
ПРОБЛЕМИ НООСФЕРОЛОГІЇ ТА ОХОРОНИ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА ЛЮДИНИ

УДК 547:728.2.6393+543.064

Б. И. Мельников, В. М. Набивач, Р. В. Смотраев, О. В. Кожура

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ДИОКСИНОВОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ БИОСФЕРЫ: МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ И СНИЖЕНИЯ ВЫБРОСОВ

Б. И. Мельников, В. М. Набивач, Р. В. Смотраев, О. В. Кожура

Український державний хіміко-технологічний університет

ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ДІОКСИНОВОГО ЗАБРУДНЕННЯ БІОСФЕРИ: МЕТОДИ ІДЕНТИФІКАЦІЇ ТА ЗНИЖЕННЯ ВИКИДІВ

Розглянуто екологічні аспекти діоксинового забруднення біосфери: джерела і масштаби викидів діоксинів, токсикологічні особливості і механізм впливу на людину. Виявлено, що ідентифікацію діоксинів можна здійснити за допомогою кореляційних рівнянь між індексами газохроматографічного утримання й структурними параметрами діоксинів: ван-дер-ваальсовим об'ємом та індексами молекулярної зв'язності. Коефіцієнт кореляції дорівнює 0,999. Показано, що кількість діоксинів у димових газах сміттєспалювальних заводів можна суттєво знизити за рахунок додаткової стадії каталітичного спалювання діоксинів в умовах низької температури, що виключає повторну генерацію діоксинів.

Ключові слова: діоксини, забруднення, токсикологія, газова хроматографія, індекси зв'язності, ідентифікація, каталітичне спалювання.

B. I. Melnikov, V. M. Nabivach, R. V. Smotraev, O. V. Kozhura

Ukrainian state chemical-technological university

ECOLOGICAL ASPECTS OF THE DIOXIN POLLUTION OF A BIOSPHERE: IDENTIFICATION METHODS AND EMISSION REDUCTION

The ecological aspects of dioxin pollution of biosphere were considered: sources and scales of dioxin emissions, toxicological peculiarities and mechanism of influence on human. It was established that identification of dioxins could be realized by the correlate equations between the gaschromatographic indices and the structural parameters of dioxins: Van-der- Waals volume and connectivity indices. The coefficient of correlation equal 0,999. It was shown that the content of dioxins in smoke gases of incinerators could be reduced by the additional stage of the catalytic burning of dioxins at the low temperature which excludes the repeated generation of dioxins.

Key words: dioxins, pollution, toxicology, gas chromatography, connectivity indices, identification, catalytic burning.

Среди многочисленных загрязнений окружающей среды особую опасность представляют стойкие органические загрязнители (СОЗ), к числу которых, согласно Стокгольмской конвенции 2001 г., отнесены 12 СОЗ (пестициды, промышленные вещества и непреднамеренные побочные продукты). Многие из них были известны уже давно и широко использовались в качестве пестицидов в сельском хозяйстве

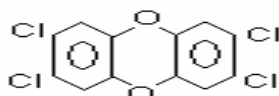
большинства стран. Все эти соединения относятся к классу хлорорганических веществ (Гидрохимические ..., 2007).

Наибольшей опасностью и токсичностью среди 12 СОЗ характеризуется группа соединений, которые объединяют общим названием – диоксины. К их числу относятся полихлорированные бифенилы (ПХБ), полихлорированные дибензо-парадиоксины (ПХДД) и полихлорированные дибензофураны (ПХДФ). Это обобщение основано на том, что они всегда образуются совместно, существуют также совместно и обладают сходным механизмом действия на организм человека и животных.

Диоксины – глобальные суперэкоотоксиканты, обладающие мощным канцерогенным, иммунодепрессантным, мутагенным, эмбриотоксическим действием. Диоксиновая опасность стоит в одном ряду с такими экологическими бедствиями, как радиоактивное загрязнение, разрушение озонового слоя, последствия парникового эффекта. В отличие от множества других ксенобиотиков, например хлорорганических пестицидов, диоксины никогда не являлись целевой продукцией человеческой деятельности: они лишь сопутствовали ей в виде микропримесей. Поэтому негативные воздействия микропримесей диоксинов на живое вещество планеты на фоне действия тысяч и миллионов тонн других техногенных выбросов многие десятилетия оставались незамеченными. Процесс накопления этих ксенобиотиков в биосфере не знает ни пределов насыщения, ни национальных границ: сравнительно недавно в атмосфере Антарктики были обнаружены ПХБ с концентрацией 1,06 пг/м³ (Gambaro, 2005). В настоящее время ситуация такова, что концентрация диоксинов в биосфере промышленных регионов достигла критических значений и поражение живого вещества может принять необратимый характер.

ИСТОЧНИКИ ДИОКСИНОВ, ТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ

Группа рассматриваемых ксенобиотиков насчитывает 75 изомеров ПХДД, 135 ПХДФ и 209 ПХБ – всего 419 соединений. Из них 28 (7 ПХДД, 10 ПХДФ, 11 ПХБ) чрезвычайно опасны, однако по токсичности они резко отличаются: от сверхтоксичного 2,3,7,8 – тетрахлордibenзо-пара-диоксина (или просто ТХДД)



до токсичных ПХДФ (0,01–0,001 токсичности ТХДД) и менее токсичных ПХБ (0,0005–0,00001 токсичности ТХДД) (Юфит, 2002). Именно симметричность ТХДД является одной из причин его высокой токсичности: эта молекула совершенно плоская, а размеры ее совпадают с активным центром Ah-рецепторов, которые и служат «мишенью» диоксинов. Внедряясь в эти системы, благодаря высокому сродству по отношению к Ah-рецептору, диоксины не просто блокируют нормальные функции клеток (в том числе и ДНК), но и активно их дезорганизуют, запуская в клетке лавинообразную цепочку разрушительных процессов. Среди множества ПХДД, ПХДФ и ПХБ токсичными оказываются только те, которые так же, как и ТХДД, являются копланарными. Недавно группа хлорированных ксенобиотиков пополнилась еще одним классом соединений, которые обнаружены в выбросах мусоросжигательных заводов и стоках целлюлозно-бумажного производства, – полихлорированными дибензотиофенами: их токсичность аналогична токсичности ТХДД (Sinkkonen, 1992).

Диоксины – это универсальные яды, поражающие все формы живой материи (от бактерий до теплокровных) даже в ничтожных концентрациях. По уровню токсичности они превосходят стрихнин, кураре, цианиды. Их токсичность выше или, по крайней мере, сопоставима с токсичностью боевых отравляющих веществ – табуна, зарина, зомана и ви-газа, уступая лишь ботулиновому, дифтерийному и столбнячному токсинам (Федоров, 1990).

Причем для диоксинов не существует «порога действия»: даже одна молекула способна спровоцировать ненормальную клеточную деятельность и вызвать цепь реакций, нарушающих функции организма.

Особенно токсичны ксенобиотики, содержащие от 4 до 6 атомов хлора, причем обязательным условием высокой токсичности является наличие латерального фрагмента 2,3,7,8-Cl₄. При увеличении или уменьшении количества атомов галогена токсичность соединений резко снижается.

