

О. М. Стаднічук¹, М. О. Платонов¹, І. М. Мартинюк¹, Л. Р. Журахівська²

¹Академія сухопутних військ ім. гетьмана Петра Сагайдачного, науково-дослідна лабораторія аналізу та прогнозування надзвичайних ситуацій,

²Національний університет “Львівська політехніка”, кафедра технології біологічно активних сполук, фармації та біотехнології

ЕКОЛОГІЧНИЙ ВПЛИВ ПОЛІДЕГАЗУЮЧОЇ РЕЦЕПТУРИ “РД-1” НА ҐРУНТОВІ ТА ВОДНІ ЕКОСИСТЕМИ

© Стаднічук О. М., Платонов М. О., Мартинюк І. М., Журахівська Л. Р., 2015

Токсичність полідегазуючого розчину “РД-1” оцінювали на насінні крес-салату (*Lepidium sativum* L.) на ґрунтах та природних водах. Визначили енергію проростання та фітотоксичний ефект. Нижню межу впливу досліджували в різний період перебування забруднювача у ґрунті. Енергія проростання насіння для всіх проб була в межах 40–80 % залежно від концентрації забруднювача. Було досліджено сорбційну міграцію дегазуючого розчину “РД-1” у різних типах ґрунтів. Розроблено методику переробки протермінованих розчинів з можливістю одержання чистого вихідного розчинника.

Ключові слова: токсичність, ґрунт, крес-салат, фітотоксичний ефект, енергія проростання, полідегазуюча рецептура.

The evaluation of the toxicity of Multi decontaminating solution “RD-1” was performed on the seeds of watercress (*Lepidium sativum* L.) in soils and natural waters. Energy of growing and phytotoxic effects was identified. Research of the lower limit of exposure at different period of stay of the pollutant in the soil was conducted. The sorptive migration of the decontaminating solution “RD-1” in different types of soils was investigated. The technique of processing of the stale solutions with the possibility of obtaining to a pure solvent was developed.

Key words: the toxicity, soil, watercress, phytotoxic effect, energy of growing, multi decontaminating compounds.

Постановка проблеми, її зв’язок з науковими завданнями. Техногенне навантаження на природні об’єкти значно погіршує його екологічні функції, які забезпечують життєвий простір для живих організмів і людини.

Наявність хімічної зброї є джерелом потенційної небезпеки для здоров’я людей і довкілля, передусім у тих країнах, де вона зберігається. Ймовірним фактором ризику є те, що значна частина хімічних боєприпасів вичерпала гарантійний строк експлуатації, а місця їхнього зосередження не відповідають сучасним вимогам безпеки і мають бути реконструйовані з тим, щоб поліпшити надійність охорони та безаварійний стан зберігання зброї. Сьогодні Збройні Сили України мають на озброєнні різноманітну бронетанкову техніку, яка є надійним мобільним засобом захисту від зброї масового ураження та здатна виконувати бойові задачі в умовах застосування ядерної, хімічної та біологічної зброї. Штатні рецептури спеціальної обробки, які стоять на озброєнні вже більш п’ятдесяти років, в сучасних умовах не відповідають вимогам швидкості та повноти процесу, чинять значний корозійний вплив на конструктивні матеріали (сталь, лакофарбові матеріали, гуму, пластмаси) та є токсичними та вогненебезпечними [1].

Аналіз попередніх досліджень і публікацій. В Україні сховища з величезними запасами боєприпасів і сильнодіючих отруйних речовин розташовані поблизу багатьох великих населених пунктів і промислових об’єктів (рис.1). В окремих випадках важко навіть точно визначити їх

обсяги. На жаль, проблема утилізації цих запасів, що є для української сторони надзвичайно важливою, трудомісткою і фінансово обтяжливою, багатьма розглядалася на Заході (принаймні до останнього часу) як внутрішня проблема України, яку вона має вирішувати переважно власними силами [1].

Вплив токсичних концентрацій дегазуючих систем та продуктів їх деструкції (розпаду) на природні об'єкти практично не досліджено, незважаючи на те, що такі дані необхідні для встановлення критеріїв оцінювання їх впливу і розроблення екологічних методів очищення довкілля. Спроби оцінити екологічний стан деяких військових об'єктів були [2], але не було враховано впливу отруйних речовин, що зберігаються на складах.

