нескольких десятков ppb, причём наименее

шие значения получены в ворвани китов из аквариума: 42 нг/г С14-Б, 4,1 нг/г С15-Б и 3,6 нг/г С17-Б. Много ББ найдено в морских животных из северной части Тихого океана, и уровни ББ значительно выше уровней ДД (1-1,8 нг/г в тех же образцах). Можно с уверенностью сказать, что С15-Б более токсичны, чем 2,3,7,8-С14 Д для людей и, возможно, для дикой фауны.

Мало известно о распространении и действии 2,3,7,8-С14-Д на крупный рогатый скот, лошадей, коз. Коровам весом 500-650 кг давали Н-2,3,7,8-С14-Д с зерном в дозах от 75 мкг до 0,05 мкг на кг веса. Свыше 50% введённой дозы выводится с навозом, причём наибольшая часть выделяется в первые несколько дней после затравки. Второй основной путь выведения - молоко, затем моча. Больше всего 2,3,7,8-С14-Д накапливается в жире, затем, последовательно снижаясь, в печени, почках, тканях мышц и мозге /17, с. 71/. В работе /24, с. 1495-1502/ показано, что фактор биоаккумуляции у крупного рогатого скота при получении по 24 нг/кг веса 2,3,7,8-С14-Д в течение 28 дней составляет в печени 0,7, в жире 3,5, состояние насыщения достигается через 499 дней.

При изучении действия ДД на коров /60/ установлено падение удоев молока, снижение аппетита, увеличение чувствительности к болезням, стерильность. В то же время 2,3,7,8-С14-Д не был найден в печени коров, которые паслись в окрестностях ПСО при пределе определения его 5 нг/кг. Не было никаких признаков заболевания /24, с. 1577-1584/. Несколько иные результаты были получены в работе /24, с. 1543-1546/. Когда в 1984-1985 гг. было обнаружено, что 2 ПСО выделяют ДД и ФФ, было проанализировано на содержание этих веществ молоко коров, которые паслись в окрестностях ПСО. Концентрация 2,3,7,8-С14-Д оказалась 0,6 до 1,5 ppt, С18-Д-34 ppt. Правительственная комиссия не нашла причин для беспокойства.

Падёж лошадей, собак, кошек и птиц наблюдался при обработке отходами производства гексахлорафена загоня лошадей /24, с. 1571-1576/. У всех отмечен общий синд-

ром : потеря аппетита, исхудание до 50%, язвы на коже, атрофия с потерей жира, цирроз печени, атрофия селезёнки, лимфатических узлов, повреждение лёгких, почек, пищеварительного тракта. Ветеринары и токсикологи не смогли сразу определить токсический агент.

Козы, по-видимому, менее восприимчивы к 2,3,7,8-С1₄-Д. 7 козам давали ежедневно в течение 2 месяцев по 0,2 мкг 2,3,7,8-С1₄-Д и по 0,4 мкг ещё 1 месяц с пищей. Содержание его в молоке было до 21 нг/кг, фактор бионакопления равен 25. Болезненных явлений не наблюдалось /24,с. 1577-1584/.

Действие 2,3,7,8-С1₄-Д на макак-резус рассмотрено в работах /129,130/. Показано /15,с. 57/, что после годичной затравки макак дозами 5-25 ppт изменения в числе и функции лимфоцитов сохраняются 3-4 года. Изучаются детёныши, родившиеся от матерей, подвергнутых этой токсикации. Не было заметных физиологических отклонений у матерей или их детёнышей, за исключением того, что некоторые детёныши родились с более низким весом, чем контрольные. Отмечается значительное увеличение содержания 2,3,7,8-С1₄-Д в жире детёнышей по сравнению с матерями. Для обезьян получен фактор биоаккумуляции 24-40 после 4-х лет введения по 25 нг/кг 2,3,7,8-С1₄-Д /24,с. 1495-1502/.

Действие ДД, ФФ и ББ на различных животных характеризуется несколькими основными факторами :

1) видовые особенности. Для различных видов ЛД₅₀ различны /24,с. 1805-1813; 109; 111; 130,131/. 2,3,7,8-С1₄-Д в 2 000 раз токсичнее стрихнина для мышей (с учётом молекулярного веса); он менее токсичен для мышей, чем для морских свинок. Последние в 5-10 тыс. раз чувствительней хомячка, ЛД₅₀ 1150-5050 мкг/кг, самого стойкого к действию ДД. Кролики, мыши и обезьяны примерно в 200 раз менее чувствительны, чем морские свинки. ДД, ФФ и ББ вызывают у животных одновременно различные эффекты, и роль этих эффектов меняется от вида к виду. Так, крысы погибают от пораже-

ния печени, морские свинки – от истощения /24, с. 1477-1487; 103/.

2) несмотря на видовые различия у всех животных имеются общие признаки поражения: изменения в печени, тимусе, почках, в ферментных системах, в крови и лимфе; опухоли в печени; влияние на репродукцию; истощение; угнетение иммунитета.

На основе данных, полученных на животных, можно предсказать токсическое действие ДД, ФФ и ББ на человека. Однако, количественную экстраполяцию от животных к человеку провести невозможно /6/. Существует и противоположная точка зрения /24, с. 1805-1813/ – экстраполяция данных токсичности ДД для животных на человека. Имеется ряд моделей для описания переноса 2,3,7,8-С1₄-Д, которые могут быть использованы при оценке экспозиции, хотя несут много неопределённости. Контакт человека с ДД может происходить несколькими путями /17, с. 99/. Экстраполяция данных с животных на человека включает следующие предположения /1815-1823/:

- 1) соединение, которое вызывает рак отдельных органов у животных, способно вызывать рак у человека, хотя и другого вида;
- 2) люди так же чувствительны к веществу, как самые чувствительные виды животных;
- 3) в отсутствии лучших данных эквивалентностью доз животные – человек для соединений, введённых orally, является мг/кг веса, считая 2/3 веса человека;
- 4) в отсутствии данных может быть использована непороговая модель для описания соотношения доза-активность.

Ясно, что ДД, ФФ и ББ являются очень токсичными для некоторых животных. Однако картина становится менее ясной, когда речь идёт о влиянии их на здоровье людей. Оценка этого явления зависит от исходных позиций /10-1/. Поэтому литература по токсикологии ДД/ФФ для человека очень обширна и пестра /20; 24, с. 2099-2102; 40; 42; 64; 74; 89; 116; 132-134/, отражая тем самым все сложности изучения этих объектов. Даже после более чем 10-летнего интенсивного изучения ДД

основные вопросы остаются нерешёнными: каков эффект ДД на здоровье человека? Каков механизм действия ДД? Каковы долговременные последствия действия ДД? Высказывается предположение, что человек мало чувствителен к острому воздействию ДД, но более чувствителен к его хроническим эффектам, в том числе тератогенному. Доказанная опасность ДД для животных рассматривается как потенциальная опасность для человека. Популяция людей в генетическом отношении очень разнообразна, большинство людей может быть менее чувствительно к ДД, но могут существовать группы риска /24, с.1495-1502; 135/. О характере действия ДД см. табл. 16.

В цитированных работах обычно не приведены дозы, вызывающие эти эффекты. Однако в работе /53/ минимальная токсическая доза 2,3,7,8-С1₄-Д для человека оценена в 0,1 мкг/кг.

ДД вызывает много типов рака в различных органах, что позволило ряду исследователей считать их не инициаторами, а промоторами рака, то есть они делают клетку более способной к образованию опухолей /104/.

Один из характерных признаков поражения ДД/ФФ/ ББ — это хлоракне, впервые отмеченная в 1955 году /37/. Она иногда длится до 15 лет и более, а иногда проходит быстро /104/. Очевидно, что имеются преходящие эффекты, а имеются и долговременные /112/.

В "Справочнике по канцерогенным веществам"/18/ канцерогенность 2,3,7,8-С1₄-Д для человека и его мутагенный эффект на бактерий считаются недоказанными.

Для изучения канцерогенного и тератогенного эффектов диоксина во Вьетнаме предложен метод многопрофильного эпидемиологического обследования населения специалистами медиками, химиками, токсикологами, генетиками, онкологами и др. Рассмотрены варианты для трех категорий супружеских пар. Они подвергаются анкетированию, клиническому и рентгенологическому обследованию и должны наблюдаться в течение 5 лет, должны быть зарегистрированы все случаи рождений и нару-

Таблица 16.

Действие ДД/ФФ на человека

Действие на человека	Ссылка
Психические эффекты : депрессия, ослабление памяти, головокружение,раздражительность, упадок сил, снижение половой активности, агрессивность, склонность к самоубийству, бессонница.	/ 7; 16; 17,с. 200; 136/
Улоракне(характерный признак), поражение кожи	/ 2; 4; 6; 7; 9; 14; 15,с. 87; 16; 17,с. 163, 167; 24,с. 1305-1311, 1805 - 1813; 63; 64; 104; 131; 137; 139/
Быстрая утомляемость	/ 7; 24,с. 1305-1311; 104/
Повреждение печени	/ 7; 14; 15,с. 77,88; 16; 17, с. 17, 132, 177, 179, 200; 104, 111, 138, 139/

Продолжение таблицы 16

Рак, различные виды	/4; 7; 14; 15,с. 84, 87, 106; 16; 17,с. 17, 176, 178, 200; 24,с. 1795-1798, 1815-1823; 50; 60; 104; 111; 137; 139; 141/
Головная боль	/2; 24,с. 1305-1311/
Потеря веса	/17,с. 132; 24,с. 1805-1813; 111/
Поражение тимуса	/24,с. 1805-1813, 1799-1804/
Сердечно-сосудистые заболевания	/15,с. 87/
Раздражение глаз	/2; 15,с. 175/
Влияние на эндокринную систему	/139/
Тошнота	/2/
Повреждение пищеварительной системы	/131; 139/
Нарушение дыхания	/15,с. 175/
Поражение почек и мочепускательного тракта	/111, 139/

Продолжение таблицы 16

Поражение лимфы	/ 139 /
Влияние на иммунитет	/14; 16; 17,с. 132; 24,с. 1799 - 1804/
Влияние на функции воспроизводства	/ 14; 17,с. 200, 132, 176; 104; 116/
Тератогенное действие	/ 4; 14; 16; 17,с. 200, 176; 50; 60; 104, 111/
Мутагенное действие	/ 14, 111/
Артриты	/ 16 /
Повреждение нервов	/ 2, 16, 104/
Изменения в крови	/ 17,с. 200; 24,с. 1799-1804; 131, 138/
Изменения в ферментных системах	/ 15,с. 77; 17,с. 64; 104, 111; 139/
Промотор карциногенеза	/ 17,с. 62; 111/
Изменения со стороны внутренних органов	/ 6 /

Продолжение таблицы 16

Нейродвигательный эффект
Эмбриотоксический эффект

/ 6 /

/ 111 /

шений при родах. Отмечается необходимость международного сотрудничества для проведения этой работы /140/.

До сих пор не ясно, какая ткань является мишенью для ДД, окончательно не установлен и биохимический механизм поражения этими ядами /139/.

Накопление ДД/фф/ББ в различных органах и тканях приведены в табл. 17. Следует отметить, что эти вещества чаще всего и больше всего накапливаются в жире и печени человека. Эти же ткани чаще всего используются для анализа на ДД/фф/ББ.

Анализ показывает, что население индустриальных стран поражено ДД/фф. Другой мировой очаг загрязнения — Южный Вьетнам. С возрастом уровни ДД/фф в организме человека увеличиваются. Даже после 10–20 лет в органах и тканях людей сохраняется повышенный уровень ДД/фф.

Особое беспокойство вызывают два аспекта действия ДД/фф на людей: 1) на репродуктивные процессы; 2) накопление ДД в женском молоке.

1) Исследование супружеских пар в дельте Красной реки, Вьетнам, подвергшихся воздействию АО, показало, что 2,3,7,8-С14-Д поражает наследственный механизм отцов, происходит увеличение числа уродств детей, рост заболеваний сердца, нервной системы. Увеличивается число выкидышей и случаев бесплодия женщин /17, с. 169–173; 110/. Аналогичные явления наблюдались в Европе (Севезо)/104/, и в США, шт. Миссури/60/. Медицинское обследование ветеранов войны США во Вьетнаме, контактировавших с АО, и членов их семей показало, что из 15 000 детей, родившихся у ветеранов, у 7,5 тыс. обнаружены анатомические дефекты /56/.