Токсикологические особенности диоксинов связаны в первую очередь с их высокой липофильностью (гидрофобностью) и исключительной стабильностью в объектах окружающей среды и живых организмах. Благодаря липофильной природе диоксины эффективно накапливаются в представителях фауны, главным образом в жировых тканях, печени, тимусе, кроветворных органах, и выводятся очень медленно. Из организма человека они практически не выводятся: период полувыведения ТХДД из организма достигает 7–10 лет. Растиражированное в средствах массовой информации Украины мнение одного из «экспертов» по выведению диоксинов из организма о том, что диоксины в жировой ткани безопасны для человека, граничит с дезинформацией. Находящиеся в жировой ткани диоксины в любой момент могут оказаться в крови и нарушить нормальную жизнедеятельность любого органа. Так, исследования ученых Башкирского научно-исследовательского экологического центра (Россия) показали, что у людей, находящихся на голодной диете с целью похудения, в результате «сжигания» жира резко возрастает содержание диоксинов в крови и, следовательно, вероятность поражения любого органа (Амирова, 1998; Халилов, 2008). Это свидетельствует о том, что сконцентрированные в жировой ткани ксенобиотики являются своеобразной миной замедленного действия. Содержание диоксинов в жировой ткани людей составляет в среднем 2,7–19 ppt в расчете на массу всей ткани. С увеличением возраста человека (с 35 до 85 лет) концентрация диоксинов в жировой ткани увеличивается в среднем на 2 ppt за каждое десятилетие жизни (Patterson, 1986).

Воздействие диоксинов на живой организм существенно зависит от дозы яда, способов его появления в организме, возраста и состояния организма. Минимально действующая доза для человека ориентировочно составляет 1 мкг/кг массы, что значительно ниже соответствующих доз всех известных синтетических ядов. Неудивительно, что диоксины (в частности, ТХДД) именуют ядом № 1. Диоксины вызывают рак различных локаций и относятся к первой группе канцерогенной опасности. Дополнительными аргументами, подтверждающими канцерогенную опасность диоксинов, являются результаты эпидемиологических исследований злокачественных новообразований у рабочих хлорных производств: повышение смертности от рака желудка, легких, кишечника, предстательной железы, а также от сарком мягких тканей и лейкозов в 5–16,5 раза (Худолей, 2000; Ревич, 2001). Но рак – вовсе не самая главная опасность. Даже при ничтожных концентрациях диоксины подавляют иммунную систему – это прямой аналог СПИДа: диоксины провоцируют такой же иммунодефицит, как и при ВИЧ-инфицировании, хотя и менее выраженный. В несколько более высоких концентрациях они проявляют мутагенный, тератогенный (рождение детей-уродцев от пораженных родителей) и эмбриотоксический эффекты, нарушение деятельности нервной системы и репродуктивной функции, поражение печени, желудка, щитовидной и вилочковой железы (Кунцевич, 1996; Ревич, 2001).

При остром отравлении животных наблюдаются признаки общетоксического действия диоксина: потеря аппетита, физическая и половая слабость, усталость, депрессия и катастрофическая потеря веса. В зависимости от дозы и скорости поступления диоксина в организм летальный исход может наступить через несколько дней и даже через несколько десятков дней.

В нелетальных дозах диоксины вызывают тяжелые специфические заболевания. Первыми признаками сильного отравления является заболевание кожи – хлоракне (поражение сальных желез, сопровождающееся дерматитами, образованием долго незаживающих язв и тяжелой формы угрей на лице), причем у людей хлоракне может проявляться снова и снова даже через 20–35 лет после излечения.

Во всех случаях сильного отравления наблюдается нарушение обмена порфиринов – важных предшественников гемоглобина и простетических групп железосодержащих ферментов (цитохромов). Порфирия проявляется в повышенной фоточувствительности кожи: она становится хрупкой, покрываясь многочисленными пузырь-

ками. Нарушая обмен в системе цитохрома Р-448, диоксины вызывают расстройство тканевого дыхания, нарушения в обмене кальция, метаболизма в печени, обмена холестерина. На клеточном уровне действие диоксинов можно сравнить с последствиями радиационного облучения.

Основным носителем диоксинов в биосфере является пыль, в которой их содержание достигает 6,5 мкг/кг. Главный источник поступления диоксинов в организм человека – продукты питания, на них приходится до 95–96 % всей поступающей дозы. Остальное количество диоксинов распределяется следующим образом: с воздухом поступает 3,5 %, с почвой – 1,3 % и с питьевой водой – 0,001 %.

Предельные нормы содержания диоксинов в объектах окружающей среды и их допустимого «потребления» человеком выражают в единицах эквивалентной токсичности (т.е. по отношению к наиболее токсичному ТХДД, коэффициент токсичности которого принят за единицу). Допустимая суточная доза (ДСД), т.е. такое количество ТХДД, которое не должно действовать на человека в течение 70 лет, в разных странах составляет 1–4 пг/кг массы/день. Критерии ПДК и ДСД для диоксинов, по большому счету, совершенно неприемлемы. Это основано на том неопровержимом факте, что не существует столь малой дозы диоксинов, которая была бы безопасной. Указанные нормы установлены от бессилия, так как уже имеющееся загрязнение компонентов биосферы диоксинами настолько высокое, что эти нормы легко перекрываются. Так, в России утвержденная норма ДСД (1991 г.) равна 10 пг/кг массы человека в день. При среднем весе 70 кг ДСД будет равна 0,7 нг/сутки. Установленная ДСД – очень малая величина, которую довольно просто можно превысить, так как содержание диоксинов в ряде продуктов существенно превышает эту норму (приведена в скобках), нг/кг: мясо – 6 (0,9), сыр – 7, грудное молоко – 6–47 (у женщин Украины – 12 нг/кг), молоко и молочные продукты – 19 (5,2), морская рыба – 49 (11). Так, рыбаки, питающиеся рыбой, в которой концентрируются диоксины, сравнительно легко превышают ДСД. Грудные дети при кормлении материнским молоком получают 50–100 ДСД, поскольку концентрация диоксинов в грудном молоке матерей в промышленных странах в 10–15 раз превышает допустимую дозу. О превышении ДСД свидетельствуют данные о суточном поступлении диоксинов в промышленно развитых странах, которое составляет 3–6 пг/кг массы человека. Вряд ли возможно получить смертельную дозу диоксинов (эта доза – LD_{50} – при однократном поступлении в организм равна 70 мкг/кг массы тела, т.е. 4–5 мг) в обыденной жизни, но хроническому воздействию этих ксенобиотиков подвергается практически все население промышленно развитых стран (Ревич, 2001; Юфит, 2002; Крайнов, 2002).

Острота проблемы диоксинов состоит в том, что они всегда образуются в качестве примесей продуктов органической химии и отходов при наличии атомов хлора. Источниками диоксинов являются более 60 промышленных предприятий различного профиля. Среди них все заводы хлорной промышленности, целлюлозно-бумажные, металлургические (в том числе электрометаллургия) и нефтеперерабатывающие, производства, ТЭС, сжигание твердых бытовых отходов (ТБО), предприятия по изготовлению конденсаторов и трансформаторов, военно-промышленный комплекс. Диоксины попадают в окружающую среду и в организм человека из промышленной продукции (пестициды, гербициды, бумага, пластмассы, пленки, различные пластиковые изделия), выхлопных газов автомашин, хлорированной водопроводной воды, дыма пожаров и костров при сжигании бытового мусора, листвы и древесины, обработанных ранее гербицидами. При выкуривании пачки сигарет в организм поступают диоксины в количестве 4,3 пг/кг массы, т.е. больше ДСД. Особенно опасно сжигание поливинилхлорида (это многие виды линолеума, плиток, обоев, пластиковых бутылок, труб, медицинские отходы): сжигание только 1 кг ПВХ дает до 50 мкг диоксинов. В тех случаях, когда городской мусор не вывозят и дворники жгут его прямо на месте, горожанам достается совершенно неконтролируемая доза диоксинов.