Досліджено [3], що для дегазації отруйних речовин (іприту, зарину тощо) можна використовувати пероксидні сполуки (гідроген пероксид, пероксикислоти), які порівняно зі штатними (кальцій гіпохлоридом, дихлоретаном, хлораминами та лугами) є більш безпечними. Встановлено [4, 5], що для вилучення продуктів деструкції люїзіту та іприту із забруднених територій можна використовувати рослини та мікроорганізми з метою біоремедіації (відновлення) таких ґрунтів.

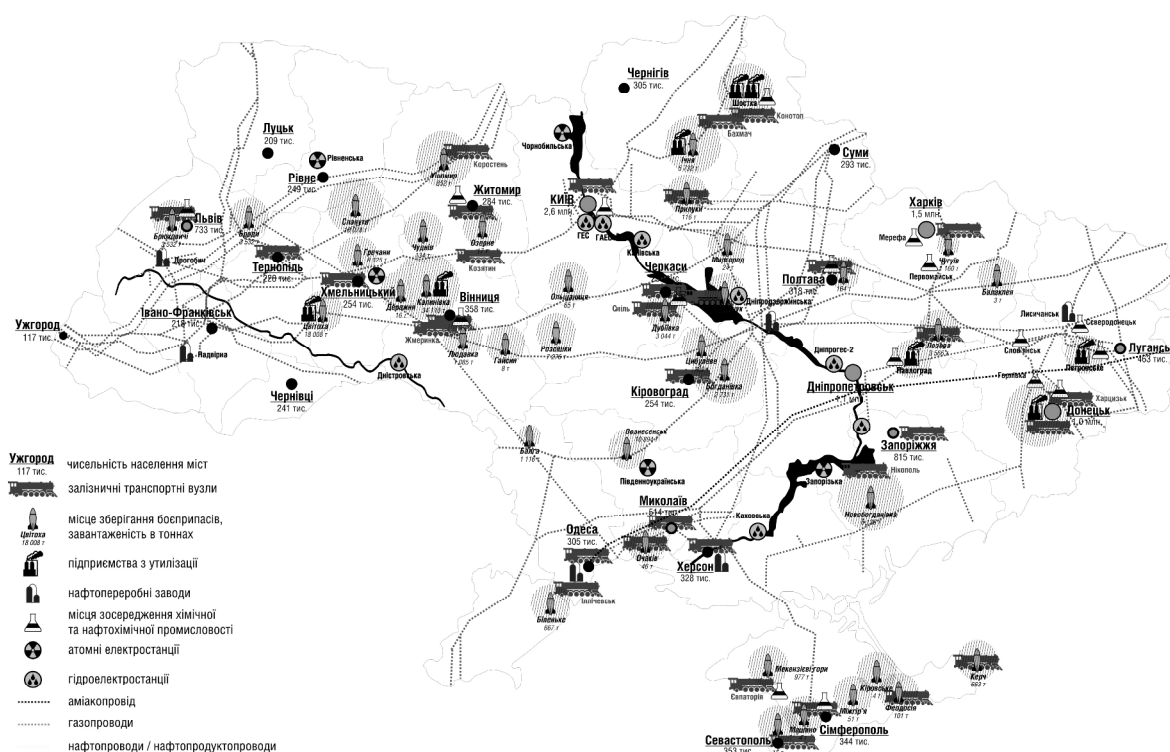


Рис. 1. Карта "Крупні сховища боєприпасів в Україні"

(Джерело: Агентство з питань технічного обслуговування та забезпечення НАТО (NATO Maintenance and Supply Agency, NAMSА), станом на червень 2003р. [1])

Основна частина. Одними із таких небезпечних речовин є розчини, які використовують для дегазації та дезактивації типу "РД-1", "РД-2". Для багатьох з них закінчився або доходить кінця придатний термін зберігання, а тому проблема їх утилізації є доволі актуальною. Крім того, залишається проблема відновлення забруднених територій розчинами для дегазації та дезактивації (якщо обробка проводилась не в спеціальних приміщеннях або ж умови їх зберігання були не відповідними).