9 женщин в шт. Орегон, США, жили около леса, который каждый сезон опрыскивали с самолёта гербицидами. 13 выкидышей в этой группе чётко коррелируются с опрыскиванием /104/. Установлено, что беременная женщина в районе, загрязнённом ДД/фф из ПСМ, имеет высокую вероятность выкидыша /15, с. 89/. О влиянии на

Таблица 17

Содержание ДД, ФФ и ББ в различных органах и тканях человека

Орган, ткань	Вещество	Концентрация	Ссылка	Примечание
Жир	2,3,7,8-С14-Д	72 ppt	15, с. 106	В 10 раз выше среднего уровня в людях
Жир	2,3,7,8-С14-Д	0-70 ppt	15, с. 99	В 10 раз выше фона, через 20 лет после экспозиции
Плазма крови	2,3,7,8-С14-Д	+	15, с. 101	Ветераны войны США во Вьетнаме
Жир	2,3,7,8-С14-Д	3,5-750 ppt 5,0-557 ppt 4,4-16,8 ppt	15, с. 111	Непрерывная экспозиция С перерывом Не экспонированные Концентрация увеличивается с возрастом
Жир				

Продолжение таблицы 17

Жир	ДД,ФФ,С ₆ С ₁₆	+	15,с. 112	Корреляция хлоракине и концентрации ДД/ФФ
Жир Кровь	ДД,ФФ, содерж. более 4-х С ₁	+	15,с. 113	Ветераны войны США во Вьетнаме
Кровь	2,3,7,8-С ₁₄ -Д	+	15,с. 114	Ветераны войны США во Вьетнаме
Кровь, жир	2,3,7,8-С ₁₄ -Д	+	15,с. 116	Ветераны войны США во Вьетнаме
Жир, лёг- кие, печень, почки	2,3,7,8-С ₁₄ -Д	+	17,с. 133	Изучается ввод ДД с пищей
Кровь, жир	2,3,7,8-С ₁₄ -Д	5-7 ррт	15,с. 115	Сравнение содержания Д в крови и жире

Продолжение таблицы 17

Жир, плазма	2,3,7,8-С ₁₄ -Д	67-978 ppt 3,7-41,1 ppt 7,8-29,6 ppt	15, с. 117	Исследованы рабочие на хим. заводе в шт. Миссури, США. Обсуждается корреляция времени после экспозиции и уровня ДД в жире и плазме
Жир, печень, лёгкие	С ₁₄ -С ₁₈ -ДД и ФФ	+	17, с. 152	Сравнивалось содержание ДД/ФФ в тканях больных Юшо. Япония, и нормальных японцев и китайцев
Жир	2,3,7,8-С ₁₄ -Д/Ф	+	17, с. 153	Сравнивалось содержание ДД/ФФ в организме нормальных и экспонированных людей

Продолжение таблицы 17

Печень	C1 ₄ -C1 ₇ -ФФ	10,8-69,2 нг/г	17,с. 155	Исследованы ткани пациентов Юшо, Японии. Содержание ФФ в контроле 41-78 нг
Лёгкие		0,78 нг/г		
Жир		8,9-21,9 нг/г		
Жир	ДД, ФФ	+	17,с. 156	Исследованы уровни ДД/ФФ в тканях и в пище
Плацента, Кровь	2,3,7,8-C1 ₄ -Д	+	17,с. 159	Сравнение содержания в различных органах
Плацента Кровь	ББ, ФФ	+	17,с. 160	Уровни ББ и ФФ у пострадавших в Ю Ченг, Тайвань
Жир	2,3,7,8-C1 ₄ -Д	+	24,с. 1805-1813	Оценка экспозиции человека ДД

Продолжение таблицы 17

Кровь	ББ, ФФ	+	24,с. 1621-1628	Сравнение содержания в больших Юшо, Япония, и Ю Ченг, Тайвань
Жир	2,3,7,8-С1 ₄ -Д	+	17,с. 351	Последствия использования АО во Вьетнаме
Жир	2,3,7,8-С1 ₄ -Д и Ф	+	15,с. 96	В ФРГ с пищей до 15 мг/день
Жир Плазма	2,3,7,8-С1 ₄ -Д	+	15,с. 97	Сравнение содержания в жире и в плазме
Кровь	2,3,7,8-С1 ₄ -Д	+	15,с. 98	Ветераны войны США во Вьетнаме
Плазма	ББ	менее 10 ррв	24,с. 1297-1303	Уровни ББ у пострадавших на пожаре

Продолжение таблицы 17

Плазма, БЕ, ФФ Жир	+	24, с. 1273- 1280	Контроль - 1000 - 1200 ppt	
Кровь	ФФ	0,118нг/мл	15, с. 94-95	Пациенты Юшо, Япония, и Ю Ченг, Тайвань
Жир	2,3,7,8-С1 ₄ -Д	1000-2000 ppt	63	Данные по Севезо, Италия, 1976
Печень		100-200 ppt		
Мозг		10 - 100 ppt		
Кровь		менее 10 ppt		
Тонкая кишка	ББ	2 400 ppt	15, с. 93	Пациенты Юшо, Япония
Печень		800 ppt		
Жир	2,3,7,8-С1 ₄ -Д	до 100 ppt	/16/	Контроль - 4 ppt Ветераны войны США во Вьетнаме

Продолжение таблицы 17

Жир	2,3,7,8-С14-Д	до 79,4 ррџ	/16/	Жители Южного Вьетнама В 3 раза выше, чем в США
Жир	2,3,7,8-С14-Д	менее 2 ррџ	/16/	Жители Северного Вьет- нама Самый низкий в мире
Жир	ДД и ФФ	1 000- 1 200 ррџ	/16/	Население США и Канады
Жир	С14-ББ С15-ББ С16-ББ 2,3,7,8-С14-Д	90-860нг/г 120-720нг/г 36-210нг/г 1-18 нг/г	17,с. 132	С15-ББ считаются более токсичными, чем ДД
Жир	ДД	160-1400 нг/г веса тела	24,с. 1629- 1634	Больные раком

Продолжение таблицы 17

	Жир	2,3,7,8-С1 ₄ -Д	+	114	Население промышленных стран
	Печень		+		
	Жир	ДД, ФФ	+	115	С1 обязательно в 2,3,7,8-положениях
	Плазма	ДД	25,1 ppt	17,с. 140	
DOI	Жир	2, 3,7,8-С1 ₄ -Д	+	17,с. 141	Распределение ДД по жировым тканям
	Кровь				
	Жир	2,3,7,8-С1 ₄ -Д	22,5-979ppt	17,с.142	Сравнение уровней Д в жире и плазме
	Плазма		ниже 20 ppt		
	Кровь	ДД, ФФ	С1 ₃ -С1 ₆ -ДД и ФФ 3,8нг/л С1 ₈ -Д 136нг/л С1 ₈ -Ф 7,2нг/л	17,с. 144	225 образцов крови жителей ФРГ

Продолжение таблицы 17

Жир	2,3,7,8-Cl ₄ -Д	+	17,с. 143	Уровни у населения шт. Миссури, США, в 5-37 раз выше, чем у контроля
Жир	2,3,7,8-Cl ₄ -Д	3- 99 ppt	137	Ветераны войны США во Вьетнаме
Кровь	ДД, ФФ	2 - 23 ppt	24,с.1953-1955	Пострадавшие во время пожара в Реймсе, Франция
Кровь	ББ	+	15,с.175	Ребенок пострадал от игры с фольгой взорвавшегося конденсатора
Жир	2,3,7,8-Cl ₄ -Д	13день-3,09 ppt, 69-ый 2,85 ppt	24,с. 1489-1495	Добровольцу была введена один раз доза 1.13 мг/кг веса тела ³⁴ 2,3,7,8-Cl ₄ -Д
Кровь		2ч-0,13 мг/мл 20ч-0,11 44ч-0,05 5дн-0,03		

Продолжение таблицы 17

12дн -0,02
41дн -0,02

102

Жир	2,3,7,8-С1 ₄ -Д	10,7 мг/кг	24,с. 1495- 1502	Среднее содержание Д в жировых тканях канадцев
Жир	ДД/ФФ	+	15,с. 110	Образцы из Мюнхена, ФРГ, Люди разного возраста и здоровья
Жир	2,3,7,8-С1 ₄ -Д	5 - 10мг/кг	/73/	
Жир	2,3,7,8-С1 ₄ -Д	1840 мг/г	/83/	Суммарное содержание в тканях 40 мг
Поджелудоч- ная железа	2,3,7,8-С1 ₄ -Д	1040 мг/г		
Печень	2,3,7,8-С1 ₄ -Д	150 мг/г		
Щетовидная железа	2,3,7,8-С1 ₄ -Д	85 мг/г		

Мозг	2,3,7,8-С1 ₄ -Д	60 мг/г		
Лёгкие	2,3,7,8-С1 ₄ -Д	60 мг/г		
Почки	2,3,7,8-С1 ₄ -Д	40 мг/г		
Кровь	2,3,7,8-С1 ₄ -Д	6 мг/г		
Жир	ДД/ФФ	+	24,с. 1635-1639	Жировые ткани от 31 больного в госпитале Умеа, Швеция
Жир	2,3,7,8-С1 ₄ -Д	2,7-19 pp†	24,с. 2055-2060	61 образец из шт. Джорджия и Юта, США
Жир	2,3,7,8-С1 ₄ -Д	+	17,с. 197	Корреляция уровней с возрастом
Ткани человека	ДД/ФФ	145 pp† 1200 pp†	17,с. 13	Северный Вьетнам и Китай Промышленные страны

Продолжение таблицы 17

Жир, печень, почки	ДД/ФФ	+	17,с. 146	Образцы взяты у людей, умерших от отравления пентахлорфенолом
Жир	2,3,7,8-С1 ₄ -Д ДД + ФФ	6-12 ppt 1200 ppt	17,с. 147	Уровни взрослого человека в США
Жир	2,3,7,8-С1 ₄ -Д	+	17,с. 149	Уровни в тканях вьетнамцев
Жир	ДД, ФФ	+	17,с. 47	Ветераны войны США во Вьетнаме
Жир, кровь	2,3,7,8-С1 ₄ -Д и Ф	0.1-6000 ppt	17,с. 41	Ветераны войны США во Вьетнаме
Жир	2,3,7,8-С1 ₄ -Д С1 ₈ -Д ФФ	5 мкг/г 1000 мкг/г 50 ppt	24,с. 1585- 1593	Изучены вариации ДД и ФФ с возрастом, полом, страной. У женщин уровни ДД выше, чем у мужчин. С возрастом растёт уровень ДД

Продолжение таблицы 17

Жир	C ₁₄ -C ₁₈ -ДД	+	24,с.1605-1612	Образцы от хирургических больных и самоубийц
Жир	C ₁₄ -C ₁₈ -ДД/ФФ	+	24,с.1595-1600	Зависимость уровня от возраста умершего
Жир	ДД/ФФ	+	24,с.1613-1620	Сравнение уровней в населении Вьетнама, Канады и Нью-Йорка
Жир	2,3,7,8-C ₁₄ -Д	Наивысшие уровни 99 и 173 ppt	24,с.1787-1794	Ветераны войны США во Вьетнаме через 10 лет после экспозиции
Жир	ДД/ФФ	C ₁₈ -Д 400-900 ppt	17,с. 33	Данные по северной Швеции
Жир	2,3,7,8-C ₁₄ -Д	+	17,с. 145	Уровни через 30 лет после аварии в Людвигсхафене

Продолжение таблицы 17

Жир	2,3,7,8-С ₁₄ -Д	3,2-56,7 ppт	17,с. 88	Больные раком с юга Вьетнама
Жир	2,3,7,8-С ₁₄ -Д	+	17,с. 89	Женщины с юга Вьетнама

Примечание : Знак "плюс" означает, что наличие ДД/ФФ подтверждено, а данных слишком много, чтобы их представить в этой таблице.

репродукцию выделений из ПСМ см. также /17, с. 166/.
2) Накопление ДД/ФФ в женском молоке постепенно вырастает во всемирную проблему. Анализ женского молока проводится под эгидой Всемирной Организации Здравоохранения (ВОЗ) /15, с. 92/. Содержание ДД/ФФ в образцах женского молока из разных стран приведено в табл. 18.

Вклад выделений ПСМ в уровни ДД/ФФ в женском молоке и формулы для его оценки рассмотрены в работе /17, с. 201/.

Даже через 15 лет после применения АО во Вьетнаме наблюдается повышенный уровень 2,3,7,8-С14-Д в тканях человека, а также в женском молоке. Принимая содержание 2,3,7,8-С14-Д в женском молоке из Северного Вьетнама за 1, получим для США значения 2 - 6, а для Южного Вьетнама 18 - 60 и более /17, с. 199/. Дети с молоком матери получают в первый год жизни более высокую дозу ДД, чем считающаяся безопасной в промышленных странах /24, с. 1613-1620/. Ребёнок весом 5 кг получает 850 г молока в день и с ним дозу 2,3,7,8-С14-Д около 5 нг/кг веса в день. Но в женском молоке содержатся и другие ДД/ФФ/ББ, некоторые из них не менее токсичны, чем 2,3,7,8-С14-Д. В результате ребёнок получает дозу в 10 - 20 раз, а то и выше, чем считающаяся безопасной /24, с. 1635-1639/. Однако последствия этого до сих пор не ясны.