Таким же неконтролируемым процессом является и хлорирование питьевой воды. В применяемом для обеззараживания воды товарном хлоре всегда содержатся ПХДД и ПХДФ, которые и переходят в питьевую воду (0,1–1 пг/л). Более тревожным является тот факт, что при хлорировании образуются до 40 различных низкомолеку-

лярных хлорорганических соединений, в том числе канцерогенный и мутагенный хлороформ. Отказ от хлора при очистке воды даст возможность реально снизить поступление диоксинов и хлорорганики в организм жителей страны.

Показано, что промышленный хлорорганический синтез, переработка и применение его продукции вносят в биосферу максимальное количество диоксинов. В среднем можно считать, что производство и применение 1 млн т хлорной продукции вносят в природу не менее 1 т диоксинов (Коломиец, 1991).

Однако основным путем образования диоксинов являются процессы горения в широком смысле слова. При протекании термолитических процессов в области 300–500 °С в присутствии доноров хлора образование диоксинов происходит наиболее эффективно. Диоксины обладают высокой термостойкостью: их полное разложение происходит при 1100–1250 °С, 100%-м начальном избытке кислорода (концентрация остаточного кислорода в отходящих газах должна быть не менее 6 %) и выдержке не менее 2 секунд. Однако снижение температуры продуктов разложения до 250–500 °С инициирует обратную реакцию – генерацию диоксинов.

Решение любых вопросов в рамках диоксиновой проблемы неразрывно связано с определением диоксинов в пищевых продуктах, в биологических и природных объектах, которое представляет чрезвычайно сложную, трудоемкую и дорогостоящую аналитическую задачу. Единственным аналитическим методом достоверного определения диоксинов на необходимом уровне чувствительности (10^{-12} – 10^{-15} г/г) является хромато-масс-спектрометрия. Сообщение о новых возможностях этого метода прозвучало на Всероссийском симпозиуме «Хроматография и хромато-масс-спектрометрия» (апрель 2008 г.). Объединение метода индуктивно связанной плазмы с масс-спектрометрическим детектированием позволяет определять 72 элемента на уровне ppt в течение нескольких секунд, а диапазон линейности составляет 12 порядков. Чувствительность метода достигает зептомоль (10^{-21} моля) (Лебедев, 2008).

В мире насчитывается более 100 научных лабораторий, занятых проблемой ксенобиотиков и сертифицированных ВОЗ для анализа диоксинов (Федоров, 1990). Отсутствие таких лабораторий в Украине и, следовательно, государственного контроля пищевых продуктов и промышленных выбросов на содержание ПХДД, ПХДФ и ПХБ не позволяет создать законодательную базу для разработки и введения гигиенических нормативов на содержание диоксиноподобных веществ в объектах окружающей среды. В Украине до сих пор не разработаны нормативные акты по инвентаризации и методике определения СОЗ в рамках Стокгольмской конвенции. В то же время во многих странах мира, в том числе и России, уже давно функционируют специальные государственные программы, направленные на уменьшение эмиссии диоксинов в биосферу.

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ДИОКСИНОВ

Широкомасштабные исследования диоксинов стали возможными лишь после создания так называемых гибридных методов анализа, объединяющих высокоэффективное хроматографическое разделение смесей токсичных соединений с последующей идентификацией разделенных веществ высокочувствительными спектральными методами. Наибольшее распространение получила хромато-масс-спектрометрия, основанная на сочетании газовой хроматографии и масс-спектрометрии, позволяющая определять загрязняющие вещества в воздухе, воде, почве, растительности, промышленных и пищевых продуктах и биологических тканях человека на уровне 10^{-12} – 10^{-15} г и менее (Хроматография ..., 1986; Амирова, 1998; Другов, 2000; Лебедев, 2008).

Одной из центральных проблем хроматографии является идентификация разделенных соединений. Особенно большие трудности возникают при идентификации многокомпонентных смесей природного и промышленного происхождения, характеризующихся присутствием большого числа изомеров с близкими параметрами удерживания. К числу таких смесей относятся продукты, содержащие ПХДД, ПХДФ, полициклические ароматические углеводороды, буро- и каменноугольная смола и их фракции, выхлопные газы автомашин, табачный дым.

При отсутствии аналитических стандартов весьма эффективным методом идентификации (называемом иногда «бесстандартным») является использование корреляционных соотношений между параметрами удерживания и физико-химическими характеристиками анализируемых соединений (Kaliszan, 1986; Набивач, 1993). Среди таких характеристик наиболее информативными признаны индексы молекулярной связности (ИМС), предложенные Рандичем (Randic, 1975).

ИМС представляют собой численное описание всей информации, содержащейся в молекулярной структуре соединения. Их расчет основан на математической обработке параметров группировок атомов скелета молекулы, проводимой с учетом степени разветвления скелета, циклизации, двойных связей и наличия гетероатомов.

Существенным преимуществом ИМС по сравнению с многочисленными экспериментальными физико-химическими характеристиками (Набивач, 1993) является то, что они определяются непосредственно из химической формулы (структуры) вещества. В топологическом понимании (Химические ..., 1987; Набивач 1994)) структурную формулу органического соединения составляет граф (углеродный скелет без атомов водорода), вершины которого соответствуют атомам, а ребра – связям между атомами. При этом для углеводородов существует прямое соотношение между валентностью вершины δ_i и числом атомов водорода h_i , наличие которых подразумевается при вершине i .

$$\delta_i = 4 - h_i. \quad (1)$$

В соответствии с уравнением (1) для метиленовой группы $\delta = 2$, для метильной группы $\delta = 1$, для четвертичного атома углерода $\delta = 4$.

С целью расширения сферы применения ИМС для молекул, содержащих гетероатомы, введено понятие о валентной молекулярной связности (Kier, 1976; Набивач, 1994), которое включает числа валентных электронов, занимающих σ - и π -орбитали и орбитали неподеленных пар каждого атома, за исключением связей с водородом. Валентная величина δ^v равна

$$\delta_i^v = Z_i^v - h_i, \quad (2)$$

где Z_i^v – число электронов валентной оболочки, h_i – число атомов водорода, связанных с атомом i . В связи с этим валентная величина δ^v , введенная в ИМС, несет информацию, относящуюся как к объемным, так и к электронным характеристикам соединений.

В соответствии с уравнением (2) для кислорода диоксанового кольца в молекуле ПХДД $\delta^v = 6$, для хлора $\delta^v = 1$ (Sabljic, 1985).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Наиболее распространенным является индекс связности первого порядка, вычисляемый согласно следующему уравнению:

$${}^1\chi = \sum_{q=1}^K (\delta_i^v \delta_j^v)^{-1/2}, \quad (3)$$

где δ_i^v, δ_j^v – значения δ^v для двух атомов связи q ; i, j – атомы молекулы, формально связанные рассматриваемой связью; K – общее число связей в молекуле.

Кроме индекса первого порядка, могут быть рассчитаны индексы связности последующих, более высоких, порядков. Индекс связности второго порядка рассчитывается по формуле

$${}^2\chi = \sum_{q=1}^L (\delta_i^v \delta_j^v \delta_k^v)^{-1/2}, \quad (4)$$

где i, j, k – атомы молекулы, образующие две соседние связи; L – число двух соседних связей в молекуле.

Индексы связности третьего порядка делятся на два вида: линейный индекс (индекс цепи) и узловой индекс (индекс разветвления). Линейный индекс третьего порядка равен

$${}^3\chi_p = \sum_{q=1}^M (\delta_i^v \delta_j^v \delta_k^v \delta_l^v)^{-1/2}, \quad (5)$$

где i, j, k, l – атомы молекулы, образующие цепь (линию) из трех соседних связей; M – число таких цепочек из трех соседних связей в молекуле.