Актуальність проблеми утилізації протермінованих полідегазуючих розчинів на основі органічних розчинників зумовлена не лише відносно коротким терміном зберігання (3 роки), а й об'ємною тарою, у якій вони зберігаються (ємності по 200 літрів), що вимагає великих площ на складах.

Метою дослідження було дати біотоксикологічну оцінку забруднення розчином “РД-1” природних об’єктів, визначити кінетику вертикальної міграції на різних типах ґрунтів та запропонувати шляхи їх перероблення чи утилізації.

Експериментальна частина. Об’єктом дослідження був розчин “РД-1”, основною органічною складовою якого є дихлоретан, а також дихлорамідхлорбензолсульфокислоти як окисник. За своєю природою це блідо-жовта рідина з різким стійким запахом, доволі агресивна: здатна взаємодіяти з деякими полімерними матеріалами, при тривалому зберіганні металеві бочки кородують і, відповідно, втрачають свої дегазуючі властивості. Забруднення полідегазуючим розчином “РД-1” створює несприятливі для росту рослин умови [6]. Під впливом компонентів розчинника у ґрунті змінюється окисно-відновна рівновага, порушуються водний режим і газообмін. Леткі ароматичні вуглеводні є токсичними для рослин і мікроорганізмів. Тривала присутність розчинника у ґрунті та водному середовищі спричиняє зниження мікробної біомаси, зменшення кількості мікроорганізмів у популяції, пригнічує процеси мінералізації органічних речовин і, як наслідок, створює умови, не сприятливі для росту рослин.

Одним із методів встановлення токсичності досліджуваного середовища є біотестування, що враховує вплив антагоністичних і синергічних взаємодій забруднювачів, сумісної біологічної активності та фізико-хімічних факторів на біоту. У біотестуванні основним критерієм оцінювання забруднення є не концентрація поллютанта, а відповідь живого організму на його дію (фітотоксичність). Крім того, ці методи, які ґрунтуються на вивченні характеру зворотної реакції тест-організмів, характеризуються простотою і доступністю досліджень, оперативністю, повторюваністю й достовірністю отриманих результатів, економічністю. Оперативну інформацію про фітотоксичність забрудненого ґрунту можна отримати, використовуючи тест-об’єкти (насіння і проростки рослин) і різноманітні тест-функції (динаміка проростання насіння, відсоток схожості, довжина головного і бічних коренів, висота пагона тощо) [7].

Біотестування ґрунтів та вод досліджуваних територій проводили за методикою А. Горової [8]: в чашку Петрі вносили 10 г ґрунту або 10 мл води, забруднювали розчином “РД-1” у концентраціях об’ємної частки 0,05 % – 2,0 %, зволожували 10 мл води і поміщали насіння тест-об’єктів. Контролем був ґрунт без забруднювача та дистильована (кип’ячена водопровідна) вода. Закриті чашки ставили в термостат на проростання при температурі 20°C на чотири доби. Після цього визначали кількість пророслого насіння, вимірювали довжину коренів і висоту пагонів. Фітотоксичний ефект визначали у відсотках як співвідношення різниці величини інгібування показників до контрольних показників:

$$\Phi E = \frac{M_o - M_x}{M_o} \cdot 100\% ,$$

де ΦE – фітотоксичний ефект; M_o – морфометричні характеристики рослин у контрольних зразках; M_x – морфометричні характеристики рослин у досліджуваних зразках.

Для визначення кореляційних зв’язків між досліджуваними параметрами тест-культур і фізико-хімічними властивостями ґрунтів (природних об’єктів) застосовували загальноприйняті методи математичного аналізу. Рівень токсичності в межах 0 – 20 % є слабким, від 20,1 % до 40 % – середнім, від 40,1 % до 60 % – вищим за середній, в межах 60,1 – 80 % – високим і від 80,1 до 100 % – дуже високим. Нижню межу впливу забруднювача визначають, як правило, за середнім рівнем токсичності.

Негативна дія органічних розчинників на ґрунтово-рослинний покрив, атмосферне повітря, поверхневі та підземні води, екологічні системи й здоров’я людей відзначається на всіх етапах використання цих речовин. Причому ґрунти більш схильні до забруднення і не захищені від нього.