Попадая в организм, ДД/ФФ/ББ, естественно, подвергаются связыванию на рецепторах и метаболизму. ББ превращается в метилсульфоновые производные /15, с. 107; 17, с. 53; 24, с. 2027-2030/. 2,3,7,8-С14-Д превращается в 2-окси - 3,7,8-С13-Д и другие. Он на 3 порядка активнее своих окси-производных /78/. 2-окси-производное считается основным метаболитом, он не вносит существенного вклада в токсичность и быстро выводится из организма /24, с. 2081-2083/. 2,3,7,8-С14-Ф превращается в организме в моно- и диокси-производные и в метилтио-соединения, свойства которых рассмотрены в

Таблица 18

Содержание ДД/ФФ в образцах женского молока из разных стран

Страна, город	Вещество	Содержание	Ссылка	Примечание
Италия, Севезо	2,3,7,8-С1 ₄ -Д	2,3-28 ppt	63	
Южный Вьетнам		40-50 ppt	63	
Южный Вьетнам	2,3,7,8-С1 ₄ -Д	40-50 ppt	63	
Южный Вьетнам	2,3,7,8-С1 ₄ -Д	1-3,9 ppt 70-230 ppt 4,6 ppt 111 ppt 0,32 ppt 8,4 ppt	17, с. 151	Считая на всё молоко Считая на липиды 1973 г., молоко 1973 г., липиды 1985 г., молоко 1985 г., липиды Причины снижения неясны
Канада	2,3,7,8-С1 ₄ -Д	0,2-5,9 ppt	17, с. 151	1979 - 1981 гг.

Продолжение таблицы 18

Япония	ДД/ФФ	+	17,с. 156	Накопление 2,3,7,8-С1-замещённых ДД/ФФ
Вьетнам	2,3,7,8-С1 ₄ -Д	27 ppt 2-3 ppt	17,с. 147, 149	Южный Вьетнам Северный Вьетнам
Вьетнам	2,3,7,8-С1 ₄ - Д	77-230 ppt	24,с. 1613- 1620	В липидах, через 15 лет после экспозиции
Швеция, ФРГ	ДД/ФФ	+	24,с. 1635- 1639	Приводятся концентрации 14. ДД и ФФ в образцах женского молока из Шве- ции и ФРГ. По-видимому, эти значения характерны для всей Западной Европы
ФРГ, Северный Рейн-Вестфалия	ДД/ФФ	+	15,с. 102	Кормление грудью сни- жает содержание ДД/ФФ в молоке на 40% в год

Продолжение таблицы 18

ФРГ, США Таиланд Вьетнам	ДД/ФФ	+	15,с.103	Сравнение уровней в образцах молока развитых стран
США, юг Калифорнии	ДД/ФФ	+	15,с.104	Корреляция содержания ДД/ФФ в женском молоке и потребление рыбы местного улова
Саугрус,США	ДД/ФФ	++	15,с.108	Сравнение уровней ДД и ФФ в женском молоке в зависимости от расстояния места жительства донора отПСМ
Севезо, Италия, ФРГ, Швеция, Дания, США, Вьетнам	2,3,7,8-С14-Д	+	24,с. 1641-1648	Наличие ДД в женском молоке вызывает беспокойство за детей и рассматривается как опасность для населения

Продолжение таблицы 18

ФРГ	2,3,7,8-С1 ₄ -Д	1 - 10 нг/кг	/73/	Главный источник загрязнения населения - ПСМ (О)
ФРГ	ДД/ФФ	+	17,с.136	С1 ₈ -Д составляет 50% всех ДД. Уровни ФФ ниже, чем ДД
Южная Финляндия	ДД/ФФ	С1 ₈ -Д до 196 ррт	/15/	Уровни ДД/ФФ зависят от числа лактаций и периода лактации
ФРГ, Северный Рейн-Вестфалия	ДД/ФФ	++	24,с.1977-1980	Уровни ФФ ниже, чем уровни ДД
Австрия	ДД/ФФ/ББ	+	/142/	56 образцов
Бельгия		+		116 образцов
Канада		+		400 образцов
Дания		+		53 образца
Финляндия		+		194 образца

Продолжение таблицы 18

ФРГ	ДД/ФФ/ББ	+	/142/	520 образцов
Израиль		+		Анализ на ДД/ФФ будет про- ведён за границей
Италия		+		Образцы собраны во Флорен- ции и Павии
Нидерланды		+		330 образцов
Новая Зеландия		+		Сбор образцов завершён в конце 1987 г.
Норвегия		+		30 образцов
Польша				Сбор образцов начнётся в апреле 1988 г. Анализ на ДД/ФФ будет про- изведён за границей
Швеция		+		40 образцов
Англия				Примет участие в исследо- вании, но имеются трудности этического и практического характера при сборе образцов

Продолжение таблицы 18

США		+			
Югославия					Анализ на ДД/ФФ будет проведён за границей
Венгрия					Нет официальной договорённости с правительством, но образцы женского молока собираются
Швейцария					Нет планов работы, хотя имеется интерес к ней
Западный Берлин	ДД/ФФ/	+		/142/	30 образцов
	ББ				

Примечание: Знак "плюс" означает, что данные приводятся в таблицах в цитированной литературе. В отчёте /142/ излагаются результаты выполнения решений и рекомендаций, принятых в 1986 году /143/.

работе /17, с. 44/.

Для изучения абсорбции и метаболизма 2,3,7,8-С1₄-Д в коже человека, кусок кожи пригизали голый крысе и через этот лоскут определяли скорость проникновения различных химикатов. Эта модельная система позволяет определить уровни, критические для возникновения патологических явлений /17, с. 168/. Для изучения действия ДД на человека используются культуры его тканей /24, с. 1965-1970; 144/.

Более подробно о взаимодействии ДД/ФФ/ББ в организме с рецепторами и механизме их действия на человека в работах /15, с. 10; 17, с. 54, 55; 24, с. 1649-1714/.

Попытки определить время полураспада * ДД в организме и в окружающей среде дают самые разнообразные результаты. Так, в работе /142/ на основании исследования ветеранов войны США во Вьетнаме период полураспада оценивается в 7,1 года. Ранее считали период полураспада 2,3,7,8-С1₄-Д в человеке равным 1 месяцу, затем оказалось, что он свыше 5 лет /16/. В работе /24, с. 1489-1495/ показано, что 2,3,7,8-С1₄-Д выводится из организма с периодом полураспада 2120 суток, т.е. около 6,3 года. Наконец, были получены величины в 3,5-6,9 года /24, с. 1495-1502/, и среднее принято 5 лет /17, с. 145/. По данным из Южного Вьетнама рассчитанный период полураспада для 2,3,7,8-С1₄-Д - 11 лет в почве и около 5 лет - в людях /17, с. 149/.

Внутри группы из 210 представителей ДД и ФФ имеются значительные токсикологические различия, которые зависят от числа и положения атомов хлора. Наибольшей токсичностью обладают соединения, имеющие атомы хлора в 2,3,7,8-положениях /16/. Увеличение или уменьшение числа атомов хлора резко снижает токсичность.

* Для живых объектов речь идет о периоде полувыведения.

Аналогично ведут себя ФФ /24, с. 1725-1731/, но у них, кроме латеральных положений, атомы хлора в положениях 4 и 6 увеличивают активность больше, чем атомы хлора в положениях 1 и 9 /24, с. 1477-1487/. Токсичность, близкой к токсичности 2,3,7,8-С1₄-Д, обладают некоторые ББ: 3,3',4,4'-С1₄-Б, 3,3',4,4',5-С1₅-Б и 3,3',4,4',5,5'-С1₆-Б /17, с. 109/.

В тканях людей также накапливаются только соединения с атомами хлора в латеральных положениях, причём ДД в большем количестве, чем ФФ. Уровни ДД увеличиваются на 2 порядка при переходе от С1₄-ДД к С1₈-Д; ФФ распределены более равномерно /24, с. 1585-1593/.

Сделана попытка найти корреляцию между биологической активностью и электронной структурой молекул для ряда ДД и ФФ. Оказалось, что соединения, содержащие в латеральном положении атом водорода или нитро-группу, соседнюю с атомами хлора, обладают высокой связывающей способностью с рецептором, и некоторые из них (2,3-С1₂-7-нитро-; 2,7-С1₂-3,8-динитро- и 2,3,7-С1₃-ДД), вероятно, могут быть антитоксантами 2,3,7,8-С1₄-Д /148/.

Сравнение 2,3,7,8-С1₄-Д с 54 другими химикатами по канцерогенной активности показывает, что он имеет относительный индекс 5×10^7 (ммол/кг/день), т. е. является самым мощным канцерогеном. С учётом молекулярного веса он в 50 раз мощнее афлатоксина В и бис-хлорметилового эфира и 50 млн раз сильнее винилхлорида. Однако в оценке токсичности 2,3,7,8-С1₄-Д имеются разногласия /24, с. 1815-1823/.

Введение вместо атома хлора в молекулу Д атомов фтора, брома, йода, а также трифторметильной группы увеличивает токсичность и активность при связывании со специфическими рецепторами /17, с. 66/. Замена всех атомов хлора на бром в 2,3,7,8-С1₄-Д не изменяет существенно токсичность соединения и характер его действия. Токсичность других бром-ДД сравнима с токсичностью соответствующих ДД /17, с. 68/.

Зависимость взаимодействия ДД с рецепторами от структуры ДД рассмотрена в работе /24, с. 1673-1680; 149/.

Токсичность ДД, ФФ и ББ очень варьирует, и по большей части этих соединений нет данных. Токсичность наиболее мощного из них 2,3,7,8-С1₄-Д принята за 1, а токсичность остальных выражается в соответствующих долях /24, с. 1895-1903/. Данные по токсическим эквивалентам приведены в табл. 19.

Пример расчёта с использованием "2,3,7,8-С1₄-Д"-эквивалента приведён в табл. 20.

Системы "2,3,7,8-С1₄-Д"-эквивалентов были разработаны в США (ЕРА)/15, с. 78/, ФРГ, Швеции, Дании и др./17, с. 61/. Поскольку они основывались на различных экспериментальных подходах, между ними наблюдаются заметные различия. Наиболее полно при проверке отвечает реальности система ЕРА, США, и немецкая. Шведская и другие системы эквивалентов дают завышенные результаты /17, с. 61/. Завышение результатов получило экспериментальное подтверждение /15, с. 53/.

Это послужило основанием для критики концепции "2,3,7,8-С1₄-Д"-эквивалента. Только учёт влияния соотношения: структура - активность, фармакологические и биохимические результаты и данные по токсичности - дадут возможность правильно оценивать эффекты ДД/ФФ в связи с долговременной экспозицией /24, с. 1733-1743/.

Оценка данных по токсичности 2,3,7,8-С1₄-Д, полученных *in vitro* и *in vivo* показывает хорошую линейную корреляцию /17, с. 67/. Попытка оценить токсичность ФФ в "2,3,7,8-С1₄-Д"-эквивалентах дана в работе /17, с. 195/.

Среди путей поступления ДД/ФФ в организм человека и животных особое внимание привлекает поступление их с пищей. Из-за высокой устойчивости ДД/ФФ в организмах они способны накапливаться, и фактор этого накопления различен для различных животных. Так, в сис-

Токсические эквиваленты ДД и ФФ

Соединение	Токсичность	Ссылка
2,3,7,8-С ₁₄ -Д	1	а) /24,с. 1165-1172/
1,2,3,7,8,9-С ₁₆ -Д	1×10^{-5}	
2,3,7,8-С ₁₄ -Ф	$8,9 \times 10^{-2}$	б) /24,с. 1165-1172/
1,3,7,8-С ₁₄ -Ф ^{б)}	$5,7 \times 10^{-4}$	
2,3,6,8-С ₁₄ -Ф ^{б)}	$9,5 \times 10^{-5}$	
С ₁ -ДД/ФФ	0	в) /15,с. 78/
С ₁₂ -ДД/ФФ	0	
С ₁₃ -ДД/ФФ	0	
С ₁₄ -ДД, кроме 2,3,7,8	0,01	
х,2,3,7,8-С ₁₅ -ДД/ФФ	0,5/0,1	
Другие С ₁₅ -ДД /ФФ	0,005/0,001	

х,у,2,3,7,8-С1 ₆ -ДД/ФФ	0,04/0,01	
Другие С1 ₆ -ДД/ФФ	$4 \times 10^{-4}/1 \times 10^{-4}$	
А,х,у,2,3,7,8-С1 ₇ -ДД/ФФ	0,001	
Другие С1 ₇ -ДД/ФФ	$1 \times 10^{-5}/1 \times 10^{-6}$	
С1 ₈ -Д/Ф	0	
2,3,7,8-С1 ₄ -Ф	0,1	
Другие С1 ₄ -ФФ	0,001	
С1 ₈ -Д	0,01 - 0,001	г) /15,с. 80/
2,3,4,7,8-С1 ₅ -Ф	0,4	д) /15,с. 51/
1,2,3,7,8-С1 ₅ -Ф	0,01	
1,2,3,6,7,8-С1 ₆ -Ф	0,1	
1,2,3,4,8-С1 ₅ -Ф	0,01	
1,2,3,7,8-С1 ₅ -Д	0,4	

Дибензо-п-диоксин/дibenзофуран	0	
C1-ДД/ФФ	0,0001	/24,с. 1875-1881/
C1 ₂ -ДД/ФФ	0,001/0,0001	
C1 ₃ -ДД/ФФ	0,01	
C1 ₄ -ДД/ФФ	0,01/0,5	
C1 ₅ -ДД/ФФ	0,1/0,5	
C1 ₆ -ДД/ФФ	0,1	
C1 ₇ -ДД/ФФ	0,01	
C1 ₈ -Д/Ф	0,0001	/24,с. 1875-1881/
1,2,3,7,8-C1 ₅ -Д	0,2	
1,2,3,4,7,8-C1 ₆ -Д	0,04	/24,с. 1895-1903/
1,2,3,7,8,9-C1 ₆ -Д	0,04	
1,2,3,6,7,8-C1 ₆ -Д	0,04	

1,2,3,4,6,7,8-C17-D	0,001
2,3,7,8-C14-Ф	0,1
1,2,3,7,8-C15-Ф	0,1
2,3,4,7,8-C15-Ф	0,1
1,2,3,4,7,8-, 1,2,3,7,8,9-,	
1,2,3,6,7,8- и 2,3,4,6,7,8-C16-ФФ	0,01
1,2,3,4,6,7,8- и 1,2,3,4,7,8,9-C17-ФФ	0,001

- Примечания:
- а) Данные получены на мальках радужной форели.
 - б) Ранее для них принимались величины 0,1
 - в) Разработано ЕРА,США. Данные получены из опытов на животных.
 - г) На основании действия на ферменты.
 - д) Вклад в общую токсичность этой смеси каждого её компонента аддитивен.

