

ЭКОМОНИТОРИНГ СУПЕРТОКСИКАНТОВ В РЕСПУБЛИКЕ АЛТАЙ

Ушакова В.Г., Большух Т.В., Авдюшкина Е.И.

Кафедра неорганической и аналитической химии ГАГУ, Республиканская научно-исследовательская химико-экологическая лаборатория, Специализированной инспекцией аналитического контроля (СИАК)

Чрезвычайные экологические ситуации сопряжены, как правило, с геоэкологическими процессами, которые в настоящее время приобрели качественно новый характер. Это связано, прежде всего, с тем, что в основе геоэкологических явлений и процессов проявляются не только природные, но и техногенные факторы, причем последние по своим масштабам и интенсивности стали не только сопоставимы с природными, но и в ряде случаев превосходят их.

Экологические ситуации во многом определяются химическим фактором, под которым подразумевается циркуляция в биосфере химических веществ. Многие из этих веществ имеют исключительно высокую токсичность, т.е. являются **супертоксикантами**. Этот термин условный, но все же позволяет выделить из всего спектра загрязняющих веществ те, которые представляют наибольшую опасность для человека.

Из органических веществ к суперэкоотоксикантам относят полихлорированные диоксины, дибензофураны и бифенилы, хлорсодержащие пестициды (ХОП), несимметричный диметилгидразин (НДМГ) и его метаболиты, полиароматические углеводороды и др. Из неорганических – металлы: ртуть, свинец, кадмий, бериллий, таллий и др., а также радионуклиды. Практически все из перечисленных веществ проявляют канцерогенный, мутагенный и тератогенный эффекты. Они имеют уникальную биологическую активность, распространяются далеко за пределы своего первоначального местонахождения и на уровне микропримесей оказывают резко негативное воздействие на живые организмы.

Особую опасность для окружающей среды представляют пространственно распределенные (диффузные) источники эмиссии, суперэкоотоксикантов, т.к. они загрязняют большие территории и их трудно обнаружить до того, как они себя проявят.

В Республике Алтай (РА) возможными факторами поступления суперэкоотоксикантов в окружающую среду и организм человека являются:

- несовершенство технологий в горнодобывающей промышленности;
- несовершенство технологий очистки воды, уничтожения промышленных отходов, захоронения и утилизации бытового мусора;
- применение пестицидов в сельском хозяйстве;
- деятельность предприятий топливно-энергетического комплекса и автотранспорта;
- радиоактивное загрязнение природной среды;
- загрязнение значительных территорий метаболитами ракетного

топлива.

Ниже приведены результаты экомониторинга некоторых супертоксикантов в регионе.

1. Хлорорганические пестициды.

Количество применяемых в хозяйствах РА пестицидов (по данным Станции защиты растений) показано в табл.1

Таблица 1

Применяемые в Республике Алтай ХОП

№	Район РА	Количество ХОП, тонн									
		1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	Всего
1	Майминский	--	--	--	--	--					
2	Чойский	--		--	--	--					
3	Турачакский	--		--	--	--					
4	Шебалинский	--		--	--	--					
5	Онгудайский	--		--	--	--					
6	Усть-Канский	0,4		--	--	--		5,1			5,5
7	Усть-Коксинский	0,6		--	--	--		8,3			8,9
8	Улаганский	0,6	0,2	2,1	--	2,2	2,8	3,8			11,7
9	Кош-Агачский	0,7	1,0	9,3	2,0	4,6	6,2	9,3	4,2	11,8	49,1
10	Чемальский	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	ИТОГО	2,3	1,2	11,4	2,0	6,8	9,0	26,5	4,2	11,8	75,2

Из таблицы видно, что ХОП, в основном использовались в Усть-Канском, Усть-Коксинском, Улаганском и Кош-Агачском районах. Тем не менее, установлен факт накопления ГХЦГ, ДДТ и их метаболитов в почвах под хмельниками в Майминском районе. Обнаружены ХОП и в Онгудайском районе. Так, в образцах почв, отобранных с бывшего места хранения ядохимикатов в с. Туэкта, были идентифицированы ГХЦГ и ДДТ (от 32,4 ПДК до 37,0 ПДК соответственно). Эти же пестициды обнаружены и в питьевой воде частных колонок в количествах превышающих ПДК в 2 –20 раз, табл. 2.

Содержание ГХЦГ (с. Озерное) в овощах с огорода Темеева В.К составляло 11,2 ПДК (картофель) и 2,32 ПДК (морковь).

Следует отметить, что ситуация в РА, связанная с загрязнением окружающей среды ХОП, до конца не выяснена. В настоящее время возникла и существует проблема хранения и утилизации неиспользованных, частично пришедших в негодность, пестицидов. Неудовлетворительные условия складирования ХОП могут быть причиной свободной эмиссии этих суперэкоотоксикантов в объекты окружающей среды, что может вызвать непредсказуемые последствия.