Відомо, що забруднення ґрунтів органічними розчинниками зазвичай відбувається у верхніх горизонтах, і рухаються вони вертикально за дії сили тяжіння. Вертикальна міграція забруднюючих вуглеводнів залежить від трьох основних чинників: властивостей забруднювача (щільність, в’язкість), умов середовища (температура, вологість) і властивостей ґрунту. Визначальними є вологість, щільність і гранулометричний склад [9].

Кінетику вертикальної міграції розчинника у поверхневому шарі ґрунту вивчали за такою методикою: у скляну трубку засипали сухий ґрунт заввишки 20 см, а на його поверхню одноразово вливали розчинник завтовшки шару понад 5 см. Секундоміром фіксували час проникнення розчину в кожний наступний сантиметр шару ґрунту. Лабораторні дослідження проводили в трьох повторюваностях у повітряно-сухих зразках ґрунтів, просіяних крізь сито діаметром отворів 2 мм, вологість яких доводили до 60 % від повної польової вологоємності.

Результати та обговорення. Для оцінювання токсичності полідегазуючого розчину “РД-1” пророщували насіння крес-салату (*Lepidium sativum* L.) на ґрунтах та в природних водах і визначали довжину кореня (L), середньоквадратичне відхилення (s, стандартне відхилення) кожної проби, що є індикатором зміни відповідної величини та розраховували фітотоксичний ефект. Результати подано в таблиці.

Результати визначення фітотоксичного ефекту зміни морфологічних показників на тест-об’єкті крес-салату (*Lepidium sativum*)

Концентрація забруднювача, %	Час 0		Час 4 міс		Час 6 міс	
	L ± s, см±мм	ФЕ, %	L ± s, см±мм	ФЕ, %	L ± s, см±мм	ФЕ, %
Ґрунт						
контроль	26,2±1,768	-	10,5±0,557		7,7±1,980	
0,05	21,5±0,894	17,9	7,9±0,936	24,0	3,9±0,478	49,3
0,1	18,9±1,254	27,9	7,0±2,310	33,0	3,6±0,512	53,2
0,2	17,1±0,584	34,7	6,4±0,875	39,0	2,0±0,125	74,0
0,4	16,2±1,586	38,1	4,9±0,248	53,3	1,5±0,158	80,5
0,8	9,5±1,542	63,7	2,7±0,384	74,2	0±0	100
1,6	7,5±0,967	71,4	0±0	100	0±0	100
2,0	4,5±1,865	82,8	0±0	100	0±0	100
Вода						
контроль	15,7±1,524	-	14,3±0,984	-	12,2±0,475	-
0,05	13,8±1,098	12,2	11,4±2,001	20,3	7,5±0,248	38,5
0,1	12,6±0,567	19,7	9,8±1,562	31,5	4,2±1,924	65,6
0,2	10,5±1,235	33,1	8,7±1,205	39,1	3,1±0,508	74,6
0,4	9,4±1,486	40,1	6,2±0,692	56,6	2,0±0,341	83,6
0,8	7,9±0,125	49,7	3,4±0,237	76,2	0±0	100
1,6	5,1±0,513	67,5	1,8±0,812	87,4	0±0	100
2,0	2,6±0,254	83,4	0±0	100	0±0	100

Як видно з таблиці, з часом зберігання полідегазуючої суміші “РД-1” токсичність збільшується: на початку нижня межа становила 0,4 % для відповідних природних об’єктів, через 4 місяці: 0,2 % і через 6 місяців – 0,05 %. Необхідно зазначити, що ці межі можуть коливатись залежно від типу і складу ґрунту та природних вод. Оскільки норма витрат досліджуваного розчину “РД-1” становить 0,5–0,6 л/м², то очевидним є значний вплив на довкілля.

Було встановлено, що чим довше зберігається дегазуючий розчин, тим токсичний вплив на біоту є більшим (рис. 2).