Узловой индекс третьего порядка рассчитывают по формуле

$${}^3\chi_c = \sum_{q=1}^N (\delta_i^v \delta_j^v \delta_k^v \delta_l^v)^{-1/2}, \quad (6)$$

где i, j, k, l – атомы трех соседних связей, образующие узел (структуру типа треноги); N – число таких структур в молекуле.

Аналогичным образом рассчитывают индексы связности четвертого и более высоких порядков, каждый из которых может быть представлен в виде линейного (цепного) и линейно-узлового индексов. Графическая иллюстрация расчета индексов связности различных порядков на примере 2-хлордифенилоксиана приведена на рис. 1.

Индекс связности первого порядка учитывает парные взаимодействия соседних атомов в молекуле. Существенным недостатком индекса ${}^1\chi$ является то, что он не различает *meta*- и *para*-изомеры ароматических соединений. Индексы связности высоких порядков, учитывающие не только ближайшие парные, но и отдаленные взаимодействия атомов в молекуле, обеспечивают более полное описание структурных особенностей изучаемых соединений.

Вторым структурным параметром, использованным для корреляции с хроматографическим удерживанием, явился ван-дер-ваальсов объем, способ расчета которого предложил Бонди (Bondi, 1964). Расчет основан на использовании длин связей, валентных углов, внутримолекулярных ван-дер-ваальсовых радиусов (т.е. контактных расстояний), а также форм, характерных для атомов в различных молекулярных конфигурациях. ван-дер-ваальсов объем определяли из структурной формулы путем суммирования вкладов групп (групповых инкрементов), образующих молекулу данного соединения.

Так, ван-дер-ваальсов объем 2-хлордифенилоксиана составляет:

$$V_w = V_w(-C_6H_4) + V_w(-C_6H_3) + V_w(0<>0) - \delta V_w(0<>0) + V_w(-Cl) = \\ = 43,32 + 40,80 + 6,4 - 1,7 + 12 = 100,82 \text{ мл/моль.}$$

Ранее показано, что сочетание ИМС различных порядков и V_w позволяет создать модели, отражающие хроматографическое удерживание органических соединений различных классов (Набивач, 1993, 1994, 2003).

В данной работе были использованы индексы удерживания 41 ПХДД, измеренные на капиллярной колонке длиной 60 м с неподвижной фазой DB-5 (метилсиликон с 5 % фенильных групп) при программировании температуры в интервале 170–340 °С со скоростью 2 °С/мин (Donnelly, 1987). Индексы связности первых пяти порядков для указанных ПХДД были рассчитаны с помощью специальной компьютерной программы РИСК (расчет индексов связности и корреляции) (Коротченко, 2002). Индексы удерживания, ван-дер-ваальсовы объемы и ИМС некоторых ПХДД приведены в табл. 1.

Рассчитанные значения V_w и ИМС применяли для построения структурных моделей ПХДД и определения их корреляционной связи с газохроматографическими индексами удерживания путем решения всех возможных линейно-регрессионных уравнений вида

$$I = \sum_{i=1}^n a_i x_i + b, \quad (7)$$

где x_i – независимые переменные (V_w и ИМС различных порядков); a_i, b – коэффициенты (Коротченко, 2002).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

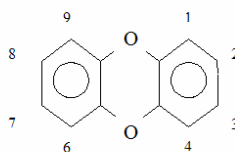
Результаты статистической обработки уравнения (7), которые характеризуются максимальными коэффициентами корреляции, приведены в табл. 2.

Таблица 1

**Индексы удерживания и рассчитанные ван-дер-ваальсовы объемы
и индексы связности отдельных ПХДД**

ПХДД	Индекс удерживания	V_w	Индекс связности						
			$^1\chi$	$^2\chi$	$^3\chi_p$	$^4\chi_p$	$^5\chi_p$	$^3\chi_c$	$^4\chi_{pc}$
2,8 -*)	1985	110,30	5,2926	4,1045	2,6383	1,7957	1,2937	0,5690	0,8362
2,3-	1993	110,30	5,2985	4,0341	2,8490	1,7785	1,2787	0,5244	1,0768
1,2,4-	2152	119,78	5,6438	4,3091	3,0981	2,0272	1,4148	0,594	1,2670
1,2,3,6-	2378	129,26	6,1379	4,8770	3,6658	2,2806	1,4808	0,7586	1,7269
1,2,3,7-	2382	129,26	6,1319	4,9250	3,5971	2,2317	1,4914	0,7888	1,6573
1,2,4,6-	2346	129,26	6,1379	4,8999	3,5214	2,3255	1,5924	0,7700	1,5911
1,2,4,9-	2346	129,26	6,1379	4,8999	3,5214	2,3252	1,5927	0,7700	1,5911
1,2,6,9-	2378	129,26	6,1319	4,8965	3,5626	2,1917	1,6244	0,7700	1,6135
1,3,6,9-	2315	129,26	6,1259	4,0708	3,3069	2,3472	1,6156	0,8117	1,3723
1,3,7,8-	2340	129,26	6,1259	4,9964	3,3769	2,2731	1,5046	0,8275	1,4724
1,3,7,9-	2304	129,26	6,1259	5,0223	3,1938	2,4645	1,4773	0,8419	1,2774
2,3,7,8-	2386	129,26	6,1259	4,9705	3,5599	2,0824	1,5239	0,8131	1,6674
1,2,3,7,8-	2587	138,74	6,5485	5,3581	4,0580	2,3751	1,6068	0,9108	2,0729
1,2,3,8,9-	2623	138,74	6,5545	5,3096	4,1306	2,4169	1,5890	0,8836	2,1191
1,2,4,6,8-	2501	138,74	6,5485	5,4068	3,7305	2,6107	1,6996	1,9367	1,7421
1,2,3,4,6,8-	2742	148,22	6,9712	5,7715	4,3759	2,8235	1,7735	1,0230	2,2876
1,2,3,4,7,8-	2781	148,22	6,9712	5,7456	4,5590	2,6321	1,7998	1,0086	2,4826
1,2,3,6,7,8-	2788	148,22	6,9712	5,7456	4,5560	6678	1,6904	1,0086	2,4784
1,2,3,4,6,7,9-	2949	157,70	7,3938	6,1560	4,9127	2,9704	1,9885	1,1178	2,7523
1,2,3,4,6,7,8,9-	3196	167,18	7,8165	6,5206	5,5581	3,1831	2,0623	1,2041	3,2978

* Расшифровка положений атомов хлора в молекуле:



Как видно из приведенных данных, в структурных моделях ПХДД индекс связности первого порядка имеет существенные преимущества по сравнению с другими ИМС и V_w . Однофакторное уравнение вида $I = f(^1\chi)$ характеризуется коэффициентом корреляции 0,991, в то время как уравнения с V_w и $^3\chi_p$ имеют уровень корреляции 0,990. Для аналогичных уравнений с другими ИМС коэффициент корреляции значительно ниже: 0,930–0,980.

Следующим по значимости вносимого вклада является линейный индекс 3-го порядка, сочетание которого с $^1\chi$ или V_w в двухфакторных моделях ПХДД позволяет достичь уровня корреляции 0,998.