Таблица 20

"2,3,7,8-С14-Д" - эквивалент смеси ДД и ФФ /24, с. 1895-1903/

Соединение	Концентрация, ррв	Фактор	Эквивалент, ррв
С14-Д	5	1	5
С15-ДД	10	0,2	2
С16-ДД	160	0,04	6,4
С17-ДД	120	0,001	0,12
С18-Д	260	0	0
С14-ФФ	40	0,1	4
С15-ФФ	80	0,1	8
С16-ФФ	280	0,01	2,8
С17-ФФ	40	0	0
Общий эквивалент			29

теме загрязнённая земля – земляные черви – мыши – хищные птицы фактор бионакопления около 250. У хищников опасность поражения выше. Конечно, процессы здесь идут очень сложные и не всегда понятные /24, с. 1995–2000/. Тем не менее, люди, питающиеся мясом животных из заражённых зон и пьющие их молоко, имеют дополнительный риск поражения ДД/ФФ /17, с. 134; 103/. Даже с обычной пищей из магазина, как показано в работе /15, с. 96/, в организм взрослого человека вводится около 15 нг в день 2,3,7,8-С1₄-Д, а также других ДД и ФФ в сумме около 80 нг “2,3,7,8-С1₄-Д” – эквивалента. В японской работе /17, с. 96/ поступление ДД и ФФ с пищей в день оценивается в 4 000 нг: яйца – 1100 нг, растительная пища – 800 нг, злакята – 540 нг, свинина – 450 нг, растительное масло – 230 нг, рис – 220 нг, рыба – 170 нг. Ввод ДД и ФФ из воздуха относительно мал. Эти данные подтверждаются при анализе питания среднего японца /17, с. 133/. В других работах показано, что наибольшее количество ДД/ФФ вводится с рыбой, мясом, молоком и жиром /24, с. 1635–1639, 1495–1502/. Поступление 2,3,7,8-С1₄-Д в организм ребёнка при контакте с загрязнённой почвой оценено в работе /17, с. 202/.

Для людей факторы бионакопления оцениваются в 104 – 206. Если средняя канадская диета содержит 6,5 г пресноводной рыбы в день, а содержание 2,3,7,8-С1₄-Д в такой рыбе 5–10 нг/кг, то в организм человека вводится 0,0325 – 0,065 нг/день. Если пищи потребляется 0,63 кг в день, то всего вводится 0,052–0,103 нг 2,3,7,8-С1₄-Д. Введение в организм взрослых ДД и ФФ с пищей, выработанной на загрязнённой почве, рассмотрено в работе /17, с. 194/.

Способность к биоконцентрации ДД/ФФ в людях зависит от возраста, пола, состояния здоровья, содержания жира в организме и других факторов /24, с. 1495–1502/. В организме жены рыбака с юга Вьетнама найден наивыс-

ший уровень 2,3,7,8-С1₄-Д - 79,4 ppт, считая на вес тела: она живёт в заражённой зоне и питается заражённой рыбой /16/.

Накопление ДД/ФФ/ББ по звеньям пищевой цепи может иметь трагические последствия. Так, резкое падение численности тюленей в Балтийском море объясняется накоплением в них ББ по цепи вода-планктон-рыба-тюлени. В рыбах концентрация ББ уже в сотни раз выше, чем в воде, в тюленях она возрастает ещё больше. В результате тюлени теряют способность к размножению /150/.

Определение ПДК для ДД/ФФ/ББ в различных условиях обсуждены в работе /73/. Но, по-видимому, для таких веществ безопасный уровень не может быть установлен, так как даже минимальные дозы вызывают увеличение числа случаев рака /24, с. 1805-1813/. Так, концентрация 2,3,7,8-С1₄-Д в воде 10⁻⁸ мг/л приводит к риску раковых заболеваний с частотой 1:10⁶ (для питьевой воды и водоёмов) /47/.

Для людей, с учётом фактора безопасности, принято считать допустимой дозу 1-5 мкг/кг веса тела/в день /24, с. 1641-1648/. ПСМ выделяет в среднем 0,055 мкг/м³, и человек весом 55 кг получает при вдыхании 20 м³ в день 0,02 мкг/кг/день /24, с. 1213-1217/. Авторы /24, с. 1225-1237/ считают, что нет значительно-го риска для людей при выделении ДД из ПСМ, если сжигание ведётся в соответствии с рекомендациями. А в работе /34/ утверждается, что поступление 2,3,7,8-С1₄-Д в дозах 1 - 10 мкг/кг/день в 20 раз ниже опасной для здоровья дозы. В Японии установлена предельная норма 2,3,7,8-С1₄-Д в 0,0001 мкг/кг/день /17, с. 104/.

ГЛАВА 5. ДОЛГОВРЕМЕННЫЕ ПОСЛЕДСТВИЯ ДЕЙСТВИЯ ДД, ФФ И ББ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ.

Учитывая высокую стойкость ДД/ФФ/ББ в природе, естественно рассмотреть вопрос о долгосрочных последствиях (ДЭ) их влияния на живой мир. Но даже после многолетних интенсивных исследований только теперь учёные начинают подходить к пониманию того, как действуют ДД/ФФ. Пока прослеживаются два ДЭ от ДД/ФФ – репродуктивный и рак. Тератогенный и репродуктивные эффекты исследовать трудно. Они проявляются при 1–3 мг/кг веса в день на мышах, 1,7 мг/кг/день – на обезьянах. На человеке доказать ДЭ ещё труднее, некоторые исследователи даже считают, что его нет вовсе. Однако, увеличение случаев саркомы мягких тканей, редкой формы рака, в 5–6 раз по сравнению с контролем, говорит в пользу ДЭ/104/.

Конечно, здесь имеются нерешённые и даже, возможно, нерешаемые проблемы, но ситуацию с ДД/ФФ следует признать серьёзной /111/. Требуется продолжение исследования влияния ДД/ФФ на природу с целью выяснения ДЭ.

Одна из проблем – техническая. Анализ образцов очень дорог, трудоёмок и длителен, требует высококвалифицированных специалистов и ценного оборудования /24, с. 1571–1576/. Другая проблема – неспособность различных организаций согласовать методику отбора проб, их анализа, интерпретации результатов и выработки решений. Третья проблема – неясно, какие уровни загрязнения следует считать безопасными /24, с. 1571–1576/. Неоднократно делались попытки оценить опасность от ДД и гербицидов, которые его содержат /58, 152/. В работе /53/ показано, что ветераны войны США во Вьетнаме даже за год пребывания в отравленной зоне получили не

более 0,2 минимальных токсических доз 2,3,7,8-С1₄-Д (0,1 мкг/кг веса) и ни они, ни их потомство не могли испытать какого-либо вредного воздействия. Но факты говорят о другом /56/.

Ещё в 1970 г состоялось слушание в Конгрессе США о том, что у животных, экспонированных 2,4, 5-С1₃-ФУК, рождаются детёныши с дефектами. Последовал ряд мер запретительного и рекомендательного характера: не рекомендуется, например, есть рыбу, содержащую более 50 ppт 2,3,7,8-С1₄-Д /153/. Аспекты влияния ДД на здоровье человека обсуждаются в статье /132/, сделан прогноз о возможных последствиях для окружающей среды распространения ДД в природе.

Очень сложная ситуация сложилась во Вьетнаме. Почти 8 лет до 20% его территории армия США обрабатывала гербицидами, в том числе и АО. При этом пострадало и мирное население, и солдаты США. На 1.5.1983 г. обследовано 369 000 ветеранов; 17068 - представлено на учёт; 9600 - госпитализировано. Все они считают причиной заболеваний АО. По проблемам пострадавших ветеранов разрабатываются 65 программ на сумму более 100 млн долл. Пока нет статистически достоверных данных о влиянии АО на здоровье ветеранов, хотя среди последних отмечались случаи хлоракне, саркомы мягких тканей. Выяснилось, что компании знали о токсичности компонентов АО, об этом знало и правительство. Вопрос в том, кто будет платить по искам пострадавших ветеранов? Основной производитель АО компания Dow Chemical снизила содержание 2,3,7,8-С1₄-Д в АО до 1 ppт. Не ясно, однако, является ли это безопасным уровнем /37/.

У женщин в Мидленде, США, в 4 раза чаще проявляется различная патология при родах, чем в среднем по стране. Заражение территории города 0,3-106 ppт. Основная масса 2,3,7,8-С1₄-Д поступает от ПСО. Заражение в других городах США: Чикаго - 0,001 и 0,0042 ppт, Мичиган - 0,003 ppт, Детройт - 0,0036 и 0,0021

ррв /87/.

Применение гербицидов, содержащих 2,3,7,8-С14-Д также представляет опасность. Но доказать, что заболевание произошло от гербицидов, простой фермер практически не может /154/.

Опасность от накопления ДД/ФФ/ББ в окружающей среде пока только обсуждается /2; 24, с. 1763-1770; 47; 75/. В чём реально она проявится и когда – сказать трудно. Пока разрабатываются ПДК ДД/ФФ/ББ для различных объектов природы: воды, воздуха, пищевых продуктов. В США принята "Национальная стратегия по диокси-ну" /47/, разработана систематическая процедура для оценки экспозиции и изучения смертности среди различных групп рабочих химзаводов /24, с. 1753-1764/. Однако анализ причин смертности за период с 1940 по 1979гг. среди 2189 человек, имевших контакты с процессами, при которых возможно образование ДД, не дал достоверного подтверждения влияния ДД на здоровье. Число фактических смертей (298) почти соответствовало числу ожидаемых на основе статистических данных /24, с. 1763-1770/.

Авторы работы /24, с. 1777-1786/ подчёркивают, что при изучении ДЭ ДД/ФФ имеется неопределённость, связанная с их смешанным воздействием на организм. Через 9 лет после взрыва в Севезо, Италия, ясно, что ни один человек не умер от отравления 2,3,7,8-С14-Д, хотя последний обнаружили в пыли, почве, растениях и животных. Отмечены случаи хлоракне, но они могут быть связаны с другими хлорсодержащими веществами в смеси. И случаи хлоракне почти так же часто встречались в загрязнённой зоне Севезо, как и в соседних малозагрязнённых зонах.

Комиссия оценила средний уровень загрязнения почвы в Севезо в 12 ррт, местами больше, население было загрязнено в различной степени. Для людей, не питающихся местной пищей, средняя поступающая доза оценена в 0,007 пг/кг/день. Люди, потребляющие местную растительную пищу, получали 0,7 пг/кг/день. Те, кто потреблял

местную растительную и животную пищу, получали по 2,0-6,7 мг/кг/день /24,с. 1851-1865/.

Вопросы оценки опасности от ДД/ФФ/ББ в окружающей среде обсуждаются в работах /24,с. 1825-1850, 1867-1881/. Нет научного метода для установления коэффициента риска, который мог быть применён универсально /24,с. 1883-1893/. Принято, что $1\text{ppv } 2,3,7,8\text{-C}_{14}\text{-Д}$ в почве является уровнем, с которого начинается рассмотрение действия загрязнённой почвы на людей. Это фоновое значение, но не для всех земель: оно не применяется к промышленным местам. Считается, что человек имеет лёгкий доступ к загрязнённой зоне или живет в ней. При таком уровне загрязнения почвы человек получает по 636 мг/кг/день 2,3,7,8- $\text{C}_{14}\text{-Д}$, в том числе из-за поглощения почвы в виде пыли, грязи и т.д. Обзор данных по загрязнению почв ДД приведен в работе /24,с. 1453-1460/.

