

Лекция №13

ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ СТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПОЧВЕ

1 Виды и источники поступления стойких органических соединений в почву.

2. Технологии детоксикации почв, загрязненных органическими соединениями...

Вопрос 1

Стойкие органические загрязняющие вещества (СОЗ) – органические токсические загрязняющие вещества и смеси, существующие длительное время в биосфере и благодаря этому своему качеству оказывающие сильное негативное воздействие на живые организмы.

В настоящее время описано свыше 18 миллионов искусственных синтетических химических веществ. Из них от 50 000 до 100 000 реально используются в промышленных целях.

Большинство синтетических органических соединений появилось в XX столетии. Их массовое производство началось с 30-х гг. прошлого столетия, и с тех пор оно только возрастает. Так, суммарное мировое производство увеличилось с 150 тыс. т в 1935 г. до более 150 млн. т синтетических материалов в начале 1995 г.

Из тысячи известных токсичных загрязнителей окружающей среды около половины содержат хлор. Хлор используют при производстве пластмасс, например, ПВХ; при производстве четыреххлористого углерода и различных растворителей; хлор используют в процессе отбеливания бумаги и для очистки питьевой воды.

Что такое стойкие органические соединения? Это многочисленные соединения, такие как различные краски, дезинфицирующие средства, добавки в пластмассы, металлоорганические соединения и пестициды, попадающие в окружающую среду в больших количествах. Атомы хлора в молекулах загрязнителей придают им дополнительную стабильность и стойкость, способность к биоаккумуляции. В природе в чистом виде хлор практически не встречается, но, обладая высокой химической активностью, является основой для большинства синтетических химических веществ. Многие химические вещества, содержащие хлор, представляют значительную ценность для медицины, торговли и не опасны для окружающей природной среды и здоровья. В то же время многие из хлорсодержащих веществ, включая и большинство *стойких органических загрязнителей* (СОЗ), чрезвычайно вредные. К ним относятся органические вещества, которые:

- обладают токсическими свойствами;
- являются стойкими;
- биологически аккумулируются;
- предрасположены к трансграничному атмосферному переносу на большие расстояния и осадению;
- по всей вероятности могут вызвать значительные негативные последствия для здоровья человека или окружающей среды вблизи и вдали от их источников.

Стойкие органические загрязнители плохо разрушаются, все более широко распространяются в окружающей среде, обладают способностью накапливаться в жировых клетках живых организмов и в богатых углеродом системах, которыми являются почва и донные отложения, токсичны для человека и природы. Чем холоднее климат, тем меньше они испаряются, в результате чего накапливаются в почве и других объектах окружающей среды. СОЗ способны мигрировать во всех составляющих биосферы – и в воде, и в воздухе, и в почве. Выброс в атмосферу может привести к попаданию веществ с осадками в водоемы и на почву, испаряясь с поверхности воды, снова оказываются в воздухе и т. д., образуя замкнутый круг,

разорвать который весьма сложно. Таким образом, никакое государство не застраховано от поступления СОЗ с водными и воздушными массами с сопредельных и даже значительно удаленных территорий, поэтому они присутствуют повсеместно.

На сегодняшний день последствия химической революции для человечества очевидны – от пластиковых изделий до пестицидов. Многие из этих синтетических соединений помогли увеличить уровень производства продуктов питания, защитили здоровье людей, сделали возможным существование удобств современной жизни. Но за успехи заплачена большая цена. В организме каждого из нас сейчас содержится приблизительно 500 антропогенных химических веществ – потенциальных ядов, которые не существовали до 1920 г. Многие из них – СОЗ, среди которых диоксины, ПХБ и ДДЭ – высокостойкий продукт разложения ДДТ.

Из этих 60 тыс. особо опасных химических веществ было выбрано 12 стойких органических загрязнителей (СОЗ), так называемая «грязная дюжина». Именно эти 12 СОЗ стали предметом Конвенции, принятой в мае 2001 г. в Стокгольме и получившей название Стокгольмской конвенции.

Список 12 особо опасных для природы и человека токсикантов включает в себя следующие вещества:

- 1) дихлор-дифенил-трихлорэтан (ДДТ) – $C_{14}H_9Cl_5$;
- 2) алдрин – $C_{12}H_8Cl_6$;
- 3) диэлдрин – $C_{12}H_8Cl_6O$;
- 4) эндрин – $C_{12}H_8Cl_6O$ (стереоизомер диэлдрина);
- 5) хлордан – $C_{10}H_6Cl_8$;
- 6) мирекс – $C_{10}Cl_{12}$;
- 7) токсафен – $C_{10}H_{10}Cl_8$;
- 8) гептахлор – $C_{10}H_5Cl_7$;
- 9) полихлорбифенилы (ПХБ) – $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$;
- 10) гексахлорбензол (ГХБ) – C_6Cl_6 ;
- 11) полихлордифенилдиоксины (ПХДД) – $C_{12}H_{(8-n)}Cl_nO_2$;
- 12) полихлордифенилдифураны (ПХДФ) – $C_{12}H_{(8-n)}Cl_nO$.