Таблица 2

Результаты статистической обработки уравнения (7)

Вид уравнения	Коэффициенты уравнений								Стандартное отклонение, е. и.	Коэффициент корреляции	
	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅	a ₆	a ₇	b			
$I = f(Vw)$	21,1								-357,1	35,3	0,990
$I = f(^1\chi)$		473,8							-540,3	34,4	0,991
$I = f(^3\chi_p)$			415,3						900,3	36,5	0,990
$I = f(^1\chi, ^3\chi_p)$		248,7	204,0						118,6	14,5	0,998
$I = f(Vw, ^3\chi_p)$	10,9		207,0						222,5	14,5	0,998
$I = f(^1\chi, ^3\chi_p, ^3\chi_c)$		292,3	190,3		-92,9				43,1	13,3	0,999
$I = f(^1\chi, ^3\chi_p, ^3\chi_c)$		20,4	285,8			515,5			824,8	12,5	0,999
$I = f(Vw, ^1\chi, ^3\chi_p, ^3\chi_c)$	15,4	-365,4	302,9			596,8			1081,1	12,0	0,999
$I = f(Vw, ^1\chi, ^3\chi_p, ^3\chi_c, ^4\chi_p)$	18,9	-441,2	300,8	-21,6		632,3			1120,4	11,7	0,999
$I = f(Vw, ^1\chi, ^3\chi_p, ^3\chi_c, ^4\chi_p)$	24,6	693,2	683,3	754,5		-371,9			1017,2	11,4	0,999
$I = f(Vw, ^1\chi, ^3\chi_p, ^3\chi_c, ^4\chi_p)$	22,2	-543,4	667,9	-33,4		608,5	-395,2	701,9	11,0	0,999	
$I = f(Vw, ^1\chi, ^3\chi_p, ^3\chi_c, ^4\chi_p, ^4\chi_{pc}, ^5\chi_p)$	19,6	-403,2	574,6	-37,9	-49,3	510,0	-324,6	559,1	10,7	0,999	

Трехфакторные уравнения с $^1\chi$ и $^3\chi_p$ в сочетании с практически любым линейным или узловым ИМС дают возможность получить значение коэффициента корреляции 0,999. Дальнейшее увеличение числа независимых дескрипторов позволяет лишь снизить величину стандартного отклонения (с 12,5 до 11,0) и не оказывает влияния на уровень корреляции.

График зависимости рассчитанных индексов удерживания от их экспериментальных значений имеет линейный характер (рис. 2).

Практическую пригодность полученного уравнения проверяли следующим образом: исключали отдельные значения индексов удерживания из общего массива, затем определяли коэффициенты a_i и b новых уравнений, аналогичных приведенным в табл. 2 полиномам, и рассчитывали значения индексов удерживания этих исключенных ПХДД.

Сравнение рассчитанных и экспериментальных данных (табл. 3) свидетельствует о достаточно высокой надежности предложенных уравнений и их пригодности для предсказания значений индексов удерживания ПХДД: средняя величина отклонений рассчитанных величин от экспериментальных составляет 5 е.и., что не превышает 0,5 %.

Таким образом, полученное уравнение регрессии $I = f(Vw, ^1\chi, ^3\chi_p, ^3\chi_c, ^4\chi_p, ^4\chi_{pc})$ может быть использовано для предварительного вычисления индексов удерживания и последующей идентификации полихлорированных дибензодиоксинов в промышленных смесях и экоаналитическом контроле объектов окружающей среды.

Таблица 3

Сравнение экспериментальных индексов удерживания и рассчитанных согласно шестифакторному уравнению регрессии

Соединения	I _{эксп}	I _{расч}	Расхождение	
			Δ I, е.и.	%
1	2	3	4	5
2,8 – ДихлорДД*	1985	1985	0	0

1	2	3	4	5
2,3,7,8 - ТетрахлорДД	2386	2380	6	0,3
1,2,3,7 - ТетрахлорДД	2382	2387	-5	0,2
1,3,7,9 - ТетрахлорДД	2304	2300	3	0,1
1,2,4,9 - ТетрахлорДД	2346	2344	2	0,1
1,3,7,8 - ТетрахлорДД	2340	2342	-1	0,04
1,3,6,9 - ТетрахлорДД	2315	2314	1	0,04
1,2,4,6 - ТетрахлорДД	2346	2345	1	0,04
1,2,3,7,8 - ПентахлорДД	2587	2586	1	0,04
1,2,3,4,6,8 - ГексахлорДД	2742	2746	-4	0,1

* ДД – дибензодиоксин.

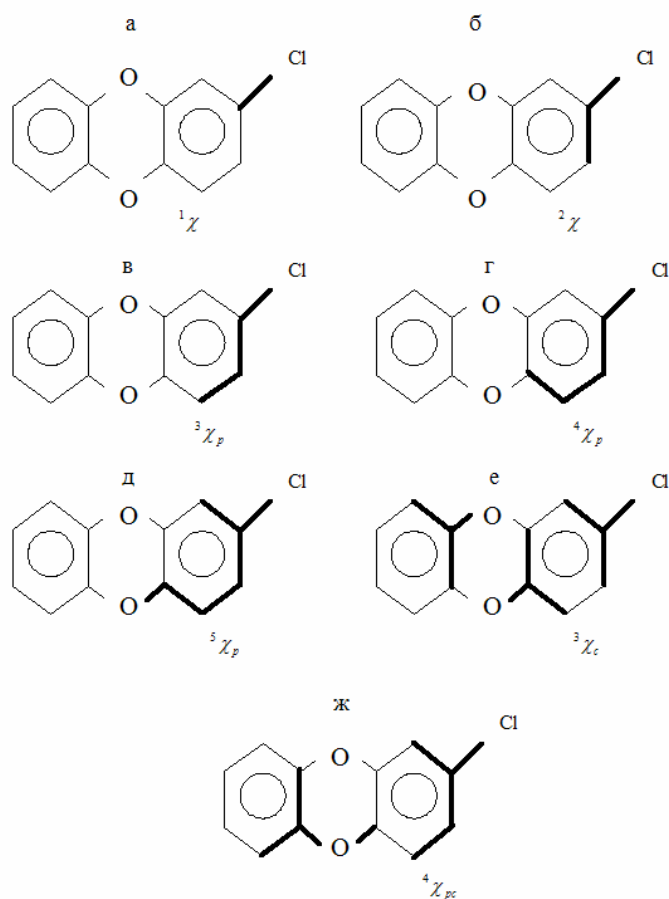


Рис. 1. Схема расчета индексов связности 2-хлордибензодиоксина:

а, б, в, г, д – линейные индексы 1–5 порядков;
 е – узловой индекс 3-го порядка;
 ж – линейно-узловой индекс 4-го порядка

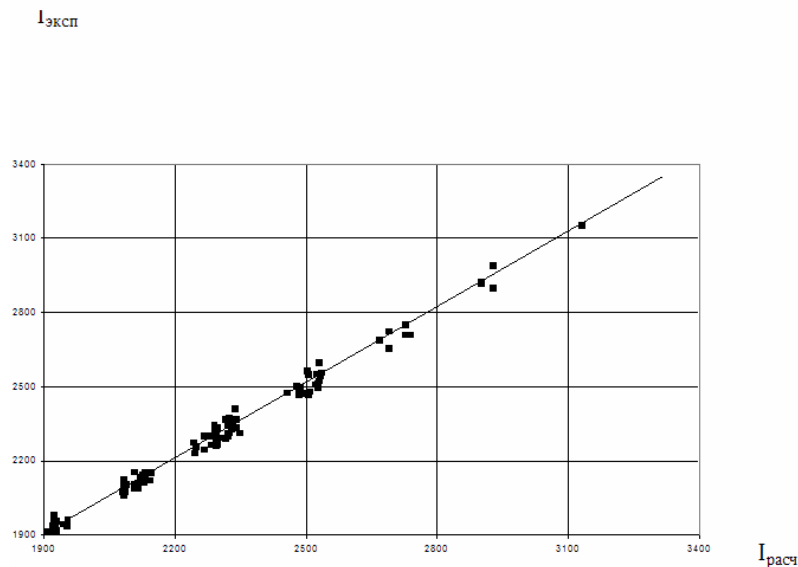


Рис. 2. Зависимость рассчитанных индексов удерживания ПХДД от их экспериментальных значений

ПУТИ СНИЖЕНИЯ ВЫБРОСОВ ДИОКСИНОВ

Мусоросжигательные заводы (МСЗ), воспринятые в начале 80-х годов как альтернатива мусорным свалкам, в настоящее время являются крупнейшим и опаснейшим источником загрязнения биосферы. При сжигании ТБО образуются высокотоксичные выбросы, содержащие более 400 химических соединений, среди которых наиболее опасными считаются диоксины и диоксиноподобные вещества. По большому счету, МСЗ представляют собой производства по «изготовлению» токсичных отходов из сравнительно безопасных материалов. К концу 80-х годов в мире функционировало около 4000 МСЗ, которые выбрасывали в окружающую среду более 200 тыс. т токсичных соединений ежегодно.