Предполагают, что через кожу поглощается 4% 2,3,7,8- $\text{C}_{14}\text{-Д}$, имеющегося в почве. Бионакопление даёт основной вклад в загрязнение людей. Однако во все эти предположения внесена солидная доза неопределённости /24,с. 1875-1881/. Проведённые исследования обнаруживают ДД и ФФ во всех образцах почвы, ила и воздуха на уровнях ppb и выше /17,с. 33,81/.

Данных о распространении и глобальном поведении ДД/ФФ мало. Показано, что ДД и ФФ встречаются в животных открытого океана в незначительных количествах, причём ФФ больше, чем ДД. Сухопутные и прибрежные животные накапливают эти соединения в большей степени. Считают, что это подтверждает невозможность дальнего переноса ДД в атмосфере и плохой перенос с суши океан /15,с. 105/.

Трудно предсказать пути распространения ДД/ФФ, попавших с пеллом в почву и почвенные воды, возможно вымывание и деградация /15,с. 64; 79/. Сделана попытка математического моделирования переноса ДД /17,с. 131/. В работе /24,с. 1379-1386/ показано, что при-

сутствие растворённых гуминовых веществ в воде увеличивает растворимость ДД, и это может играть важную роль в их переносе. Противоречивые результаты были получены при исследовании токсичности почв из Таймс-Бич, шт. Миссури и Ньюарка, шт. Нью-Джерси, США, содержащих 2,3,7,8-С1₄-Д /24, с. 2121-2124/. Почва из Таймс-Бич и чистая почва плюс 2,3,7,8-С1₄-Д оказались более токсичными, чем почва из Ньюарка, содержание Д в почве из Таймс-Бич - 770 ррв, а из Ньюарка - 2,9 ррм. Возможная причина лежит в различии структур и состава почв.

Общее количество 2,3,7,8-С1₄-Д, произведённого в шт. Миссури, США, оценивается в 50-150 фунтов. С целью оценки опасности для здоровья людей проведён анализ загрязнённой почвы и смеси, использованной для поливки /15, с. 1; 24, с. 1571-1576/.

Об аварии в Севезо, Италия, ранее упоминалось неоднократно. Следует отметить, что анализы за период 1976-1984 гг. показывают тенденцию к снижению уровня 2,3,7,8-С1₄-Д /24, с. 1549-1556/. Отмечается снижение уровней в зависимости от расстояния от завода. Сделана попытка построить модель распространения тяжёлых молекул в дымовой фазе /17, с. 78/.

Сообщается о результатах долговременного полевого изучения влияния 2,3,7,8-С1₄-Д на экосистемы. В течение 15 лет исследования проводились в 3-километровой опытной зоне, база ВВС, Эггин, Флорида, США, которая обработана 73 т 2,4,5-С1₃-ФУК и 77 т 2,4-С1₂-ФУК. Они содержали до 2,8 кг 2,3,7,8-С1₄-Д. Проанализировано более 341 образцов: по крайней мере 1% 2,3,7,8-С1₄-Д сохраняется в почве. Экспозиция почвы на уровнях 0,1-1,5 ррв оказывает минимальное воздействие на здоровье и репродукцию полевых мышей /17, с. 80/.

Во Вьетнаме через 15 лет после применения гербицидов леса не восстанавливаются. Почва пересыхает, усиливается эрозия, изменения микроклимата привели к за-

сухам и наводнениям. Обработанные зоны зарастают сорняками, травами и бамбуком и для сельского хозяйства почти не годятся. О влиянии гербицидов на население уже сообщалось /17, с. 176/.

В октябре 1980 г. правительство Вьетнама организовало Комиссию по изучению и координации изучения последствий использования химикатов во время войны (Комитет 10-80), который имеет отделения во многих провинциях юга страны. В Комитете представлены министерства здравоохранения, сельского хозяйства, леса, Комитет по науке и технике, Академия наук и др. Комитет 10-80 координирует работу более, чем 15 институтов, университетов, клиник, госпиталей, проводятся международные симпозиумы. В кооперации с учёными других стран изучается ДЭ на здоровье людей и природу для быстрого использования результатов исследования в практике /17, с. 177/. Ещё с 1970 г. во Вьетнаме Комиссией Американской Ассоциации содействия развитию науки заложены основы интенсивных исследований /17, с. 193/, проводится сбор образцов почвы, рыбы и женского молока.

Прямое измерение уровней 2,3,7,8-С1₄-Д в тканях у жителей юга Вьетнама показывает, что даже через 14 лет после применения АО сохраняются повышенные уровни. Имеется уникальная возможность провести в одной стране, где имеются две популяции населения с различной степенью загрязнения ДД/ФФ, исследования по ДЭ. В индустриальных странах почти всё население имеет уровни от 7 ppt 2,3,7,8-С1₄-Д до 1200 ppt суммы ДД и ФФ /16; 17, с. 88/.

Ранее неоднократно отмечалось, что заражение ДД коснулось и американских солдат, воевавших во Вьетнаме /15, с. 99/. Анализ смертности среди 186 000 ветеранов, умерших в период 1965-1982 гг. (сюда не входят умершие от малярии), выявил высокий процент самоубийств, но не обнаружил достоверной связи между службой во Вьетнаме и саркомой мягких тканей. Исследования продолжаются /17, с. 188, 191/.

Риск поражения ДД/ФФ имеется в тех странах, где интенсивно применяются или применялись гербициды на основе ФУК. Причём риск заболевания растёт в зависимости от времени контакта с гербицидами: 1,02(0,7 - 1,5) при работе с гербицидами 1-9 лет; 1,62(0,9-2,9) при работе с гербицидами 10-19 лет; однако, при длительности работы более 20 лет, он почти не изменяется: 0,92(0,5-1,6). Обследованы другие группы рабочих/15, с. 84/.

Шведские исследователи оценивают риск заболевания саркомой мягких тканей в 6 раз выше у людей, работающих с гербицидами. Новозеландские данные это не подтверждают, так же как и данные среди сельхозработчих в Уэльсе, Англия, и Швеции. В Канзасе, США, нашли, что риск увеличивается в 2,2 раза. Риск заболеть особенно велик для людей, работающих с гербицидами более 20 дней в году /15, с. 85/.

Была проведена оценка смертности среди 2192 рабочих-химиков за период с 1940 по 1982 гг., имевших контакт с ДД. Во всех случаях экспозиция была достаточной, чтобы вызвать хлоракне. Отмечены саркома мягких тканей, лимфомы, рак печени, желудка. Однако число наблюдаемых смертей близко к числу статистически ожидаемых(370 против 390). Данные не подтверждают связь между хроническими заболеваниями и экспозицией ДД /17, с. 189, 190/.

Аналогичные исследования проводятся на заводе *W. C. Kuntzich*, шт. Иллинойс, США, где с 1929 года производят хлорированные фенолы, с 1938 г. - пентахлорфенол, с 1960 по 1971 гг. производили гербициды на основе ФУК. Данные будут представлены /17, с. 181/, однако отмечается, что хлоракне может развиваться быстро и делиться десятилетиями /17, с. 167/.

Исследования ДЭ в шт. Миссури, США, не обнаружили существенных различий между экспонированными и контрольными группами. Отмечены изменения в ферментных системах в печени. Долговременная экспозиция 2,3,

7,8-С1₄-Д при содержании его в почве 2200 ррв вызывает депрессию клеток иммунитета, хотя это не находит пока клинического выражения. Исследование продолжается /15, с. 90; 17, с. 182/.

Анализ смертей среди 1821 страдающего от болезни Юшо до конца 1983 г. показывает значительное увеличение смертности от рака печени и лёгких, особенно среди мужчин (в 5,59 и 3,26 раза, соответственно). У некоторых больных уровень ББ превышал уровень в контроле в 20 раз /15, с. 93/. В то же время не было отмечено увеличение смертности среди женщин /17, с. 17/. Уровень ББ, вызывающий хлоракне, определён в 210 мкг-эквивалентов 2,3,4,7,8-С1₅-Ф или около 5,3 мкг/кг веса. Фоновое загрязнение в США составляет 0,4 мкг/15, с. 94/.

В Ю Ченг, Тайвань, в аналогичном случае пострадало несколько сот человек. Отмечено изменение в некоторых ферментных системах и ряд изменений, связанных с репродукцией /17, с. 160/.

Ранее неоднократно упоминалось неблагоприятное положение в системе Великих озёр (США, Канада). Система медленно деградирует, продолжается её химическое загрязнение. Концентрация 2,3,7,8-С1₄-Д в западной части оз. Онтарио 3-13 нг/г, в донных осадках найдены ДД и ФФ. Источники загрязнений: химические предприятия, ПСМ, свалки опасных веществ. Так, в Гайд-Парке находится 0,6-1,5 т 2,3,7,8-С1₄-Д, в подземных водах, впадающих в р. Ниагару, содержится 0,18 нг/л 2,3,7,8-С1₄-Д, загрязнение оз. Онтарио ББ оценивается в 2,2 т/год /24, с. 1405-1416/.

Анализ состояния некоторых рек и озёр юго-западной части Германии (Некар, Рейн, Данубе, оз. Констанца) показал, что во всех образцах ила и в сточных водах имеется 2,3,7,8-С1₄-Д (0,1-2,9 ррв), 2,3,7,8-С1₄-Ф (до 1,2 ррв). В сточных водах 2,3,7,8-С1₄-Д содержится 4-65 ррв, Ф - 1-7 ррв /24, с. 142/.

ГЛАВА 6. ДЕГАЗАЦИЯ ДД,ФФ,ББ

Растущее загрязнение окружающей среды ДД, ФФ, ББ и др. остро ставит вопрос о дегазации и снижении загрязнения /13; 24,с. 1401-1404; 62; 73; 89; 116/. Исследуются различные способы проведения дегазации и уничтожения ДД/ФФ. В США на исследования в этой области в 1985 г. предполагалось выделить 34,8 млн долл. Разработана программа дегазации шт. Миссури /5; 17,с. 106/.

Способы дегазации и снижения уровней загрязнений:

1) Снижение поступления ДД/ФФ в природу. Повышение температуры в ПСМ, знание условий образования ДД/ФФ в ПСМ /24,с. 1225-1237/, изменение их конструкций /160/, запрещение применения гербицидов /43-46; 156/ и других химикатов, содержащих ДД/ФФ/ББ, очистка сточных вод и дымовых газов ПСМ, перевод осветления пульпы на бумажных фабриках на другие окислители - всё это способно быстро снизить выброс ДД/ФФ в природу. Например, охлаждение дымовых газов ПСМ до 100 - 110° вызывает конденсацию ДД/ФФ в и на твёрдых частицах, их улавливание в очистных установках с последующим термическим разрушением /179/. Важную роль здесь играет система оперативного анализа /15,с. 34/. Уже сейчас можно по профилю ДД/ФФ на хроматограммах идентифицировать источник ДД/ФФ /24,с. 1461-1466/.

2) Захоронение. Не теряет своего значения и такой метод снижения поступления ДД в природу, как контролируемое захоронение. В специально подобранные по геологическим и другим условиям места можно свозить загрязнённую почву, отходы химических производств и др. до тех пор, пока не будут разработаны более эффективные методы их уничтожения /24,с. 1513-1528/. Речь идёт именно о контролируемых захоронениях, а не о таких, как

описанные в работах /68; 70; 157/. Рекомендуется создать централизованное хранилище с постоянным и периодическим контролем /24, с. 1571-1576/.

3) Сжигание. Остаётся самым эффективным способом уничтожения отходов, содержащих ДД/ФФ/ББ /2; 74; 156/. Таким способом собирались уничтожить отходы после аварии в Севезо /158/. Разрабатываются новые модели ПСО и реакторов. Так, фирма *J.M. Huber Corp.*, шт. Нью-Джерси, США, разработала передвижной реактор для обеззараживания почвы. Температура в зоне горения 2220°C и выше /159/. ЕРА (США) одобрило выпуск электрического реактора для пиролиза ББ в почвах. Эффективность разрушения ББ 99,9%, температура 2260°C . Реально достигнуто разложение ББ 99,99%. Реактор применим для обработки любых отходов в твёрдой, жидкой или газообразной форме /161/. Испытание передвижной ПСМ такой же высокой эффективности описано в работе /24, с. 1513-1528/. Создана и испытана вращающаяся печь с эффективностью сжигания 99,99...%/15, с. 74/.

Фирма *Westinghouse Electric Corp.* совместно с другой фирмой разработала систему плазменного уничтожения химических отходов при температуре до 5000°C . Стоимость установки не превышает стоимости других систем уничтожения отходов. Созданы 2 типа систем /стационарная и мобильная /162/.

После войны во Вьетнаме в США осталось много АО. Хранить его опасно. Для уничтожения таких количеств наиболее подходящим оказалось высокотемпературное сжигание. Испытаны вращающаяся печь и реактор с температурой до 4500°C . В результате образуется газ и твёрдые остатки, которые не содержат ДД/ФФ/ФУК. Другой способ - нагрев почвы до 500°C . Вся органика поглощается органическим поглотителем, а затем фотолизируется /24, с. 1535-1541 /.