Необходимо отметить, что пункты 9, 11 и 12 – это не конкретные соединения, а целые группы высокотоксичных соединений.

Одним из источников загрязнения окружающей среды (суперэкоксикантами) является применение ядохимикатов в сельском хозяйстве, поскольку не существует нетоксичных для человека пестицидов.

По данным американских ученых, 60 % всех гербицидов, 90 % фунгицидов и 30 % инсектицидов вызывают опухоли у животных. Многие из этих веществ помимо высокой токсичности обладают ярко выраженными кумулятивными свойствами, последствия которых проявляются в изменении иммунологического статуса организма, мутагенном и тератогенном действии. Свободный или слабо связанный хлор никогда не встречается в природе.

Хлорорганические пестициды (ХОП) представляют собой твердые вещества, имеющие высокую термическую стабильность и плохую растворимость в воде, но хорошую растворимость в органических растворителях и жирах.

Отличительной особенностью ХОП является присутствие в молекулах бензольных колец. Период полураспада в почве большинства хлорорганических пестицидов превышает полтора года, а в случае ДДТ и дильдрина – 15–20 лет.

Несмотря на то, что ХОП имеют низкое давление насыщенных паров, они испаряются с поверхности почвы и воды в воздух. При концентрации ДДТ в почве 10 мкг/г и температуре 30 °С средняя скорость испарения составляет $6,3 \cdot 10^{-6} - 9 \cdot 10^{-5}$ мг/(см² · ч). Большие количества ХОП попадают в атмосферу при использовании сельскохозяйственной авиации. С воздушными потоками они переносятся на тысячи километров. Так, фоновые концентрации гексахлорциклогексана (ГХЦГ) в атмосферном воздухе над Атлантическим и Тихим океана-

ми составляют 0,4–0,6 нг/м³, а ДДТ – 0,03–1 нг/м³. Максимальные концентрации ХОП в воздухе обнаружены в теплый период с пиковыми значениями весной и осенью. В последние годы наблюдается уменьшение концентрации хлорорганических пестицидов в воздухе над европейской территорией России и стабилизация уровня в ее азиатской части.

Поэтому некоторые его соединения вызывают у живых организмов непредсказуемые реакции. Обострение экологической ситуации в ряде регионов во многом связано с недооценкой опасности высокотоксичных хлорорганических пестицидов (ХОП). Продолжается производство и применение гексахлорана, дихлоранилина, линдана, альдрина, гептахлора, 2,4-Д. Применение стойких хлорорганических соединений является классическим примером того, насколько осторожным должно быть вмешательство человека в природные процессы. Хлорорганические пестициды крайне медленно разлагаются под влиянием физических, химических, микробиологических факторов и передаются по пищевым цепям, накапливаясь в опасных количествах в живых организмах.

Из-за высокой гидрофобности ДДТ и другие ХОП в большинстве своем не способны к транслокации в растительности через корневую систему, но зато хорошо поглощаются листьями и побегами из воздуха.

Наиболее распространенными механизмами разрушения ХОП в окружающей среде являются фотохимические реакции и процессы метаболизма с участием микроорганизмов.

При этом образуются различные вещества, и некоторые из них могут оказаться более опасными для живых организмов, чем их предшественники.

Загрязнение водных объектов ХОП обусловлено главным образом поверхностным стоком загрязняющих веществ, а также их осаждением из атмосферы. Попадая в водоемы, ХОП сравнительно быстро перераспределяются между водой и донными отложениями.

Почва также является местом накопления значительного количества ХОП. При этом формирование концентраций ХОП в почвах связано как с интенсивностью их использования в сельском хозяйстве, так и с атмосферным переносом от антропогенных источников.

Таким образом, масштабы антропогенного загрязнения окружающей среды ХОП, их миграция и замедленный метаболизм в природных объектах, биоаккумуляция обуславливают необходимость организации постоянного эколого-аналитического мониторинга этих соединений.

Для синтетических хлорированных пестицидов характерно:

- развитие резистентности вредителей к этим препаратам;
- устойчивость пестицидов в природной среде и накопление их в возрастающих концентрациях в организмах;
- возрождение вредителей и вторичные вспышки их численности;
- рост материальных затрат на применение пестицидов;
- нежелательные воздействия на окружающую среду и здоровье человека.

Снизить риск, связанный с воздействием СОЗ на окружающую среду и человека, можно, добившись запрещения производства и использования опасных химикатов. Однако некоторые СОЗ продолжают играть важную роль в экономике многих стран. Поэтому до полного отказа от СОЗ необходимо найти альтернативные, нетоксичные вещества.