В основе технологического процесса всех мусоросжигателей лежат нормативы ЕС, согласно которым образующиеся дымовые газы, содержащие диоксины, должны находиться в горячей зоне с температурой не менее 850 °С в течение 2 сек (так называемое, «правило 2 сек») при концентрации кислорода не менее 6 % (Юфит, 2002). Предполагалось, что соблюдение «правила 2 сек» и высокая температура обеспечат полное сгорание диоксинов. В действительности это не достигается. Кроме того, особое свойство диоксинов – способность к новому синтезу в холодной зоне – не было учтено. В условиях МСЗ образование вторичных диоксинов может начинаться уже при температурах ниже 700 °С (температура начала их распада). Оптимальной температурой синтеза диоксинов является интервал 250–350 °С (Karasek, 1987; Юфит, 2002). Таким образом, по мере охлаждения дымовых газов на всем их пути от камеры сжигания к очистным сооружениям и дымовой трубе концентрация диоксинов снова возрастает (Karasek, 1983; Hay, 1986; Tanaka, 1989; Цанг, 1994). Так, при повышении температуры в горячем электростатическом фильтре (входящем в систему очистки газа) с 242 °С до 347 °С концентрация диоксинов увеличивается в 9,5 раза (Юфит, 2002). Сравнение данных, полученных для проб дымовых газов, отобранных из камеры сгорания и дымовой трубы, показали, что в результате охлаждения концентрация ПХБ в газах перед дымовой трубой возрастает в 2,5 раза, а ПХДД и ПХДФ – в 12–19 раз соответственно (Hay, 1986; Цанг, 1994).

Дальнейшие исследования показали, что механизм синтеза вторичных диоксинов носит каталитический характер (Eiceman, 1982; Dickson, 1987; Hagenmaier, 1987;

Stieglitz, 1987). Роль катализатора выполняют частицы летучей золы, включающей ионы щелочных и щелочноземельных, а также тяжелых металлов. Оседающие на золе различные формы активированного углерода вступают в поверхностные реакции с хлоридами металлов (в частности, с CuCl_2), в процессе которых образуются предшественники диоксинов (хлорированные фенолы и ароматические эфиры), легко превращающиеся затем в диоксины (Eiceman, 1982; Karasek, 1987; Stieglitz, 1988, 1989; Цанг, 1994). В результате концентрация диоксинов в отходящих газах может превышать нынешнюю норму ЕС ($0,1 \text{ нг/м}^3$ в пересчете на наиболее токсичный ТХДД) в 100 и более раз. МСЗ заняли лидирующее положение по выбросам диоксинов: их доля в странах ЕС, Америки и Японии достигла 60–80 %. Решение логично возникающей при этом задачи по минимизации выходов вторичных диоксинов определяется как термодинамикой, так и кинетикой процесса. Поскольку снижение температуры газов на несколько сотен градусов за доли секунды для «заморозки» положения термодинамического равновесия в реальных условиях МСЗ невозможно (Юфит, 2002), решение указанной задачи практически целиком перемещается в кинетическую область и потребует получения данных о константах скорости основных и промежуточных реакций, влиянии ингибиторов и лимитирующих стадий, а также четкого представления о механизме катализа (Гурвич, 1993; Цанг, 1994).

Анализы загрязнения диоксинами территорий в зонах влияния МСЗ, проведенные в 80–90-х годах в Европе, Северной Америки и Японии, продемонстрировали существенные превышения допустимых концентраций диоксинов в воздухе, почве и воде, в сельскохозяйственной продукции, в организмах рабочих заводов и населения, в том числе, у детей. В Японии, где МСЗ считаются одними из лучших, в окрестностях заводов были выявлены зоны с показателями смертности от рака, более чем в два раза превышающими средние показатели по региону. Статистически достоверная зависимость между повышенными уровнями диоксинов и заболеваемостью раком легких, гортани, печени, ишемической болезнью сердца установлена в США, Великобритании, Швеции, Италии, Франции, Нидерландах (Ревич, 2001). В крови жителей, проживающих в зоне МСЗ на расстоянии до 24–30 км, концентрация диоксинов в 2–10 раз превышает средний показатель остального населения. Полученные данные и введение более жестких нормативов по выбросам диоксинов привели к повсеместному закрытию МСЗ, их переоборудованию и сворачиванию планов нового строительства. Так, в Японии из 2000 МСЗ были остановлены 900, в Великобритании из 780 заводов к 1999 году осталось 110, в Канаде из 267 МСЗ закрыт 191, что позволило снизить выбросы диоксинов на 94 %. В Германии вместо запланированных 120 МСЗ были построены только 25, часть из которых закрылась. Во Франции закрыты 20 МСЗ, а для 40 установлен испытательный срок. В Нидерландах из 12 МСЗ (наиболее близких киевскому МСЗ «Энергия» по параметрам работы и выбросам) были закрыты 4, а остальные – реконструированы, на что было затрачено свыше миллиарда евро. В результате выбросы диоксинов уменьшились на 99 %. Аналогичные меры предприняты в ряде других стран. Число работающих заводов заметно снизилось – около 2200. Доля сжигаемых ТБО постоянно падает и в настоящее время составляет, %: Испания – 6, США и Великобритания – по 7, Канада – 9, Италия – 18, Бельгия и Германия – по 30, Нидерланды и Франция – по 40. По-прежнему высоким этот показатель остается для Швеции, Дании, Швейцарии и Японии – 55–80 % (Юфит, 2002).

Новые МСЗ отличаются от прежних более совершенной системой очистки отходящих газов: 11 ступеней очистки вместо 2–4 прежних. В число наиболее эффективных методов входят угольные фильтры и низкотемпературная каталитическая очистка от оксидов азота и диоксинов. Катализатор германской фирмы BASF на основе оксидов Ti, W и V позволяет снизить содержание диоксинов в газах ниже $0,1 \text{ нг/м}^3$ (Chem. Eng., 1993). Высокой эффективностью обладают также катализатор мешочного типа (Uoya, 1992) и катализатор на основе оксидов ванадия и циркония (Промышленный ..., 2005).

Строительство современных МСЗ обходится примерно вдвое дороже и превышает 400 млн долларов. Из них 50 % затрат приходится на систему очистки отходя-

щих газов. Так, намечаемое строительство нового МСЗ в Киеве обойдется в 2,12 млрд грн.

Закрытие и реконструкция МСЗ привели к существенному уменьшению выбросов диоксинов и других токсичных веществ в атмосферу. Вместе с тем проблема выбросов МСЗ не исчезла полностью, а лишь переместилась в иную плоскость, так как теперь большее количество диоксинов поступает в биосферу вместе с летучей золой. Подтверждением являются результаты анализа проб, отобранных на 8 МСЗ в Испании: годовое количество диоксинов в отходящих газах равно 1–1,2 г, летучей золе – 46,6–111,6 г, шлаках – 2–19 г. Это связано с тем, что современные фильтры могут улавливать из отходящих газов лишь 10–30 % твердых частиц размером менее 2,5 микрон и не способны задерживать частицы размером менее 0,1 микрона. Летучая зола и шлак содержат диоксины и примеси тяжелых металлов (*Pb, Hg, Cd, Ni, Cr, Mn, Mo*), которые способны проникать в легкие и вызывать различные заболевания. Контролировать количество диоксинов в золе и шлаках очень трудно и дорого.