Рассмотрен опыт сжигания полихлорированных углеводородов в открытом море на специальном судне. Установлено, что при неполном сгорании возможно образова-

ние диоксида. Пока этот метод считается более дешевым и менее опасным, чем сжигание отходов на суше /163/.

4) Действие химических реактивов. Дегазация с помощью химических реагентов основывается на реакционной способности ДД/ФФ. Для этого могут быть использованы некоторые реакции, описанные в Гл. 1/25,27/. Могут быть также использованы озонлиз, хлорирование, каталитическое окисление и дегидрохлорирование /79/.

Раствор едкого кали в полиэтиленгликоле за 1 час при 70° снижает уровень ДД/ФФ с 80 ppm до 1 ppm, а при 100° — за 30 минут. ФФ дехлорируются менее быстро, чем ДД /15,с. 102/. Отщепление хлора от ДД происходит и при действии горячего раствора едкого кали в этаноле /15,с. 20/. Растворы щелочей в полиэтиленгликоле являются эффективным и дешевым средством для уничтожения ДД /24,с. 1529-1534/. Их эффективность усиливается при добавлении диметилсульфоксида. Стоимость дегазации почвы такими растворами оценивается в 1000 долл. на 1 акр. площади и 1 см. слоя почвы. Стоимость очистки 160 куб. ярдов в день с контролем составляет 2,25 млн. долл., из которых 0,75 млн. долл. идут на оплату работы системы ГХ — МС — МС /24,с. 1513-1528/.

Подобные растворы применялись и для детоксикации ББ. Масло после пропитки древесины консервантами содержит до 3% ББ и от 147 ppm C₁₄-Д/Ф до 83923 ppm C₁₈-Д/Ф. Его нагревают до 150° с раствором едкого кали в ПЭГ и через 90 мин. охлаждают. Не было обнаружено никаких ДД/ФФ/ББ при пределе обнаружения 1 ppm /15,с. 72/.

ДД и ФФ разлагаются в воде озоном в течение 4 часов и pH 10. Степень разложения достигает 99%. Скорость разложения зависит от pH, температуры, состава смеси /17,с. 101/.

Окисление ДД мощными окислителями в присутствии катализаторов происходит при температуре ниже 100°, без катализаторов — выше 500°. Тетраокись рутения и

озон разрушают 2,3,7,8-С14-Д и другие ДД. В ФРГ разрабатывается система окись меди - окись хрома - окись алюминия для окисления ДД при 500° кислородом воздуха. Пока катализатор неустойчив. ДД могут быть окислены солями меди на 73% /24, с. 1913-1916/. В этой же работе показано, что в присутствии платины, палладия и высокого давления дехлорирование ДД происходит при температуре ниже 100°.

ДД/ФФ могут адсорбироваться на различных глинистых материалах из водных или водно-ацетоновых или гексановых растворов /15, с. 69; 29; 85/. В некоторых случаях они разрушаются /29/, в других их можно элюировать и уничтожить /15, с. 69/. Разработка методов химического уничтожения ДД/ФФ продолжается /156/.

5) Фотолит и радиолит. В Гл. 1 уже отмечалось, что ДД способны подвергаться фотолиту /28/. Он может протекать как при солнечном освещении, так и при освещении Уф-лампами, особенно в присутствии доноров водорода /2; 24, с. 1935-1940; 79; 132/. Опыты показывают, что в присутствии суспензии полупроводников (двуокись олова, трехокись вольфрама, сульфид кадмия, окись цинка, окись титана) при фотолите быстро наступает деградация и минерализация. Образуются менее токсичные продукты, хлористый водород и углекислый газ. Наиболее эффективна двуокись титана. Соединения, нерастворимые в воде, могут быть растворены в гексане /24, с. 1913-1916/.

Фотолит был применен для уничтожения значительных количеств отходов, содержащих 2,3,7,8-С14-Д. Были уничтожены 20 т отходов производства гербицидов, содержащих 343 ppm С14-ДД. Отходы экстрагировали гексаном до содержания ДД 200 ppm (на 99,9%). Экстракт облучали ртутной лампой в присутствии изопропанола. Через 4 часа 99,9% ДД было уничтожено. Продукты разложения - дехлорированные ДД, ББ, легко образуются полимеры /24, с. 1529-1534/.

7 кг 2,3,7,8-С14-Д было проэкстрагировано гек-

саном из 4600 гад трихлорфенолов и разложено облучением 10 квт лампой. Процесс завершился за несколько недель при постоянном аналитическом контроле с эффективностью 99,94 %. Операция обошлась в 500 тыс. долл. Фотоллиз может быть применён для дегазации почвы, так как экономически выгоднее экстрагировать ДД/ФФ из миллионов тонн почвы, чем сжигать эту почву /79/.

Скорость фотоллиза увеличивается в присутствии боргидрида натрия /24,с. 1401-1404/.

Облучение растворов ДД/ФФ в изопропанол в присутствии щёлочи гамма-лучами приводит к их разрушению, однако эффективность процесса низкая /24,с.1529 - 1534/. Работы по радиационному методу деструкции ДД/ФФ продолжаются /86/.

6) Микробиологическая деструкция. В работе /111/ 1982 г. отмечается, что микроорганизмы, метаболизирующие 2,3,7,8-С1₄-Д неизвестны, а в работе /24,с. 1513-1528/ 1985 г. - что исследования последних лет не дали микроорганизмов, способных к деградации ДД. Однако в 1983 г. на Международном форуме в Бетесде, США, обсуждались вопросы микробиологической деградации ДД /132/.

Был разработан ряд мутантных бактериальных культур, быстро разлагающих структурный аналог 2,3,7,8-С1₄-Д - 3,4-С1₂-фенол. Исследования предполагалось продолжить /164,165/.

Было показано, что бактерии *Bacillus megaterium* и *Nocardiosis* могут разрушать 2,3,7,8-С1₄-Д. Добавка в бульон таких растворителей, как этилацетат и диметилсульфоксид облегчает проникновение ДД через бактериальные стенки и ускоряет процесс /166,167/. О результатах использования липазы и пероксидазы для разрушения ДД пока не сообщалось /166/.

В последнее время растёт интерес к грибку белой гнили *Phanerochaete chrysosporium*, разрушающему мёртвые деревья. В культуре разрушение 2,3,7,8-С1₄-Д

достигает 2,23% за 30 дней, 3,96% - за 90 дней. Более эффективно разрушаются ББ. Летом 1986 г. были проведены полевые испытания в шт. Миссури, США, /24, с. 1513-1528/.

В работе /168/ исследовано действие этого грибка на ДД, ДДТ, ББ и другие токсические вещества. Продуктами разложения являются углекислота и ионы хлора. Предполагается включить грибок в различные системы биологической очистки сточных вод и отходов производства.

В Мичиганском университете, США, установлено, что грибок *Ph. chrysosporium* способен за 30 суток разрушить до 15% 2,3,7,8-С1₄-Д. Грибок выращивают на опилках с добавкой кукурузной муки /169-171/.

7) Стоимость дегазации. Все вышеперечисленные методы дегазации очень дороги. Так, для Кастельвуда, шт. Миссури, США, стоимость удаления и перемещения почвы, содержащей более 1 ррв 2,3,7,8-С1₄-Д, оценивается в 17 млн долл. Если за стандартный уровень принять 10 ррв, то стоимость падает до 6 млн долл. А при уровне в 100 ррв требуются минимальные затраты /24, с. 1867-1874/. Более драматическое положение в Таймс - Бич, шт. Миссури, США. Федеральные власти намереваются эвакуировать более 2,4 тыс. жителей этого городка. Стоимость операции оценивается в 33 млн долл. /172/. Администрация предъявила иск на 10 млн долл. к 9 компаниям и 19 частным лицам для проведения мероприятий по обеззараживанию 6 районов шт. Миссури, загрязнённых диоксином. Фирмы должны будут установить оборудование для обеззараживания промышленных отходов и компенсировать затраты правительства на проведение мероприятий по дегазации местности /173/.

8) Эффективность дегазации. В этом вопросе имеется масса неопределённостей. Как нужно собирать почву? И нужно ли её вообще собирать? Может быть лучше поливать её растворами, "убивая" ДД на месте? Каковы последствия таких поливок? Какие уровни могут быть

достигнуты после этого? Какие процессы являются оптимальными и наиболее эффективными? Чёткого ответа на все эти вопросы получить не удалось.

Слишком много инстанций отвечают за помощь людям в зараженных районах. Как скоординировать их работу? Какие методы анализа наиболее подходящие? И масса других вопросов, ответы на которые дадут возможность оценить эффективность дегазации /24, с. 1571-1576/.

9) Естественная деградация ДД/ФФ/ББ. Исследование деградации больших количеств АО проводились на полигоне в шт. Флорида, США /58/. Диоксин сохраняется в почве в течение ряда лет. Аналогичные исследования проводились на о. Джонстон (Тихий океан) и в Галфпорте, США. Если содержание гербицидов в почве за год уменьшилось на 60-70%, то содержание ДД почти не изменилось. Установлена миграция остатков 2,3,7,8-С1₄-Д под действием воды, ветра и деятельности человека /59/. В работе /24, с. 1389-1396/ показано, что 90% 2,3,7,8-С1₄-Д в Таймс-Бич, шт. Миссури, США, потеряны через улетучивание и фотоллиз, и 57% потерь произошли в первое лето. Чем глубже попал Д, тем дольше он сохраняется.

10) Выведение ДД/ФФ из организма. Только в одной работе установлено, что введение крысам 1 мг/кг сквалена или жидкого парафина стимулирует выделение 2,3,4,7,8-С1₅-Ф из организма в 2-3 раза быстрее в течение 4 недель. Сквален действует дольше /17, с. 64/.

11) Разное. Простейшая операция - фильтрация воды через песок снижает в 2-5 раз содержание 2,3,7,8-С1₄-Д. Фильтрация стоков завода снижает содержание 2,3,7,8-С1₄-Д с 13,5 до 3 ppq. Существующие методы очистки воды удаляют до 98% диоксина. Это связано с плохой растворимостью его в воде и хорошей сорбируемостью на микрочастицах /24, с. 1445-1452/.

ДД удаляются из пыли при обработке паром /17, с. 73/.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ просмотренной литературы показывает, что:

1/. Синтез ДД, ФФ и ББ химическими способами не имеет каких-либо принципиальных затруднений. Известные способы синтеза дают возможность получать эти соединения в значительных количествах и очень высокой степени чистоты. При проведении синтетических работ в этой области следует применять особые меры предосторожности как при работе с высокотоксичными веществами и исключать их попадание в окружающую среду через системы вентиляции и канализации.

2/. Основные источники ДД и других подобных соединений:

- а) химические предприятия, особенно во время аварийных ситуаций, в том числе и предприятия по синтезу, переработке и т.д. гербицидов на основе ФУК и хлорфенолов;
- б) места сжигания мусора;
- в) места захоронения химических отходов и свалки;
- г) места использования гербицидов на основе ФУК, в том числе в виде боевых дефолиантов;
- д) пожары при наличии потенциальных источников ДД и пр.;
- е) целлюлозно-бумажные комбинаты с отбеливанием бумаги хлором или его производными;
- ж) двигатели внутреннего сгорания при добавке в бензин дихлорэтана как очистителя от копоти;
- и) консерванты дерева, курение и другие мелкие источники.

3/. Проблема усложняется тем, что анализ на ДД и родственные соединения является чрезвычайно сложной задачей, решать которую можно только при наличии высококачественного оборудования и высококвалифициро-

ванных кадров. Анализы трудоёмки и дороги, заметна тенденция к их компьютеризации, особенно на стадии обработки результатов.

4/. В вопросе действия диоксинов на различные организмы ещё много неясностей. Чётко прослеживается видовая специфичность действия этих веществ. Они считаются очень токсичными, но пока нет данных, что хотя бы один человек умер от острого отравления диоксином. Следует обратить внимание на накопление ДД в звеньях пищевой цепи, в продуктах питания человека и даже в женском молоке. Очень много неясностей с аспектами долговременного действия ДД и пр.

5/. Способы дегазации ДД :

- а) снижение поступления их в природу;
- б) тщательное захоронение химических отходов;
- в) сжигание;
- г) химическая дегазация;
- д) фотолиз и радиолиз;
- е) микробиологическая деструкция.

Все методы дегазации дороги и не дают полной очистки от диоксинов. Естественный распад ДД в природе проходит медленно. Только в одной работе рассмотрен вопрос о выведении ДД из организма.