Содержание ХОП в питьевой воде населенных пунктов Онгудайского района

№	Объект исследования	ХОП, мг/дм ³			
		Гексахлоран	ГХЦГ	ДДТ	ТХАН
1.	Вода из колонки общего пользования, с. Озерное	0,029	0,06	Следы	0,017
2.	Вода из колонки детского сада, с. Озерное	0,048	0,053	Н/об	0,032
3.	Вода из колонки школы, с. Туэкта	0,031	0,087	Следы	0,29
4.	Вода из частной колонки, двор Блиновых, с. Туэкта	0,018	0,027	Следы	0,03
5.	ПДК	0,2	0,004	0,1	5,0

Высокая токсичность, замедленный метаболизм в природных объектах, биоаккумуляция этих соединений обусловили необходимость организации их постоянного эколого-аналитического мониторинга, одной из основных задач которого является выяснение масштабов загрязнения ХОП территории РА, выявление кризисных ситуаций и разработка рекомендаций по утилизации ХОП.

2. Диоксины и диоксиноподобные вещества.

Образование этой группы диоксинов и диоксиноподобных веществ на территории РА обусловлено наличием в объектах окружающей среды их непосредственных предшественников – ХОП и фенолов. Мониторинг загрязнения природной среды фенолами проводится в РА с 1992 г. На их содержание контролировались воды рек Катунь, Чуя, Чулушман, Б.Яломан, Урсул, Майма, Улалушка и др. Таким образом, мониторингом была охвачена значительная часть гидросети региона.

Анализ полученных данных показал, что фенолы присутствуют практически во всех исследованных пробах в количествах от 0,1 до 9,0 ПДК (ПДК 0,001 мг/дм³). Присутствие фенолов в поверхностных водах обусловлено двумя причинами:

- особенностями горного скотоводства (дезинфекция животных растворами фенола и его производных);
- поступлением со сточными водами (в т.ч. хозяйственно-бытовыми).

На основании полученной базы данных был сделан вывод о достаточно высокой подвижности фенолов в биоте региона. Это дает основание считать фенолы, в условиях их стабильного присутствия в гидросфере региона, основными потенциальными предшественниками диоксинов и диоксиноподобных токсикантов. Источником хлора для хлорирования растворенного фенола являются монохлорамин и другие хлорсодержащие препараты, используемые для обеззараживания воды.

Вторым по масштабам и степени возможного загрязнения окружающей природной среды полихлорированными диоксинами и дибензофуранами

являются котельные установки, большинство из которых работает с нарушением топочного режима и не имеет очистных сооружений. В условиях сгорания твердого топлива происходит образование весьма реакционноспособных углеводородных радикалов, карбенов, ацетиленовых соединений, которые циклизуются с образованием бензольного кольца.

Хлор содержится в углях [1], (в т.ч. и в Кузнецких, используемых в РА) в виде хлоридов щелочных и щелочно-земельных металлов, в среднем 0,7 % и выше. Такого количества хлора достаточно для протекания процессов хлорирования углеводородов и образования диоксинов. Эти процессы катализируются ионами некоторых металлов, например, меди, которая также содержится в углях [2]. В работе [3] дан механизм образования диоксинов из фенольных соединений и хлористого водорода на частицах сажи при горении.

Кроме того, в регионе применялись пестициды, в состав которых входят диоксины, в частности 2,4-Д. Установлено, что при производстве 2,4-Д образуются диоксины, большая часть которых вместе с гербицидами вносится в почву. В силу этого 2,4-Д является непосредственным поставщиком диоксинов в окружающую среду. Общее количество 2,4-Д используемой в РА составило в 1985-1997 гг. 83,4 тонны.

В виду констатации факта присутствия в объектах окружающей среды непосредственных предшественников диоксинов и диоксиноподобных веществ, а также их источников, была разработана целевая региональная Программа «Защита окружающей среды Горного Алтая от диоксинов и диоксиноподобных токсикантов» (Контракт № Д10-97). В рамках этой Программы было проведено выборочное обследование загрязненности диоксинами и их предшественниками территории РА.

Были отобраны пробы почв с городской свалки и полигона для складирования снега в г. Горно-Алтайске, пробы сточных вод городских очистных сооружений (подвергающихся хлорированию), а также пробы почв у склада пестицидов в Майминском районе и с мест падения отделяющихся частей ракет-носителей (РП-327). Анализы проводились методом хроматомасспектрометрии (НПО «Тайфун, г. Обнинск).

Во всех исследованных пробах было установлено присутствие диоксинов и фуранов, в табл. 3.

Как видно из таблицы, что наибольшее содержание ППХДД и ПХДФ обнаружено в образцах почвы, отобранной вблизи склада хранения ядохимикатов (Майминский район). Этот факт подтверждает ранее сделанные выводы о том, что наиболее сильное загрязнение окружающей среды диоксинами вызывают хлорсодержащие пестициды.

Образования диоксиноподобных веществ следует ожидать и в питьевой воде сел Туекта и Озерное (Онгудайский район), где на складах для хранения ядохимикатов содержались как хлорорганические пестициды, так и средства для санитарной обработки животных.

Таблица 3

Содержание ПХДД* и ПХДФ* в пробах воды и почвы РА, 1998 г.