Следует добавить, что экономические показатели МСЗ выглядят не лучшим образом. Стоимость сжигания 1 т мусора в 235 раз дороже вывоза на свалку, при этом в результате сжигания 3–4 т мусора образуется 1 т токсичных шлаков и золы, содержащих диоксины, а стоимость захоронения опасных отходов почти на порядок выше, чем обычного мусора. Широко рекламируемое достоинство МСЗ, связанное с получением электроэнергии, на практике оказывается весьма призрачным. Во-первых, стоимость этой энергии в 2–3 раза дороже энергии, производимой ТЭС, а во-вторых, не менее 80 % произведенной энергии используется на собственные нужды МСЗ. В связи с этим мусоросжигание рассматривается сейчас как пройденный этап утилизации ТБО. Появляющиеся предложения и попытки уменьшить выбросы диоксинов за счет повышения температуры процесса сжигания до 1500–2000 °С в промышленных печах различной конструкции (в частности, в цементных печах) аргументированы на неудачу (Дмитриев, 1988; Крайнов, 1999, 2002). Еще в 1987 году было установлено, что выбросы 15 токсических веществ (в том числе диоксинов) не уменьшаются при повышении температуры от 700 до 1500 °С, при изменении времени пребывания газов в печи с 2 сек до 6 сек и увеличении концентрации кислорода до 15 % (Trenholm, 1987). В странах ЕС и США за последние 10 лет не введен в строй ни один новый МСЗ, хотя западные фирмы планируют построить около 200 МСЗ, но в основном в Южной Азии и Восточной Европе (т.е. в России и Украине).

По-прежнему значительной остается доля ТБО, которая вывозится на полигоны и городские свалки. В Великобритании, США, Италии, России, Украине этот метод является основным, а в странах ЕС складируется в среднем до 60 % отходов. Ситуация усугубляется постоянным ростом количества отходов, которое к 2025 году увеличится вдвое. В процессе анаэробного брожения на свалках образуется метан, способный, в зависимости от условий его выделения, воспламениться или взрываться. Анализы показали, что, кроме метана, образующийся газ брожения содержит хлороорганические соединения, в том числе ПХДД и ПХДФ с концентрацией 10–15 мг/м³ (Angrick, 1987). Кроме того, диоксины могут попадать в подземные и поверхностные воды (Астафьева, 2006; Schumacher, 1987). Первое крупномасштабное диоксиновое загрязнение произошло в 1991 году, когда в р. Уфа попал фильтрат из уфимской городской свалки, где было законсервировано более 40 кг диоксинов. Как следствие, содержание диоксинов в крови, жировой ткани и грудном молоке многих жителей Уфы и Стерлитамака увеличилось в 4–10 раз по сравнению с допустимым уровнем (Амирова, 1998).

Мировой объем диоксинов, поступивших в окружающую среду, достиг нескольких сотен тонн. Ежегодная эмиссия диоксинов из известных источников превышает 3 т, а их суммарный объем – в 4 раза больше. Это громадное количество для столь сильных ядов, достаточное, чтобы индуцировать глобальные нарушения функций живого вещества планеты, так как ни одно хлороорганическое соединение не входит в жизненные биохимические циклы теплокровных животных и человека. Диоксины представляют реальную и очень серьезную опасность для самого существования человека как вида. Так, одна из самых авторитетных международных организа-

ций в области охраны окружающей среды – Международная объединенная комиссия, созданная Канадой и США, пришла к глубоко обоснованному выводу, что использование хлора и его соединений необходимо полностью исключить из промышленных процессов. Поэтому все промышленно развитые страны выделяют громадные средства на исключение из практики технологий, поставляющих диоксины в биосферу даже в количествах десятков граммов в год.

Альтернативой свалкам и МСЗ является переработка отходов, принципы которой соответствуют любой экологической стратегии и основаны, прежде всего, на ресурсо- и энергосбережении. В рамках этого направления к приоритетным этапам относятся: сокращение количества отходов, раздельный сбор, вторичное использование, переработка отходов. В развитых странах в настоящее время перерабатывается 15–50 % объема отходов, хотя эти уровни даже в странах ЕС сильно варьируют. Так, в Нидерландах перерабатывается 46 % ТБО, а в Великобритании – только 8 %. Переработка отходов создает больше рабочих мест на тонну отходов по сравнению с любой другой деятельностью, а система экономического стимулирования мусороперерабатывающих отраслей должна серьезно повлиять на внедрение этих схем.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Амирова З. К.** Ситуация с диоксинами в Республике Башкортостан / З. К. Амирова, Э. А. Круглов. – Уфа: Реактив, 1998. – 116 с.
- Астафьева Л. С.** Экологическая химия: Учебник для студ. средних профессиональных учебных заведений. – М.: Изд. центр «Академия», 2006. – 224 с.
- Винг Цанг.** Распад и образование диоксина при горении отходов // Хим. физика. – 1994. – Т. 13, № 2. – С. 17-33.
- Гидрохимические** показатели состояния окружающей среды: Справочные материалы / Под ред. Т. В. Гусевой. – М.: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2007. – 192 с.
- Гурвич Л. В.** Термодинамическое моделирование образования 2,3,7,8-тетрахлордибензо-п-диоксина в процессе горения / Л. В. Гурвич, О. В. Дорофеева, В. С. Иорш // Журн. физ. химии. – 1993. – Т. 67, № 10. – С. 2030-2032.
- Дмитриев В. И.** Методы обезвреживания хлорорганических отходов // ЖВХО.– 1988.– Т. 33, № 5. – С. 586-588.
- Другов Ю. С.** Экологическая аналитическая химия. – СПб.: Изд-во ООО «Анатолія», 2000. – 432 с.
- Коломиец А. Ф.** Полихлорполициклические ксенобиотики // Успехи химии. – 1991. – Т. 60, № 3. – С. 536-544.
- Коротченко А. В.** Компьютерная программа расчета индексов связности для хроматографической идентификации ароматических соединений / А. В. Коротченко, О. А. Пугачева, М. В. Герасименко, В. М. Набивач // Кокс и химия. – 2002. – № 8. – С. 26-30.
- Крайнов И. П.** Ликвидация непригодных пестицидов / И. П. Крайнов, И. А. Боровой, В. М. Скоробогатов и др. // Экологические технологии и ресурсосбережение. – 1999. – № 2. – С. 47-54.
- Крайнов И. П.** Диоксины: Обзор / И. П. Крайнов, В. М. Скоробогатов // Экологические технологии и ресурсосбережение. – 2002. – № 3. – С. 55-61.
- Кунцевич А. Д.** Дибензо-п-диоксины. Методы синтеза, химические свойства и оценка опасности / А. Д. Кунцевич, В. Ф. Головкин, В. Р. Рембовский // Успехи химии. – 1996. – Т. 65, №1. – С. 29-42.
- Лебедев А. Т.** Современное состояние и перспективы масс-спектрометрии // Материалы Всерос. симп. «Хроматография и хромато-масс-спектрометрия». – М., 2008. – С. 32.
- Набивач В. М.** Использование корреляционных уравнений для предсказания величин удерживания в газожидкостной хроматографии / В. М. Набивач, В. П. Дмитриков // Успехи химии. – 1993. – Т. 62, № 1. – С. 27-38.
- Набивач В. М.** Топологические модели и хроматографическое удерживание ароматических и гетероциклических соединений. Ч. 1 // Кокс и химия. – 1994. – № 8. – С.16-22; Ч. 2 // Кокс и химия. – 1994. – № 9. – С.17-24.
- Набивач В. М.** Исследование корреляционных соотношений между индексами молекулярной связности и хроматографическим удерживанием // Журн. хроматографічного т-ва (Київ). – 2003. – Т. 3, № 1. – С. 5-16.
- Промышленный** гетерогенный катализ // И. М. Демиденко, Н. А. Янковский, М. В. Бурмистр, Б. И. Мельников, А. Я. Лобойко. – Горловка-Днепропетровск: Изд-во «Стирол». – УГХТУ, 2005. – 432 с.