Вопрос 2

По состоянию развития технологии восстановления загрязненных почв делятся на принятые и новые.

Принятыми считаются технологии, которые применяются в полном масштабе для восстановления загрязненных территорий.

Обработка участка по новым технологиям может привести к таким же результатам, как и по уже принятым, но при меньших затратах, или новые технологии могут оказаться более эффективными, чем принятые при тех же затратах.

По способу применения технологии обработки загрязненного участка могут быть *in situ* и *ex situ* [15].

In situ – загрязненный участок обрабатывается на месте (отсутствует изъятие загрязненной почвы).

Ex situ – обработку изъятной загрязненной земли производят на специальном оборудовании, и при этом имеются два типа обработки: *on site* и *off site*.

On site – производят выкапывание загрязненной почвы и обрабатывают ее на той же территории.

Off site – производят выкапывание и транспортировку загрязненной почвы на специальный участок для очистки или регулируемого захоронения.

В зависимости от применяемых процессов технологии восстановления бывают: биологические; физические, химические, физико-химические; термические; комбинированные.

Биологические технологии. Основой биоразложения загрязняющих веществ является метаболическая активность микроорганизмов. Биоразложение завершается полной минерализацией или частичным разложением как в аэробных, так и в анаэробных условиях. Чтобы ускорить биоразложение, прибегают к стимулированию природных микроорганизмов.

Преимущества данных технологий:

- биологическому разложению подвергаются очень многие органические соединения;
- биологические процессы применимы во всех средах;
- стоимость биологических процессов меньше стоимости других технологий.

Ограничения:

- биологические процессы всегда являются медленной обработкой почвы;
- требуют очень подробного изучения участка.

Виды технологий биологического восстановления: бионасыпи, биовосстановление в жидкой фазе с образованием биовзвеси, компостирование – *ex situ*; биовентилирование, усиленное биовосстановление, отслеживаемое естественное ослабление загрязнения (его рассеяние и разложение), фитовосстановление – *in situ*.

Физические и физико-химические технологии.

Особенности:

- используются физические свойства загрязнителей или загрязненной среды;
- запускается физический механизм фазового переноса загрязнения;
- никакой модификации химической структуры загрязнителя не происходит.

Преимущества заключаются в том, что обрабатывается множество загрязнителей; применима ко всем средам; более низкая относительная стоимость.

Недостатки:

- зачастую не устраняет загрязнение, а лишь переносит его;
- остатки загрязнителя требуют дополнительной обработки.

Химические технологии – химическая структура, а вслед за этим поведение загрязнения изменяются в химических реакциях. Характеризуются быстротой обработки, возможностью уничтожения множества загрязнителей, применимы ко всем средам.

Виды физических и химических технологий:

- 1) система регулируемого захоронения загрязненной почвы с ее укрыванием (*in* или *ex*);
- 2) химическое дегазирование почвы (*ex* или *in*);
- 3) электрокинетическое восстановление почвы (*in*);
- 4) экстракция почвы паром (*in* или *ex*);
- 5) промывание почвы на месте загрязнения (*in*);
- 6) отмывание извлеченной почвы (*ex*);
- 7) окисление загрязнений в извлеченной почве водой в сверхкритическом состоянии (*ex*);
- 8) экстракция извлеченной почвы растворителем (*ex*);
- 9) использование сольватированных электронов при обработке извлеченной почвы (*ex*);

- 10) удаление токсикантов обработкой извлеченной почвы на солнечном свету (*ex*);
- 11) отверждение или стабилизация загрязненной почвы (*in* или *ex*).

Термические технологии имеют ряд преимуществ:

- быстрая обработка загрязненной почвы;
- применимы к органическим загрязнениям и твердым отходам, значительное снижение объемов.

Ограничения:

- технологии не применимы к неорганическим загрязнениям, к жидким и газообразным средам;
- остатки загрязнений требуют дополнительной обработки;
- эффективность зависит от загрязнителя;
- относительная стоимость выше стоимостей других технологий.

Типы термических технологий:

- 1) системы сжигания (*ex*);
- 2) системы термической десорбции (*in* или *ex*);
- 3) пиролиз (*ex*);
- 4) системы, использующие плазменную дугу (*ex*);
- 5) остекловывание (*in* или *ex*).

Выбор технологии восстановления почвы.

На первом этапе определяются характеристики участка и очищаемой почвы, а также размеры и уровень загрязнения. Идентифицируется ключевое соединение или группа соединений.

На втором этапе изучается информация, относящаяся к установленному типу загрязнения, характеристикам участка и исследованиям по различным технологиям очистки, осуществленным в промышленном масштабе.