6/. Как боевые отравляющие вещества (БОВ) ДД, ФФ и ББ до сих пор в чистом виде не применялись. О применении их как примесей к различным рецептурам гербицидов уже упоминалось. Последствия применения АО детально рассмотрены. Неизвестно, числятся ли ДД, ФФ и ББ в списках штатных ОВ, но они часто фигурируют в различных обзорах рядом с ними /8,97,174,175/. В обзоре по истории возникновения бинарного химического оружия, рядом с ипритом, табуном и другими рассмотрена возможность получения бинарным способом 2, 3,7,8-С1₄-Д. Перечислены полупродукты, часть из которых является продуктами гражданского назначения /176/. Вызывает беспокойство расширение исследований военной направленности в химической промышленности,

производящей мирную продукцию /9/. Работы в области исследования токсинов, пестицидов, производных диокси-на, индикации ОВ нередко проводятся по заданиям военных ведомств /106/. О том, что интерес Пентагона к ДД как ОВ не пропал, свидетельствует признание представителя ЕРА (США) 26 января 1981 г. в том, что ряд концернов США по контрактам с Пентагоном на сумму 386 тыс. долл. проводит испытание действия различных ОВ на заключенных тюрьмы Хольмесберг в Филадельфии. В числе испытываемых препаратов находится диоксин и ряд гербицидов /177/.

Опасность, которую несёт применение ДД и родственных соединений в военных целях, рассмотрена в работе /178/. Это, главным образом, отдаленные последствия, ДЭ. Острая токсичность 2,3,7,8-С14-Д, по-видимому, недостаточна для его применения как ОВ.

Вопрос о возможности создания более эффективного ОВ на основе ДД/ФФ в рассмотренной литературе не обсуждается.

1. Doat P.N. Review of book: M.Gough. Dioxin, Agent Orange: The Facts. - N.Y.: Plenum Press, 1986. - 289 p. // Chem.Eng.News. - 1987. - 2 Feb. - P.31-32.
2. Volemer G. Dioxin: Fact of the "Super Poison" // Dtsch.Apoth.Ztg. - 1984. - Bd 124, N 25. - S.1265-1267.
3. Hay A. Toxic Cloud over Seveso // Nature. - 1976. - N 262. - P.636-638.
4. New Sci. - 1981. - Vol.89, N 1236. - P.133.
5. Hearing before the Committee on Science and Technology U.S., House of Representatives / EPA's Office of Research and Development and Related Issues. - Washington, D.C., 1984. - 176 p.
6. Agent Orange Study Blasted // Nature. - 1989. - Vol.340, N 6230. - P.179.
7. Hearing before the Senate on the Impact of Herbicide "Agent Orange" on Australian Warmen in Vietnam. - 1980.
8. Robinson J.P. The Impact of Warfare on Ecosystems. - 1979. - 70 p.
9. Dohmeir H.-J., Janson E. Zum Toten von Fliegen und Monachen / Ed. Humann K. - Hamburg: Rowohlt Taschenbuch Verlag, 1983.
10. Gough M. Dioxin, Agent Orange: The Facts. - N.Y.: Plenum Press, 1986. - 289 p.
11. Summerbell R.K., Umhoefer R.R. // J.Amer.Chem.Soc. - 1939. - Vol.61. - P.3020-3022.
12. Duke T.J. // Chem.Eng.News. - 1983. - Vol.61, N 30. - P.2.
13. Esposito M.P., Watkins D.R. // Annu.Meet.Montreal, June 22-27, 1980. - Vol.1. - P.10.1/3-10.1/16. - (Proc.73rd).
14. Kociba R.J., Schwetz B.A. // Drug Metab.Revs. - 1982. - Vol.13, N 3. - P.387-406.
15. DIOXIN'87: Program and Abstracts. 7 Int.Symp.on Chlorinated Dioxins and Related Compounds. 4-9 Oct.1987, Las Vegas, Nevada, U.S. - 1987. - 115 p.

16. Schecter A.J., Grose M., Ryan J.J. Biological markers of exposure to chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in the US and Vietnam. - 1986/1987.
17. DIOXIN'86: Abstracts. 6. Int. Symp. on Chlorinated Dioxins and Related Compounds. 6-19 Sept., 1986. Fukuoka, Japan. - 1986. - 290 p.
18. Канцерогенные вещества: Справочник. - М.: Молдинна, 1987. - 333 с.
19. Baughman R.W. Tetrachlor-N-Dibenzodioxins in the Environment: Diss. / Harvard Univ., Cambridge. - 1974. - 273 p.
20. Chlorinated Dioxins and Related Compounds: 3 Int. Symp., Austria, 1982. - 1982. - P. 22.
21. Chae K., Albro P.W., McKinney J.D. // J. Environ. Sci. and Health. - 1982. - Vol. 17B, # 5. - P. 441-445.
22. Apsimon J.W., Collier T.L., Venayak N.D. // Chemosphere. - 1985. - Vol. 14, N 6/7. - P. 881-884.
23. Liver J.E., Buth J.K. // Chemosphere. - 1983. - Vol. 12, N 11/12. - P. 1497-1503.
24. Chemosphere. - 1986. - Vol. 15, N 9-12.
25. Brunelle D.J., Singleton D.A. // Chemosphere. - 1985. - Vol. 14, N 2. - P. 173-181.
26. Tundo P., Facchetti S., Tumiatti W. // Chemosphere. - 1985. - Vol. 14, N 5. - P. 403-410.
27. Boyer S.R., McKenna J., Karliner J. // Tox. - 1985. - Vol. 26, N 31. - P. 3677-3680.
28. Dulin D., Drossman H., Mill T. // Environm. Sci. and Technol. - 1986. - Vol. 20, N 1. - P. 72-77.
29. Boyd S.A., Mortland M.M. // Nature. - 1985. - Vol. 316, N 6028. - P. 532-537.
30. Sandermann W., Stockmann H., Caesten R. // Chem. Ber. - 1957. - Bd 90. - S. 690.
31. Hess P., Aebhauer J., Hollander H. // Ecotoxicol. Environ. Saf. - 1992. - Vol. 6, N 4. - P. 336-346.
32. "Environment call for dioxin ban gains support in W. Germany" // Chem. Weekly. - 1984. - Vol. 29, N 32. - P. 88.
33. Воеводин А.Б. // Защита окружающей среды. - 1980. - № 7. - С. 21.

34. Reports from Conference 5th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds. Dioxin-85 // Chemosphere. - 1986. - Vol.15, N 2. - P.1-22.
35. Nature. - 1980. - Vol.284, N 5751. - P.2.
36. "Dow's Dioxin Program: New Studies to Reassure the Public" // Chem.Eng.News. - 1983. - 6 June. - P.8.
37. Long J.R., Hanson D.J. // Chem.Eng.News. - 1983. - 6 June. - P.23-30.
38. 2,4,5-Т: Справочный документ / ЕПА, США. - 1979. - Т.1. - 146 с.
39. Davidson J.H. // Down Earth. - 1980. - Vol.36.- P.2.
40. Review of Literature on Herbicides Including Phenoxy Herbicides and Associated Dioxins / Nat.Techn. Inf.Serv., Dep.of Medicine and Surgery. - 1981. - Vol.1.- 300 p.
41. Review of Literature on Herbicides Including Phenoxy Herbicides and Associated Dioxins / Nat.Techn. Inf.Serv., Dep.of Medicine and Surgery. - 1981. - Vol.2.- 420 p.
42. Reviews of Literature on Herbicides Including Phenoxy Herbicides and Associated Dioxins / Nat.Techn. Inf.Serv., Dep.of Medicine and Surgery. - 1984. - Vol.3, 4. 410 p.
43. Chem.in Canada. - 1981. - Vol.33, N 5. - P.47.
44. Can.Chem.Processing. - 1981. - Vol.65, N 2.-P.31.
45. Eur.Chem.News. - 1982. - Vol.38, N 1014.- P.25.
46. Heinrich J. // J.Forestry. - 1982. - Vol.8.- P.504-508.
47. Barnes D.Z. // Chemosphere. - 1985. - Vol.14, N 6/7. - P.755-766.
48. Thomas R. Portrait of a Poison // Chem.Ind. - 1982. - N 12. - P.37B.
49. Thomas A., Connor S. // New Sci. - 1984. - Vol.101, N 1393. - P.6-7.
50. Congress Record. - 1980. - Vol.126, N 68. - P.3137.

51. Proceedings from the 2nd Continuing Education Conference on Herbicides "Orange". - 1981. - 72 p.
52. Advisory Committee on Health-Related Effects of Herbicides: Transcription Proceeding (9th Meet.). - 1982. - 145 p.
53. Stevens K.M. // Human Toxicol. - 1981. - Vol.1, N 1. - P.31-39.
54. Daily World. - 1983. - Vol.15, N 133. - P.8.
55. Information zur Auswertung der chemischen Kriegsführung durch die US-Luft-Waffe. - 1985. - 50 S.
56. Plicker M.R., Young A.L. // ACS, 186th National Meeting. - 1983. - P.23.
57. Yoyce Ch. // New Sci. - 1983. - Vol.99, N 1371. - P.459.
58. Alvin L. Long-term degradation studies. Massive quantities of phenoxy herbicides in test grids. Field plots and herbicide storage sites // Treatment and Disposal of Pesticide Wastes. - 1984. - Vol.259. - P.161-179.
59. Chennell R.E., Stoddart T.L. Air Force Engineering and Services Laboratory Herbicides "Orange" Monitoring Program / Air Force Eng. and Serv. Lab. - 1984. - 48 p.
60. Courtney K., Diane P. // Arch. Environ. Contam. and Toxicol. - 1978. - Vol.7, N 4. - P.385-396.
61. Hay A. // Chem. in Britain. - 1983. - Vol.19, N 5. - P.381.
62. 1984 Hazardous Material Spills Conference Proceeding. Prevention, Behavior, Control and Cleanup in Spills and Waste Sites / Ed. Ludwigson J. - 1984. - 445 p.
63. Yong A.L. // Bull. Environ. Contam. and Toxicol. - 1984. - Vol.33, N 6. - P.702-709.
64. Whiteside Th. The pendulum and the toxic cloud: the course of dioxin contamination. - Yale Univ. Press, 1979. - 205 p.
65. Homberger E., Reggiani Z., Sambeth J. // Ann. Occup. Hyg. - 1979. - Vol.22, N 4. - P.327-370.
66. Fanelli R., Casetelli M.G., Nozenda A. // Bull. Environ. Contam. Toxicol. - 1980. - Vol.24, N 3. - P.460-462.

67. Stevens J.J. // Chem.and Industry. - 1980. - N 14. - P.564-566.
68. Len B., Nater T., Stanger T. // News Week. - 1983. - Vol.101, N 16. - P.12.
69. Chem.Week. - 1982. - Vol.131, N 15. - P.31.
70. L'Humanite. - 1983. - 16 aug. - P.10.
71. Dioxin in Hamburg. - Hamburg: E.Kabel Verlag. 1984. - 224 p.
72. Bericht zur Überwachung und Sanierung der Depo- nie Georgawerder. - 1984. - Bd 1-3. - 178 S.
73. Hutzinger O. Dioxine-Ökochemie, Expositions- und Risikoanalyse, Grenzwertermittlung // Schreiftent. Chem.und Fortschr. - 1985. - N 1. - S.26-34.
74. Chlorinated Dioxins and Related Compounds. Impact Environ.Proc.Workshop, Rome, 22-24 Oct.,1980. - 1982. - 658 p.
75. Yamanaka Y., Kanai Kenku // Environ.Res.Quart.- 1985. - N 54. - P.15-24.
76. Incinerator tests aim to reduce dioxin emis- sions // Chem.Eng.News. - 1985. - Sept.23. - P.5.
77. Paasivirta J., Herzschuh R., Humpfi T. // En- viron.Health Perspectives. - 1985. - Vol.60. - P.269-278.
78. Mason G., Safe S. // Toxicology. - 1986. - Vol.41, N 2. - P.153-159.
79. Worthy W. // Chem.Eng.News. - 1983. - 6 June.- P.51-56.
80. Chem. in Canada. - 1981. - Vol.33,N 3.- P.37.
81. National Toxicology Program. Financial year 1984 / US Dep.Health and Hum.Services. - 1984. - 332 p.
82. Alaberg T., Stenberg U. et al. // Sci.and Technol. - 1985. - Vol.19,N 1. - P.43-50.
83. Montagna M., Fornari A., Pacchetti S. // Fo- rensic Toxicology. - 1980. - P.78-85.
84. Wong A.S. Final Report. EPA-600/4-82-029. - 1982. - 15 Mar. - 52 p.
85. Brocco P., Cecchini F., Cecina A. // Annali di Chimica. - 1984. - Vol.74. - P.573-578.