- Ревич Б. А.** Загрязнение окружающей среды и здоровье населения.– М.:Изд-во МНЭПУ, 2001. – 264 с.
- Федоров Л. А.** Диоксины: химико-аналитические аспекты проблемы / Л. А. Федоров, Б. Ф. Мясоедов // *Успехи химии*. – 1990. – Т. 59, № 11. – С. 1818-1866.
- Халилов Р. Р.** Определение полихлорированных дибензо-N-диоксинов, дибензофуранов и бифенилов в биологических объектах методом хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения / Р. Р. Халилов, Е. А. Ложкина, Н. Р. Халикова и др. // *Материалы Всерос. симпозиума «Хроматография и хромато-масс-спектрометрия»*. – М., 2008. – С. 93.
- Хроматография:** Практическое приложение метода: В 2 т. Пер. с англ. / Под ред. Э. Хефтмана. – М.: Мир, 1986. – 422 с.
- Худoley В. В.** Токсикология диоксинов. – М.: Джеймс, 2000. – 40 с.
- Экологическая химия:** Пер. с нем. / Под ред. Ф. Корте. – М., 1997. – 396 с.
- Юфит С. С.** Яды вокруг нас. – М.: Классик Стиль, 2002. – 368 с.
- Angrick M.** Gaszusammensetzung Emissionen und Reinigungstechniken bei ausgewählten Anlagen zur Deponiegasnutzung // *Mull. und Abfall*. – 1987. – В.19, № 4. – С. 142-150.
- Bondi A.** Van der Waals Volumes and Radii // *J. Phys. Chem.* – 1964. – V. 68, № 3.– P. 441-451.
- Chem. Eng. (USA).** – 1993. – V. 100, № 1. – P. 19.
- Gambaro F., Manodori L., Zangrando R.** Atmospheric PCB concentrations at Terra Nova Bay, Antarctica // *Environ. Sci. and Technol.* – 2005. – V. 39, № 24. – P. 9406-9411.
- Gonnard M. F., Karasek F. M., Finet C.** Control of the emission of dioxins in the emission of fly-ash from incinerators of urban waste // *Wastes Manag.* – 1987. – V. 77, № 6. – P.362-368.
- Hagenmaier H., Brunner H., Haag R., Kraft M.** Die Bedeutung katalytischer Effekte bei der Bildung und Zerstörung von polychlorierten Dibenzodioxinen und polychlorierten Dibenzofuranen // *VDI – Ber.* – 1987. – № 634. – S. 557-584.
- Hay D. J., Finkelstein A., Klicius R.** The national incinerator testing and evaluation program two-stage incinerator combustion tests // *Chemosphere.* – 1986. – V. 15, №9-12. – P.1201-1212.
- Dickson L. C., Karasek F. W.** Mechanism of formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins produced on municipal incinerator flyash from reactions of chlorinated phenols // *J. Chromatography.* – 1987. – V.389, № 1. – P. 127-137.
- Donnelly J. R., Munslow W. D., Mitchum R. K., Sovocool G. W.** The chemistry and mass spectrometry of dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans // *J. Chromatography.* – 1987. – V.392. – P. 51-63.
- Eiceman G. A., Rghei H. O.** Chlorination reactions of 1,2,3,4-tetrachlorodibenzo-p-dioxin on fly ash with HCl in air // *Chemosphere.* – 1982. – V. 11, № 9. – P. 833-839.
- Kaliszan R.** Quantitative Relationship between Molecular Structure and Chromatographic Retention // *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* – 1986. – V.16, № 4. – P.323-383.
- Karasek F. W., Viau A. C.** Gas chromatographic-mass spectrometric analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and organic compounds in high-temperature fly ash from municipal waste incineration // *J. Chromatography.* – 1983. – V. 265, № 1. – P. 79-88.
- Karasek F. W., Dickson L. C.** Model studies of polychlorinated dibenzo-p-dioxin formation during municipal refuse incineration // *Science.* – 1987. – V. 237, № 4816. – P. 754-756.
- Kier L. B., Hall L. H.** Molecular Connectivity in Chemistry and Drug Research. – N.Y.: Acad. Press. – 1976. – 256 p.
- Kier L. B., Hall L. H.** Molecular Connectivity VII: Specific Treatment of Heteroatoms // *J. Pharm. Sci.* – 1976. – V. 65, № 12. – P.1807-1809.
- Patterson D. G., Holler J. S., Smith S. J., Liddle J. A., Sampson E. J., Needham L. L.** Human adipose data for 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in certain U.S. samples // *Chemosphere.* – 1986. – V. 15, № 9-12. – P. 2055-2060.
- Randic M.** On characterization of molecular branching // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1975. – V. 97, № 23. – P. 6609-6615.
- Sabljić A.** Calculation of Retention Indices by Molecular Topology // *J. Chromatography.* – 1985. – V. 319, № 1. – P. 1 – 8.
- Schumacher E.** Untersuchungsergebnisse von PCDD/PCDF – Messungen auf Deponien // *VDI – Ber.* – 1987. – № 634. – S. 219-233.
- Sinkkonen S.** Polychlorinated dibenzothiophenes: new environmental hazard from combustions and chlorinations // 2nd Finn.-Russ. Semin. and Ecol. Organoelem. Compounds, Jyväskylä, June 9-11, 1992 / *Res. Rept. Dep. Chem.Univ. Dep. Chem.Univ. Yavaskyla*, 1992. – № 41. – S. 10-11.
- Stieglitz L., Vogg H.** On formation conditions of PCDD / PCDF in fly ash municipal waste incinerators // *Chemosphere.* – 1987. – V.16, № 8-9. – P. 1917-1922.

Stieglitz L., Vogg H. Bildung und Abbau von Polychlordibenzodioxinen und -furanen in Flugaschen der Mullverbrennung // GfU. – 1988. – B.32, № 2. – S. 4-11.

Stieglitz L., Zwick G., Beck J., Roth W., Vogg H. On the de-novo synthesis of PCDD/PCDF on fly ash of municipal waste incinerators // J.Chromatography. – 1989. – V.18, № 1-6. – P. 1219-1226.

Tanaka M., Watanabe I., Hiraoka M., Takizawa Y., Masuda Y., Takeshita R Formation and decomposition of dioxins and related compounds in fluidized bed incinerators // Chemosphere. – 1989. – V. 18, № 1-6. – P.321-328.

Trenholm A., Thurnau R. Proceedings of the Thirteen Annual Research Symposium. Cincinnati, OH: US EPA Hazardous Waste Engineering Research Laboratory, EPA/600/9-87/015, July 1987.

Uoya K., Takei A., Ose K. Technology on flue gas treatment of fine harmful compounds from municipal incinerators // Mitsubishi Heavy Ind. Techn. Rev. – 1992. – V. 29, № 2. – P.131-136.

Надійшла до редколегії 14.08.08