Органічні розчинники важко розкладаються у зв’язку з їх хімічною природою і високою стійкістю до дії факторів довкілля. Ґрунти, забруднені органічними розчинниками, набувають гідрофобних властивостей, унаслідок чого порушуються їх структура, газообмін, водний режим, змінюються основні фізико-хімічні та біолого-екологічні параметри, різко знижується кількісний і якісний склад ґрунтової біоти, значно зменшується їхня біопродуктивність. Відтак нами було досліджено сорбційну міграцію дегазуючого розчину “РД-1” у різних типах ґрунтів. Встановлено, що міграція залежить від типу ґрунту та вологості. У Львівській області найбільш типові і поширені є сірі лісові та дерново-глинисто-піщані ґрунти, які характеризуються потужним гумусним

горизонтом до 25 см, супіщаним гранулометричним складом, низьким ступенем насиченості на основі, невисоким вмістом гумусу в верхньому горизонті (від 1,3 – 2,7 %), слабкокислою реакцією ґрунтового середовища (рН 5,0–6,1) [10]. На основі отриманих даних побудовано графічні залежності глибини проникнення досліджуваного розчину в поверхневий шар різних типів ґрунтів від часу. Лінії Тренда з максимальною апроксимацією характеризують криві ґрунтів (рис 3).

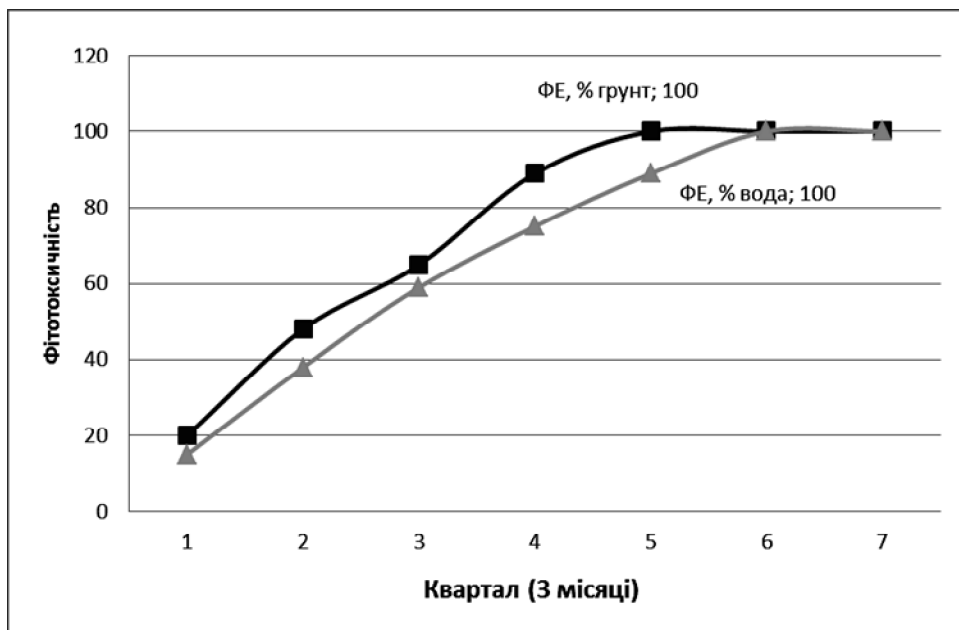


Рис. 2. Залежність фітотоксичності полідегазуючого розчину "РД-1" від часу зберігання ($C_{\text{забруднювача}} = 0,05 \%$)