№	Место отбора проб	Объект	Единицы измерения	ПДК, Пг/г	Суммарное значение, Пг/г	Превышение ПДК, раз
1	Склад химудобрений	Почва	Пг/г	0,133	36,421	273,8
2	Очистные сооружения	Сточная вода, 90 мл	Пг/Дм ³	20,0	22,924	1,146
3	Свалка	Почва	Пг/г	0,133	2,5025	18,82
4	Полигон для снега	Почва	Пг/г	0,133	0,242	1,82
5	Место падения частей ракет РП-327	Почва	Пг/г	0,133	0,496	3,73

Примечание: *. ПХДД - полихлорированные дибензо-п-диоксины,

*. ПХДФ - полихлорированные дибензофураны.

3. Тяжелые металлы.

Техногенными источниками поступления тяжелых металлов (ТМ) в объекты окружающей среды РА являются заброшенные склады некоторых производств (овчинно-шубная фабрика, с. Майма, гальванический цех Самоварного завода и др.), а также отходы топливно-энергетического комплекса (шлак, зола уноса), выхлопные газы автотранспорта, деятельность предприятий золотодобывающей отрасли (Турочакский и Чойский районы) и др. Реестр токсичных металлов, поступающих в объекты окружающей среды от перечисленных источников, включает металлы: медь, хром, никель, ртуть, кадмий, свинец и др.

В образцах почв, отобранных с территории бывшей овчинно-меховой фабрики (с. Майма), содержание подвижного хрома в 5,8 раз превышало ПДК, а подвижной меди в 7,5 раз. Миграция этих элементов в природных объектах подтверждается наличием их в пробах питьевой воды, отобранной в колонках, расположенных в радиусе 500 м от склада. Концентрация хрома в воде обследованных источников питьевого водоснабжения изменялась в пределах 2,48-4,74 ПДК, меди – в пределах 1,5-5,8 ПДК.

Существенно загрязнена ТМ и сернистыми соединениями территория селитебной зоны г. Горно-Алтайска вблизи районной котельной, табл. 4.

Значительное количество ТМ поступает в объекты окружающей среды вследствие деятельности предприятий золотодобывающей отрасли. Так, в природной воде района расположения золотоизвлекательной фабрики «Рудник Веселый» содержание меди колебалось от 0,004 до 4,65 мг/дм³ (ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения – 0,001 мг/кг). В почвах концентрация подвижной меди составляла 15,2 – 39,1 мг/кг (ПДК 3,0 мг/кг), концентрация Pb²⁺ в пробах природных вод была в пределах 0,001 – 0,002 мг/дм³ (ПДК 0,1 мг/дм³), в почвах диапазон изменения концентраций этого элемента составлял 17,0 – 32,5 мг/кг (ПДК 32,0 мг/кг).

Таблица 4

Содержание ТМ в поверхностном слое почвы в зоне эксплуатации районной котельной, г. Горно-Алтайск, 2002 г.

№	Место отбора проб	Содержание токсичных элементов, мг/кг				Сернистое соединение, %
		Zn ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	
1.	ул. Шуклина, 16. 400 м от источника загрязнения (частный огород)	55,68	20,15	6,99	0,094	380,0
2.	ул. Красноармейская, 50. 350 м от источника (частный огород)	43,20	19,42	26,40	0,0054	264,9
3.	ул. Мамантова, 1. 500 м от источника (частный огород)	47,11	13,40	45,80	0,0031	535,2
4.	ул. Осипенко, 2, 500 м от источника загрязнения (частный огород)	33,16	16,14	42,69	0,0021	442,7
5.	ПДК (МУ 2.1.7.730-99)	23,0	3,0	32,0	---	160,0

В образцах почв, отобранных в зоне эксплуатации предприятия, найдены: мышьяк (8,5 – 20,4 мг/кг), бериллий (в среднем 1,6 мг/кг), хром (77,4 – 98,3 мг/кг), цинк (66,9 – 118,3 мг/кг). Большое количество ТМ адсорбированных взвешенными веществами (количество последних достигает 300,0–600,0 г/дм³), поступает в реки региона, в результате добычи золота старательскими артелями.

Объем статьи не позволяет включить данные по воздействию на окружающую природную среду РА токсичных компонентов ракетного топлива (несимметричный диметилгидразин и его метаболиты).

В целом проведенные прикладные исследования позволяют сделать вывод о необходимости экомониторинга техногенных потоков супертоксикантов в регионе в целях прогнозирования и предотвращения их негативных воздействий.

Литература

1. Кузнецова Н.К., Магмартаев Н.М., Кашин А.Н. // Химия твердого топлива. – 1992. № 6. – С. 104-108.
2. Eigeman G.A., Hoffman R.V., Long J.T. // ACS. Nat. Meet., Dallas, - 1989. № 17 – P.315.
3. Commoner B, Webster T, Mc Namara M. // Proc. 78 APCA. Am. Meet Detroit, Mich, 16-17 June, - Pittsburh, 1985. – V 6. – P.353.