86. Chem.Eng.Kews. - 1993. - Vol.61, N 30. - P.15.
87. Harless R.L., Oswald E.O., Wilkinson M.K. et al. // Anal.Chem. - 1980. - Vol.53, N 8. - P.1239-1245.
88. Norstrom R.J., Simon M. Some approaches to rapid, non-destructive clean-up of biological samples for chlorinated dioxin determination // 14th Annual Symp.on the Anal.Chem.of Pollutants. - 1994. - P.89.
89. Dioxin: Toxical and Chemical Aspects. - 1979. - Vol.1. - 220 p.
90. Karasek F.W., Onuska F.I. // Anal.Chem. - 1992.- Vol.54, N 2. - P.309-A - 324-A.
91. Smith L., Stalling D.I., Johnson J.L. // Anal. Chem. - 1994. - Vol.56, N 11. - P.1930-1942.
92. Cattabeni F. // Ann.Chim. (Italy). - 1982. - Vol.71, N 1/2. - P.77-89.
93. Burlingame A.L., Dell A., Russell D. // Anal. Chem. - 1982. - Vol.54, N 5. - P.363-409.
94. Shusham B., Fulford J.P., Thomson B. // Int.J. Mass Spectrom. - 1983. - Vol.46. - P.225-229.
95. Graeve J.D., Delaval J.I. Analytical Chemistry Symposia Series // Chromatography and Mass Spectrometry in Biomedical Science. - 1983. - Vol.14. -P.461-494.
96. Biemann K. // Proc.IEEE. - 1979. - Vol.67, N 9.- P.129-142.
97. Keith L.H., Ogle L.D., Jones A.E. et al. // Proc. Symp.Chlorinated Dioxins, Dibenzofurane Total Environ. (Proc.Symp.). - 1983. - P.239-257.
98. Systematic Identification of Chemical Warfare Agents / Min.Foreign Aff., Helsinki. - 1982. - 188 p.
99. A combined application of bioaccumulation and gas chromatographic-mass fragmentography for identification of 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-*n*-dioxin in the Environment: Report / Reisanen S., Reggiani G., Wipf H.-K. et al.; Instrument Cent.Chem.Univ., Helsinki. - 1981.
100. Loerthy J.F., Crane D., Frenkel L.D. // Fundam. Appl.Toxicol. - 1984. - Vol.4, N 6. - P.1036-1041.

101. Кэликс В 333С16С (СНТ). Моноклиальные антитела с высокой степенью сродства по диоксины / Struck C.J. - Зампл. 20.03.83.

102. Kennel S.J., Jason C., Albro H.W. et al. // Toxicol. and Appl. Pharmacol. - 1986. - Vol.82, N 2. - P.256-263.

103. Cesterline J.L., bredlaw J.A., Bratholomew P.J. et al. // J.Assoc.Off.Anal.Chem. - 1983. - Vol.66, N 5. - P.1136-1139.

104. Kavia H.L. // Chem.Eng. News. - 1983. - 6 June. - P.37-49.

105. The Scientific Basis of Toxicity Assessment: Proc.Symp., 15-19 Apr. 1979. - Amsterdam: Elsevier, 1980. - 329 p.

106. Toxicology Research Project Directory / Toxicol. Inform. Subcommittee; DHEW Committee to Coordinate Environmental and Related Programs. - 1980. - Vol.5, N 8. - 420 p.

107. Merian E. // Chemische Rundschau. - 1981. - Bd 34, N 17. - S.3,7,9,11.

108. Advisory Committee on Health-Related Effects of Herbicides: Transcript of Proceeding (8th Meet.) - 1981. - 139 p.

109. Raisanen S., Salkinoja-Salonen M. // Kemia-Kem. - 1983. - Vol.10, N 11. - P.903-908.

110. Zarattini S. // Drug. metab. Revs. - 1982. - Vol.13, N 3. - P.345-353.

111. Chem. Eng. News. - 1983. - 6 June. - P.20-21.

112. Helder T. // Sci. Total Environ. - 1980. - Vol.14, N 3. - P.255-264.

113. New Sci. (England). - 1981. - Vol.89, N 1236. - P.133.

114. Stedman T.M., Booth N.H., Bueh P.B. et al. // Boul. Sci. (USA). - 1980. - Vol.59, N 5. - P.1018-1026.

115. Human and Environmental Risks of Chlorinated Dioxins and Related Compounds: International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds. 1981, Arlington. - Plenum Press, 1983. - 823 p.

116. Dickson // Nature. - 1980. - Vol.293, N 5746. - P.418.
117. Faganuzzi S.A., Silano V., Lucco P. // Toxicology. - 1981. - Vol.20, N 2/3. - P.91-153.
118. Van Logten M.J., Gupta B.M., McConnell E.E. et al. // Toxicology. - 1980. - Vol.15, N 2. - 135-144.
119. Greig J.B., Taylor D.M., Jones J.D. // Chem.-Biol.Interactions. - 1974. - Vol.8. - P.31-39.
120. Gasiewicz T.A., Holscher M.A., Neal R.A. // Toxicol.Appl.Pharmacol. - 1980. - Vol.54, N 3. - P.469-489.
121. Vecchi A., Mantovani A., Sironi M. et al. // Chem.-Biol.Interactions. - 1980.-Vol.30, N 3. - P.337-342.
122. Holsapple M.P., McCoy J.A., Barnes D.W. // Toxicol.Appl.Pharmacol. - 1986. - Vol.83, N 3. - P.445-455.
123. Jones G. // Experientia. - 1976. - Vol.31, N 11. - P.1315-1317.
124. Teitelbaum Ph.J. // Diss.Abstr.Intern. - 1980.- Vol.40, N 4. - 1666-1668.
125. Poland A., Glover E. // Molecular Pharm. - 1980. - Vol.17, N 1. - P.1686-1694.
126. Berry D.L., Slada T.J., Di Giovanni J. et al. // Bull.EnvIRON.Contam.and Toxicol. - 1977. - Vol.18, N 5. - P.552-557.
127. Toffilon P.J., Peters P.G., Clement R.P. et al. // Life Science. - 1980. - Vol.27, N 10. - P.971-876.
128. Allen J.R., Barsotti D.H., van Miller J.P. // Anim.Monit.EnvIRON.Pollut.:Symp.Pathobiol.EnvIRON.Pollut. Anim. Models Wildl.Monit., 1977. - 1979. - P.346-355.
129. Seefeld M.D., Albrecht R.M., Peterson R.E. // Toxicology. - 1979. - Vol.14, N 3. - P.263-272.
130. Schletter C. // Schriftenr.Chem.und Fortschr. - 1985. - N 1. - S.13-20.
131. Poiger H., Schletter C.H. // Chemosphere. - 1983. - Vol.12, N 4/5. - P.453-462.
132. Hartbord H.W. // Chem.Eng.News. - 1983. - Vol.61, N 30. - P.2-3.

133. Advisory Committee of Health-Related Effects of Herbicides: Transcript of Proc. 15th Meet. - 1983. - 120 p.
134. Rebecca L.R. // Chem. Eng. News. - 1983. - Vol. 61, N 23. - P. 37-40, 44-46, 48.
135. Blackburn A.B. // Military Med. - 1983. - Vol. 148, 15 Apr. - P. 333-340.
136. Chem. Eng. News. - 1983. - Vol. 61, N 31. - P. 26-30.
137. Alastair Hay // Nature. - 1981. - Vol. 290, N 5809. - P. 729.
138. Poland A., Knutson J. // Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol. - 1982. - Vol. 22. - P. 517-554.
139. Solving hazardous waste problems; learning from dioxins / Ed. Jurgen H. Exner (ACS Symposium Series, 338); Amer. Chem. Soc. - 1987. - 397 p.
140. Alastair Hay // Brit. J. of Cancer. - 1979. - Vol. 39. - P. 711.
141. Quality Control Studies on Levels of PCBs, PCDDs and PCDFs in Human Milk: European Regional Programme on Chemical Safety: Report on a WHO Consultation, Umea, Sweden, 27-29 Aug., 1987. - Geneva, 1987.
142. Studies on Levels of PCBs, PCDDs and PCDFs in Human Milk: Report on a WHO Planning Meeting, Lilleström, Norway, 27-29 Oct., 1986. - Geneva, 1986.
143. Knutson J.C., Poland A. // Toxicology and Applied Pharmacology. - 1980. - Vol. 54, N 3. - P. 377-383.
144. Duke J.C., Elfstrom G., Snochowski M. // Toxicol. Letters. - 1978. - N 2. - P. 365-373.
145. Poland A., Glover E. // Dev. Toxicol. Environ. Sci. (USA). - 1980. - N 6. - P. 223-239.
146. Biological Mechanisms of Dioxin Action: Banbury Report / Cold Spring Harbor Lab., USA; Ed. Poland A., Kimbrough R.D. - 1984. - 500 p.
147. Cheney B.V. // Int. J. Quant. Chem. - 1982. - Vol. 21, N 2. - P. 445-463.
148. Romken W., Piskorska-Pliezczynska J., Keys H. et al. // Cancer Research. - 1987. - Vol. 47. - P. 5109-5111.
149. Энн.разста. - 1988. - В 4(5.У74), 27 стр. - 0.11.

150. Layman P.L. // Chem.Eng.News. - 1983. - 6 June. - P.61-64.
151. Nature. - 1980. - Vol.284, N 5732. - P.111.
152. Chem.Eng.News. - 1983. - 6 June. - P.32.
153. Webber D. Chem.Eng.News. - 1983. - 6 June. - p.57-60.
154. Carter T., Butcher J., Crosser C. Toxic organic materials in the environment // Chem.and Ind. - 1985. - N 9. - P.304-305.
155. New Sci. - 1983. - Vol.99, N 1369. - P.251.
156. Price B. // New Sci. - 1983. - N 1344. - P.352.
157. Eur.Chem.News. - 1983. - Vol.41, N 1095. - P.16.
158. News Week. - 1983. - Vol.102, N 17. - P.7.
159. Chem.Eng.News. - 1985. - Vol.63, N 39. - P.5.
160. Chem.Week. - 1984. - Vol.134, N 20. - P.44.
161. Chem.Eng.News. - 1986. - Vol.64, N 16. - P.21.
162. Pirnhabler R.B. // Umwelt. - 1985. - N 3. - P.253-256.
163. Chem.Eng.News. - 1983. - Vol.61, N 49. - P.38.
164. Chem.Week. - 1983. - Vol.133, N 23. - P.50.
165. Chem.Weekly. - 1983. - Vol.29, N 7. - P.111.
166. Environ.Sci.and Technol. - 1983. - Vol.17, N 8. - P.341A.
167. Bumpus J.A., Tien M., Wright D. et al. // Science. - 1985. - Vol.228, N 4706. - P.1434-1436.
168. Dusheek J. // Science News. - 1985. - Vol.127, N 25. - P.391.
169. Environ.Sci.Technol. - 1985. - Vol.19, N 8. - P.654.
170. Chem.Week. - 1985. - Vol.136, N 25. - P.30.
171. Le Monde. - 1983. - N 11849. - P.5.
172. Chem.Week. - 1984. - Vol.134, N 5. - P.42.
173. Chemical and Biological Warfare: Biology, Chemistry and Toxicology: Bibl.Information. - 1984. - 104 p.
174. Chemical and Biological Warfare: Biology, Chemistry and Toxicology /NTIS (USA). - 1984. - 77 p.-(NTIS Abstract, Feb.81-Apr.84).

175. Lohr K., Martinetz D. // Z.Chemie. - 1986. -
Bd 26, N 7. - S.233-239.
176. Neues Deutschland. - 1981. - N 29, Jan. -S.165.
177. Passivirta J. // Proc.2nd Int.Symp.Protection
against Chemical Warfare Agents. Sweden, Stockholm,
15-19 June,1986. - 1986. - P.66.
178. Пат.4502396 (США). Очистка дымовых газов мусо-
росжигательных установок от диоксида / Teller A.J., Tel-
ler Environmental Systems, Inc. - Заявл.25.04.83,
№ 488131. - Оpubл.05.03.85. - МВН Р 23 С 3/ 00.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

ВВЕДЕНИЕ.	3
ГЛАВА 1. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ, ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДД И ФФ	8
ГЛАВА 2. ИСТОЧНИКИ ПОСТУПЛЕНИЯ ДД, ФФ И ББ В ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ.	18
ГЛАВА 3. АНАЛИЗ ДД, ФФ И РОДСТВЕННЫХ СО- ЕДИНЕНИЙ.	53
ГЛАВА 4. КРАТКИЙ ОБЗОР ДЕЙСТВИЯ ДД, ФФ И ДРУГИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОРГАНИЗ- МЫ.	73
ГЛАВА 5. ДОЛГОВРЕМЕННЫЕ ПОСЛЕДСТВИЯ ДЕЙСТВИЯ ДД, ФФ И ББ НА ОКРУЖАЮ- ЩУЮ СРЕДУ.	124
ГЛАВА 6. ДЕГАЗАЦИЯ ДД, ФФ И ББ.	132
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.	139
ЛИТЕРАТУРА.	142

Высочкин В.И. Диоксины и родственные соединения:
Аналитический обзор. Новосибирск. 1989.

Художник В.Н. Лебедев.

Подписано в печать 25. 12. 89г. МН 14366
Формат 60 x 84/16 Бумага писчая.
Ротапринт. Усл. печ. л. 9. Уч. - изд. л. 8,2.
Тираж 400 экз. Заказ 2060. Цена 3 руб.

ГПНТБ СО АН СССР. Новосибирск,
ул. Восход, 15.
Типография ГПНТБ СО АН СССР,
Новосибирск, пр. К. Маркса, 2.