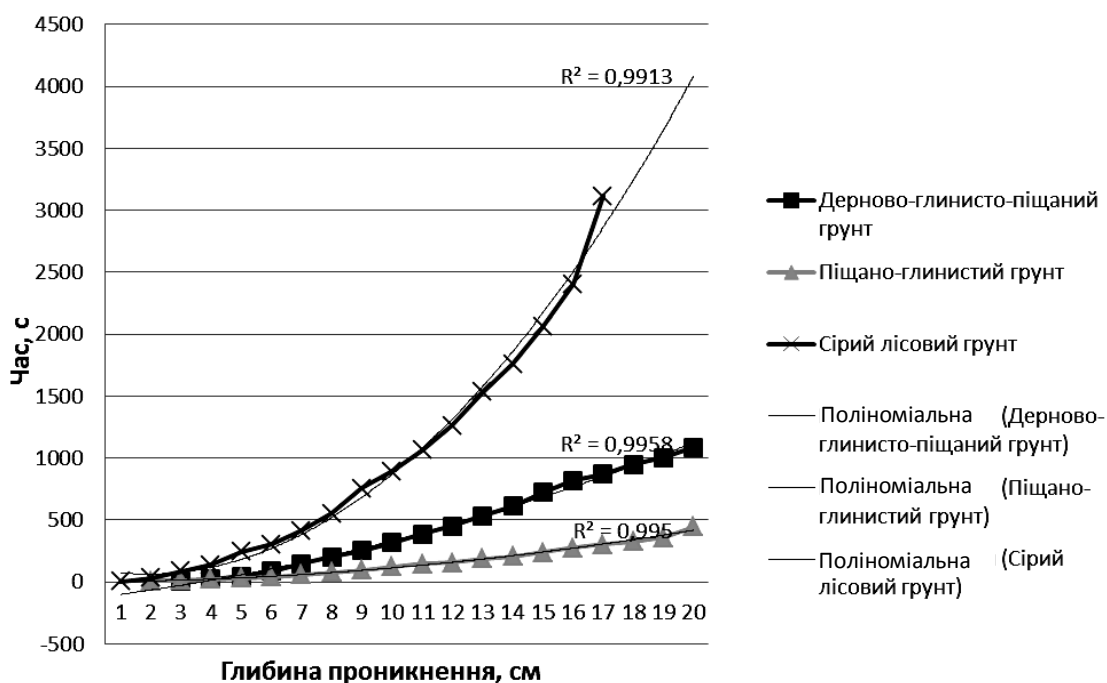


Рис. 3. Залежність глибини проникнення досліджуваного розчину в поверхневий шар різних типів ґрунтів від часу

За результатами досліджень визначено максимальний час вертикальної міграції полідегазуючої суміші крізь товщу досліджуваних типів ґрунтів. Встановлений час міграції органічного розчинника для кожного типу ґрунту зменшуватиметься залежно від підвищення вологості ґрунту. Вертикальне просування полідегазуючого розчину “РД-1” вздовж ґрунтового профілю створює хроматографічний ефект, який призводить до диференціації складу розчину і склеювання ґрунтової маси. У результаті закупорки капілярів ґрунту порушується аерація та окиснювально-відновлювальний потенціал, створюються анаеробні умови.

Кінетику вертикальної міграції полідегазуючої суміші можна трактувати як показник сорбційної здатності ґрунту: чим повільніше відбувається цей процес, тим більша сорбційна здатність ґрунту до нього. У досліджуваних ґрунтах кінетика міграції збільшується в ряді: піщано-глинистий (7,4 хв) – дерново-глинисто-піщаний (18,1 хв) – сірий лісовий (51,9 хв).

Наступним етапом досліджень було розроблення зручного методу переробки зазначеного розчину, термін зберігання якого вийшов.

У процесі лабораторних досліджень було встановлено, що проводити пряму розгонку полідегазуючої суміші неможливо через високу вибухонебезпечність. Тому, провівши досліди в різних умовах, було визначено кілька можливих способів.

Кращим з них виявився спосіб перегонки з попередньою обробкою вихідних компонентів. Так, попередньо до полідегазуючої рецептури додавали 10–15 об’ємних відсотків води, перемішували протягом 15 хвилин, після чого починали нагрівання і безпосередню відгонку. Оскільки дихлорамідхлорбензолсульфофосфат розкладається із займанням за тривалого нагрівання при температурі, значно нижчій за його температуру спалаху, весь процес проводять при температурі, нижчій за 95 °С, під водним шаром, що не дає йому зайнятись.

У результаті вдається отримати чистий органічний розчинник і незначну кількість кубового залишку, який іде на нейтралізацію і подальшу утилізацію.

Висновки. Встановлено, що полідегазуюча суміш “РД-1” проявляє “миттєву” токсичність вже у концентрації від 0,8 % (за об’ємом), тоді як під час спецобробки техніки в умовах виконання бойового завдання чи під час навчання це число багатократно перевищується.