На третьем этапе проводят лабораторные испытания для отбора технологий. Они могут дать некоторые ключевые параметры, например, подверженность токсиканта биологическому разложению, сорбционные характеристики почвы.

В дальнейшем оценивают необходимость предварительной обработки и (или) постобработки почвы или других загрязненных сред.

Как только вся информация собрана, принимается решение о тех технологиях, которые могут быть применены для обработки выбранного участка.

Как правило, *рекультивация* загрязненных земель проводится после того, как территория, предназначенная для восстановления, будет очищена от загрязняющих веществ. Поэтому, прежде чем приступить к рекультивации загрязненных земель конкретного участка, необходимо выполнить предварительный цикл работ, связанных с обезвреживанием (*нейтрализацией* или *детоксикацией*) и удалением из экосистемы загрязняющих веществ. Этот нулевой цикл технологии рекультивации земель специалисты стали называть *ремедиацией*. Ремедиация, как правило, проводится без изъятия почвы, т. е. на месте (*in situ*).

Нулевой цикл работ при рекультивации загрязненных земель включает целый комплекс технологических стадий, целью которых является обезвреживание (нейтрализация, детоксикация) загрязняющих веществ, локализация их в форме инертных соединений, выведение остатков подвижных соединений из экосистемы, их сбор в специальные емкости с последующим захоронением или уничтожением в стационарных условиях.

На практике применяется много разнообразных способов ремедиации или очищения почв от загрязняющих веществ, которые можно объединить в четыре основных группы: *механические, биологические, химические, физические*. По причине существования как достоинств каждого из методов, так и недостатков или ограничений на практике часто необходимо их комбинирование. В зависимости от особенностей нахождения загрязнителей и объекта очистки могут быть предложены несколько схем комплексирования методов очистки почв и грунтов. Для ремедиации почв могут применяться следующие схемы *in situ*: 1) химическая

нейтрализация + выщелачивание (или растворение) + удаление продуктов с раствором; 2) обработка десорбентами (физико-химические способы) + биодеграция + вынос продуктов с раствором; 3) химическое или физическое (термическое) отверждение на месте + биодеграция + создание защитного экрана; 4) термическая деструкция + выщелачивание + вынос продуктов с раствором.

Наиболее простые – *механические* способы ремедиации, сводятся к перемещению загрязненных почв в места их захоронения или специальной обработки в установках для нейтрализации или локализации токсичных веществ. Иногда применяется метод засыпки загрязненной поверхности слоем чистой почвы, взятой, к примеру, на месте будущей строительной площадки. Развитие технологий производства полимеров позволяет использовать специальные полимерные защитные экраны для изоляции загрязнения.

Биологические способы ремедиации используют активность живых организмов для очищения загрязненных почв от токсикантов. Некоторые растения и, в особенности, микроорганизмы разных таксонометрических групп (бактерии, актиномицеты, микроскопические грибы) в результате последовательных как анаэробных, так и аэробных превращений способны полностью минерализовать ПХБ.

Специальные штаммы микроорганизмов – расщепляют сложные органические вещества на нейтральные безвредные или легко удаляемые компоненты.

Одним из признанных направлений является выделение из загрязненных почв микроорганизмов-деструкторов.

При относительной дешевизне и кажущейся естественности такого подхода имеется ряд неопределенностей и сложностей при его использовании для очистки почв, загрязненных ПХБ. Это, прежде всего, образование в процессе микробиологического разложения ПХБ различных промежуточных веществ (метаболитов), ранее неизвестных, трудно обнаруживаемых и, возможно, не менее токсичных, чем ПХБ. Также невозможно применение этого способа при экстремально высоких уровнях загрязнения. Кроме того, имеется мнение, что микроорганизмы не расщепляют молекулы ПХБ, а внедряют в свои клетки и тем самым на какое-то время происходит их маскирование, а после гибели клетки ПХБ высвобождаются.

Известны способы *фитомелиорации* загрязненных земель с помощью подбора специальных видов растений-накопителей загрязняющих веществ. По окончании вегетационного периода растения-мелиоранты вместе с поглощенными загрязняющими веществами удаляются из почвы и направляются в места их термической или химической нейтрализации. В случае с ПХБ технологии практически не разработаны в связи с малой изученностью вопроса.

Физические способы ремедиации загрязненных почв основаны на применении физических воздействий: термическая обработка, высокочастотные воздействия, вакуумная откачка, промывка водой или специальными растворами, поверхностно-активными веществами, сорбентами.

Очевидно, что при таких способах требуются значительные затраты энергии и специальное оборудование, поэтому они довольно дорогие, и необходимы дополнительные мероприятия по восстановлению почв.

Химические способы нейтрализации токсичных веществ основаны на внесении в почву химических мелиорантов, способных взаимодействовать с загрязняющими веществами и переводить их в нейтральные или легко удаляемые из почвы соединения.