Було показано, що з часом зберігання токсичність полідегазуючої суміші “РД-1” збільшується.

У досліджуваних ґрунтах, що переважають у Львівській області, кінетика міграції збільшується в ряді: піщано-глинистий – дерново-глинисто-піщаний – сірий лісовий.

Розроблена методика переробки протермінованих розчинів з можливістю одержання чистого вихідного розчинника, який становить 98 % (за масою), що дає змогу утилізувати рецептуру або відновити її робочі характеристики внесенням розрахункової кількості дихлораміду-хлорбензолсульфофосфату.

1. *Запаси боєприпасів, стрілецької зброї і легких озброєнь в Україні: ризики та виклики. (Аналітична доповідь Центру Разумкова) // Національна безпека і оборона. – №2 (62). – 2005. – С. 2–30.* 2. *Стаднічук О., Платонов М., Михалина Г., Козак С., Одосій Л., Кропивницька Л., Грищук Г. Екологічна оцінка військових об’єктів на прикордонних територіях Львівської області/ О. Стаднічук, М. Платонов, Г. Михалина, С. Козак, Л. Одосій, Л. Кропивницька, Г. Грищук // Acta Carpathica. – № 3. – 2014 – С. 79–84.* 3. *Проблеми знищення хімічної зброї та біологічних засобів. Органічні пероксикарбонові кислоти та їх застосування для знешкодження бойових токсичних хімічних речовин та хвороботворних мікробів / М. Є. Блажівський, А. І. Баталов, В. В. Дяченко // Вестник національного технічного університету “ХПИ”: сб. науч. тр.: темат. вып. / Харьковский политехнический ин-т, нац. техн. ун-т. Вып. 13: Химия, химическая технология и экология. – Х.: НТУ“ХПИ”, 2006. – С.3–10.* 4. *Lyubun Ye. V., Kryuchkova Ye. V., Ermakova I. T., Makarov O. E., Starovoitov I. I., Shcherbakov A. A Use of rhizospheric microorganisms to detoxify sulfur- and chlorine-containing xenobiotics // Abstr. Intern. Symp. “Biochemical Interactions of Microorganisms and Plants with Tech-nogenic Environmental Pollutants”, July 28-30, 2003, Saratov, Russia. – P. 24–25.* 5. *Ермакова И. Т., Старовойтов И. И., Любунь Е. В., Щербаков А. А., Макаров О. Е., Воронин А. М.*

Микробиологическая деградация органических компонентов реакционных масс иприта // Тез докл. на Семинаре-презентации инновационных науч.-техн. проектов "Биотехнология ~ 2003", 24–25 ноября, 2003, Пушино, Россия. – С. 105–106. 6. Шляпкин Я., Платонов М. Влияние полидегазирующих рецептур на дождевую воду / Я. Шляпкин, М. Платонов // Современное состояние и перспективы развития био- и агроценозов в условиях постоянного техногенного загрязнения: материалы III Международной научно-практической конференции молодых ученых и студентов / Редактор-упорядник В. Филь. – Дрогобыч: Издательский отдел Дрогобычского государственного педагогического университета имени Ивана Франка, 2014. – С. 113–116. 7. Стадничук О. М. Биоиндикационная оценка токсичности природных вод в зоне влияния военной деятельности // Сборник научных работ Подольского государственного аграрно-технического университета – Кам'янець-Подільський: Подільський державний аграрно-технічний університет, 2013. – С. 148–151. 8. Обстеження та районування територій за ступенем впливу антропогенних чинників на стан об'єктів довкілля з використанням цитогенетичних методів: методичні рекомендації / А. І. Горова, С. А. Риженко, Т. В. Скворцова та ін.; відповід. ред.: А. М. Пономаренко, С. А. Омельчук / видання офіційне/. – К.: 2007. – 36 с. 9. Гринчишин Н., Бабвджанов О., Лагуш Н. Вертикальна міграція дизельного палива в ґрунтах різного типу // Агровісник №17 (1) – 2013. – С.83–89. 10. Снітинський В. В., Якобенчук В. Ф. Ґрунтознавство з основами агрохімії та геоботаніки. – Львів: Аверс, 2006. – 312 с.